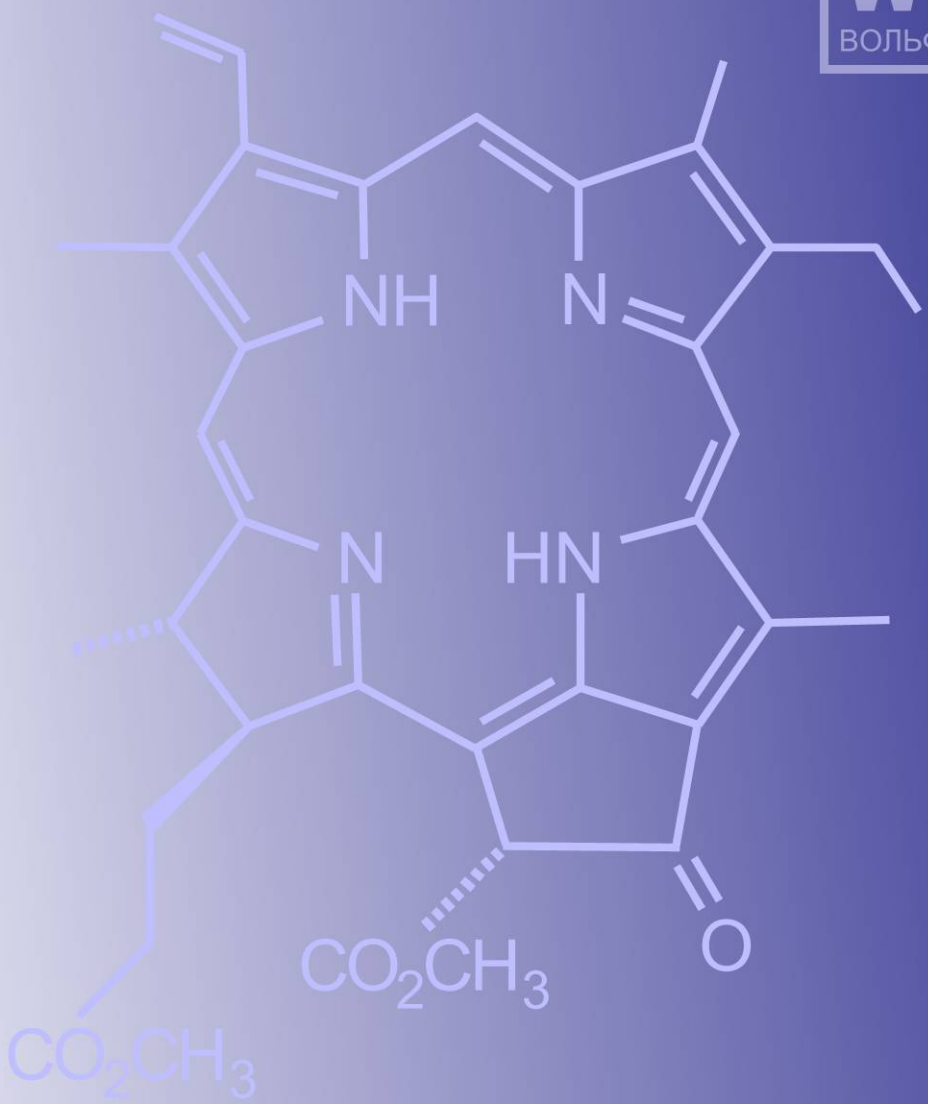
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ

2004 - 2005

5 B БОР	6 C УГЛЕРОД	7 N АЗОТ	8 O КИСЛОРОД
13 Al АЛЮМИНИЙ	14 Si КРЕМНИЙ	15 P ФОСФОР	16 S СЕРА
	Ti 22 ТИТАН	V 23 ВАНАДИЙ	Cr 24 ХРОМ
	32 Ge ГЕРМАНИЙ	33 As МЫШЬЯК	34 Se СЕЛЕН
		Nb 41 НИОБИЙ	Mo 42 МОЛИБДЕН
		51 Sb СУРЬМА	52 Te ТЕЛЛУР
			W 74 ВОЛЬФРАМ



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ

2004 – 2005

Сыктывкар 2006

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН – Сыктывкар, 2006. 126 с.

Представлены материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2004-2005 г.г. Сборник включает справочную информацию.

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Редакционная коллегия:

член-корр. РАН, доктор хим. наук А.В.Кучин – главный редактор
кандидат геол.-мин. наук В.Э.Грасс – ответственный и технический редактор
кандидат хим. наук И.В.Клочкова – ответственный секретарь
кандидат хим. наук С.А.Рубцова – научный редактор
кандидат хим. наук Б.Н.Дудкин – научный редактор
кандидат хим. наук И.Ю.Чукичева – научный редактор
кандидат хим. наук Л.Л.Фролова – научный редактор

ISBN 5-89606-258-3

© Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 2006
© Дизайн обложки В.Э.Грасс, 2006

Колонка редактора

Главный редактор,
директор Института химии,
член-корреспондент РАН
А.В.КУЧИН

Уважаемые коллеги! Дорогие друзья!

С радостью представляем Вам научно-информационный ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Необходимость подобного издания назрела уже давно. Жизнь института изобилует яркими, важными не только для нас, событиями. Традиционные ежегодные конкурсы выявляют лучшие научно-исследовательские работы, которые впоследствии получают признание на представительных всероссийских и международных форумах и выставках, инновационные разработки активно внедряются в производство, а успехи сотрудников заслуженно отмечаются престижными наградами. В организуемых институтом конференциях участвуют известнейшие российские ученые, развиваются творческие контакты с коллективами многих академических учреждений и вузов страны. Обо всем этом мы и хотим рассказать в нашем ежегоднике, первый выпуск которого сейчас перед Вами. Этот выпуск приходится на десятилетний юбилей института. Именно поэтому его открывает большой исторический экскурс. Опираясь на архивные материалы и личные воспоминания ветеранов и сотрудников института, мы попытались еще раз, может быть, по-новому, взглянуть на важнейшие этапы нашего пути.

Содержание

К Юбилею института ... 5
- Химия древесины ... 12
- Химия производных целлюлозы и лигнина ... 14
- Физикохимия лигнина ... 15
- Лесохимия ... 16
- Химия сероорганических соединений ... 19
- Химия и технология минерального сырья и нефти ... 20
- Химия и физика твердого тела ... 21
- Керамическое материаловедение ... 23
- Коллоидно-химическое материаловедение ... 26
- Физико-химические методы исследований ... 27
- Техническое обеспечение исследований ... 28
- Кадровый потенциал. Интеграция высшего образования и фундаментальной науки ... 33
- Совещания и конференции ... 34

Структура института ... 41
Итоги года ... 44
- Важнейшие достижения Института химии за 2004 год ... 44
- Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (разработки), выполненные в 2004 году и готовые к практическому применению ... 46
- Важнейшие достижения Института химии за 2005 год ... 47
- Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (разработки), выполненные в 2005 году и готовые к практическому применению ... 48

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания ... 49
Диссертации, ученые звания ... 50
Проекты, программы, гранты ... 55
Публикации ... 70
Инновации ... 76
- Сведения о патентно-лицензионной деятельности ... 76
- Рекламная и выставочная деятельность ... 79
- Коммерческая реализация разработок ... 79

Научно-организационная деятельность ... 80
Научные сообщения ... 82
- Синтез новых терпеноидов – потенциальных лекарственных препаратов с противоопухолевой активностью ... 82
- Синтез муллита методом двухфазного алюмосиликатного золя, полученного из различных прекурсоров ... 87
- Окисление тиолов и дисульфидов диоксидом хлора. ... 92
- Новый способ получения сульфонилхлоридов ... 92
- Применение метода pK-спектроскопии для изучения кислотно-основных свойств поверхности каолинита ... 97
- Волокна, полученные из гибридного нанокомпозита ... 100
- Некоторые трансформации *орто*-изоборнилфенола ... 102
- Синтез слоистого силиката магния по золь-гель способу ... 107

События ... 112
Экспедиции ... 116
Юбиляры
- Людмила Павловна Карманова ... 117
- Лариса Леонидовна Фролова ... 118
- Юрий Сергеевич Матвеев ... 119

17:30 ... 120
Контакты ... 125

К Юбилею института

CURICULUM VITAE

Воин света сидит со своими товарищами вокруг костра.
Они рассказывают об одержанных ими победах
и радушно принимают приближающихся к костру чужестранцев,
ибо каждый из них гордится своей жизнью и участием в Праведном Бою.
Воин с воодушевлением говорит о своем пути,
повествует о том, как принимал он тот или иной вызов, как отвечал на него,
какое решение созрело в нем в ту или иную трудную минуту.
И когда он рассказывает об этом,
слова его проникнуты романтизмом и дышат страстью.
Иногда позволяет он себе чуточку преувеличения.
Он помнит, что и предки его время от времени допускали такое.
Потому и он не видит в этом большого греха.
Но он никогда не спутает гордость с тщеславием
и никогда сам не поверит собственному вымыслу.

Пауло Коэльо
«Книга воина света»

Становление академической науки в Республике Коми неразрывно связано с развитием научно-исследовательских работ в области химии и химических технологий. В постановлении СНК Коми АССР №325 от 25 апреля 1943 г. «О развитии местной промышленности и жилищно-коммунального хозяйства Коми АССР в 1943 г.» Базе АН СССР по изучению Севера было поручено организовать технологическую лабораторию, которой предлагалось выявить и изучить местные сырьевые ресурсы с целью их промышленного освоения, разработать технологии новых видов изделий из местного сырья, организовать производство химических анализов и испытаний.

Из интервью академика РАН М.П.Рощевского газете «Поиск».

Во время Великой Отечественной войны сюда перебросили научные силы из Апатит и Архангельска. Располагались ученые в нынешнем здании Президиума Коми НЦ – бывшей школе. И это был поистине звездный десант. Тогда здесь работали будущие члены академии Курсановы – физиолог растений Андрей Львович и его двоюродный брат Дмитрий Николаевич, лауреат Сталинской премии химик М.А.Грехнев, создатель первого в стране производства камфоры, долгое время единственного лекарства «от сердца». Несколько позже освобожденный из лагеря в Норильске тут оказался выдающийся наш биохимик будущий академик Александр Александрович Баев, оставивший заметный след в создании в Сыктывкаре приборной базы и пополнении библиотеки иностранной литературой. Кого-то я, наверняка, не назвал, но, думаю, тогдашнему потенциалу Сыктывкара мог бы позавидовать крупный научный центр.

В 1944 г. произошла реэвакуация, возвращение людей «по домам», однако здешний обком партии дважды заявил Президиуму АН СССР свой протест – развитие края уже не мыслилось без фундаментальной науки. В итоге, некоторых сотрудников оставили. А в 1949 г. на основе «военной» базы был создан Коми филиал Академии наук. Причем, в отличие от среднеуральской ветви академии (УФАНа), традиционно состоявшей из отдельных институтов, здесь изначально сложилась система цельной организации с единым хозяйством, инфраструктурой, что облегчало решение многих вопросов.

Сергей Никитич Вахлаков, заведующий Отделом химии с 1960 г. по 1962 г.

Юрий Александрович Попов, заведующий Отделом химии в 1964 г.

Вениамин Дмитриевич Давыдов, заведующий Отделом химии с 1966 г. по 1973 г.

Одной из первых в составе Базы АН СССР в Коми АССР была создана лаборатория химии древесины (заведующий: канд. хим наук М.А.Грехнев), основным направлением работ которой являлось развитие скипидарно-подсочного сырьевого хозяйства Коми АССР, расширение подсочного промысла. В 1946 г. в связи с отъездом из Коми АССР М.А.Грехнева тематика исследований лаборатории была передана во вновь организованный лесохозяйственный сектор.

Двенадцать лет спустя, в Постановлении Президиума Академии наук СССР № 393 от 27 июня 1958 г. была отмечена необходимость организации в составе Коми филиала АН СССР специального Отдела химии «для решения вопроса рациональной и комплексной переработки топливного и минерального сырья». С этой целью неоднократно приглашались специалисты (С.Н.Вахлаков, Ю.А.Попов и др.), но реально Отдел химии был образован лишь в 1966 году, первым его заведующим стал В.Д.Давыдов.

Основная задача Отдела химии состояла в проведении химических исследований по направлениям:
- химия и технология переработки древесины с утилизацией отходов целлюлозно-бумажной промышленности (в первую очередь, лигнина – многотоннажного отхода ЦБП и гидролизной промышленности);
- химия и технология переработки минерального сырья (в первую очередь, ярегского лейкоксена – уникального титансодержащего сырья);
- химия и технология нефти и горючих сланцев и др.

Работами по исследованию лейкоксена руководил В.М.Попов, который в 1974 году сменил В.Д.Давыдова на должности заведующего Отделом. С 1978 по 1980 гг. Отделом химии заведовал В.Я.Овченков, а с 1981 года – В.Н.Сюткин, с чьим именем связаны работы отдела в области исследования физико-химических свойств азотсодержащих производных целлюлозы.

Тематика научно-исследовательских работ, проводимых Отделом химии, была существенно расширена в 1985 году в связи с организацией лаборатории химии и физики твердого тела, в задачи которой входило создание новых видов керамических и композиционных материалов на основе неметаллических рудных формаций.

В 1990 году заведующим Отделом химии был назначен А.В.Кучин, а в число наиболее активно развивающихся направлений прочно вошли лесохимия и органический синтез.

В ноябре 1993 года Президиум Коми научного центра УрО РАН обсудил на своем заседании возможность организации института на базе Отдела химии. В том же году предложение было поддержано на выездном заседании Президиума Уральского отделения РАН в Сыктывкаре. В декабре 1995 г. в соответствии с Постановлением Президиума РАН №258 от 19.12.1995 г. Отдел химии был преобразован в Институт химии Коми НЦ УрО РАН.

Владимир Михайлович Попов, заведующий Отделом химии с 1974 г. по 1978 г.

Валентин Яковлевич Овченков, заведующий Отделом химии с 1978 г. по 1980 г.

Валентин Николаевич Сюткин, заведующий Отделом химии с 1981 г. по 1990 г.

Александр Васильевич Кучин, заведующий Отделом химии с 1990 г, с 1995 г. – директор Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Из воспоминаний Г.Я.Осиповой

В лице Александра Васильевича мы обрели умного, прошедшего прекрасную школу органического синтеза у Генриха Толстикова, культурного руководителя, не позволяющего себе ни реформаторского давления, ни давления при выборе темы исследований; человека всегда с заинтересованным взглядом и, наконец, очень симпатичного мужчину, похожего обликом на Николая II. Пока не было полностью построено здание Института химии, он не имел своего кабинета, ютился в комнате с О.А.Коник и Т.И.Кожемякиной (апартаменты в Институте геологии). Во время переселения из Института геологии, неся в руках с большой осторожностью легкое химическое оборудование, молодые сотрудницы спросили меня: «Ну и как Вам новый зав?». А я ответила, что на мой взгляд он «обаяшечка». И далее, в уме протянув в параллель пройденные мною академические аспирантские года в школе академика АН СССР А.Н.Фрумкина и привычку А.В.Кучина работать почти до полуночи, а иногда и за полночь (школа Г.А.Толстикова), должна сказать, что это, конечно же, вызывало не только уважение, но и соответствующую оценку созданной им самим научной школы по лесохимии, переработке возобновляемого растительного сырья и получению физиологически активных веществ…

В настоящее время в Институте химии Коми НЦ УрО РАН действуют семь научно-исследовательских лабораторий.

Лаборатория лесохимии

Заведующий д.х.н., чл.-корр. РАН Кучин Александр Васильевич

Исследование состава, структуры и свойств природных органических соединений. Научные основы переработки и использования растительного сырья и его компонентов как источников химических продуктов. Органический синтез на базе экстрактивных веществ и продуктов деструкции древесины. Изучение физиологических свойств низкомолекулярных компонентов. Получение сорбентов, комплексов и органических соединений металлов.

Лаборатория сероорганических соединений

Заведующая к.х.н. Рубцова Светлана Альбертовна

Разработка методов синтеза и окисления сера- и кислород-содержащих органических соединений. Синтез хиральных сульфоксидов с различными группами – лигандов для энантиоселективных реагентов и катализаторов. Получение биологически активных веществ.

Лаборатория химии древесины

Заведующий д.х.н. Дёмин Валерий Анатольевич

Физико-химические основы процессов окисления и окислительной деструкции растительных полимеров – компонентов древесины. Бесхлорные экологически чистые процессы отбелки сульфатной целлюлозы. Структурно-химическая модификация целлюлозы в микрокристаллическую целлюлозу и ее производные. Флокулянты и коагулянты в бумажном производстве и очистке воды.

Лаборатория физикохимии лигнина

Заведующий д.х.н. Карманов Анатолий Петрович

Исследование закономерностей биосинтеза и структурной организации лигнина с использованием аппарата нелинейной динамики и синергетики. Хемотаксономические исследования топологической структуры макромолекул природных лигнинов. Получение лигноцеллюлозных продуктов и материалов широкого спектра применения.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Заведующий к.х.н. Дудкин Борис Николаевич

Научные основы получения ультрадисперсных порошков, неорганических волокон, композиционных материалов сложного оксидного состава с субмикрокристаллической структурой по золь-гель способу.

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий к.х.н. Рябков Юрий Иванович

Разработка физико-химических принципов создания перспективных материалов на основе минерального (титанового, алюмосиликатного, алюминиевого, марганцевого и др.) сырья и оксидно-карбидных систем, создание новых конструкционных и композиционных керамических материалов.

Лаборатория физико-химических методов исследований

Заведующая Ипатова Елена Устиновна

Разработка новых физико-химических и аналитических методов исследований и методов контроля состояния объектов окружающей среды.

ФОТО

Сотрудники Отдела химии (1976 г.).
Первый ряд: Е.Сопова, Т.Воликова, Г.Зинченко, О.Коник,
второй ряд: С.Голосова, И.Разманова, Г.Богомолова, Т.Кожемякина,
третий ряд: Я.Трефц.

7 ноября 1978 года.
Слева направо: В.Каликов, А.Карманов, В.Старков,
Т.Воликова, Г.Попова, О.Коник, Г.Уляшова.

АРХИВ

С.Рубцова (1981 г.)

Сотрудники Отдела химии (1981 г):
Т.Коровина, Т.Кожемякина, Г.Попова, Л.Карманова

Аспирантка Г. Осипова, В.Е.Казаринов и В.Н.Андреев (1971 г.)

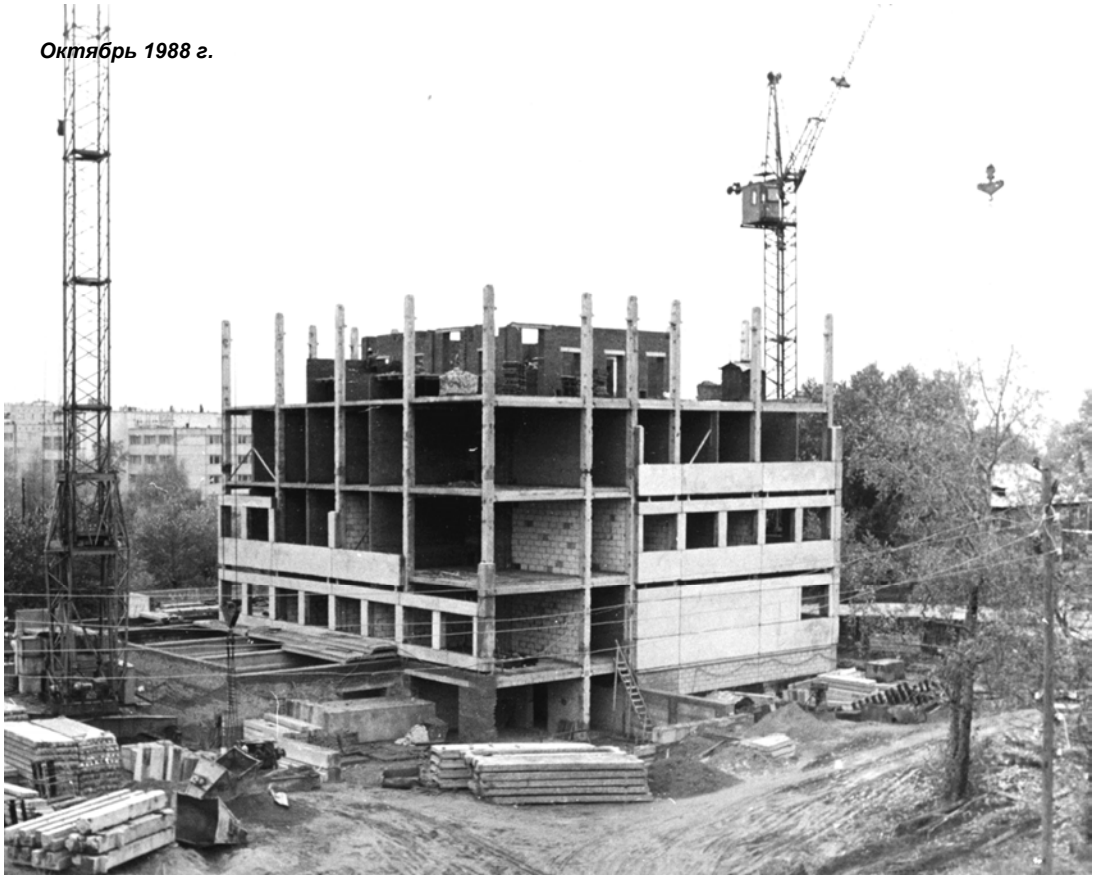
Л.Кочева и Т.Коровина (1980 г.)

Май 1987 г.

Сентябрь 1987 г.

Февраль 1988 г.

Октябрь 1988 г.



Ноябрь 1989 г.

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Химии древесины были посвящены первые исследования Отдела химии. Многие ведущие сотрудники Института химии, ныне работающие в других лабораториях и институтах (и ветераны труда), приобрели опыт практической научной работы и выполнили диссертационные работы в лаборатории химии древесины: В.Д.Давыдов, Г.Я.Осипова, В.А.Дёмин, В.А.Лодыгин, А.П.Карманов, Б.Ф.Куковицкий, Л.С.Кочева, В.М.Попов, Я.Х.Трефц. Научные исследования по химии древесины с 1966 по 1997 г. проводились под руководством канд. хим. наук В.Д.Давыдова, которым внесен крупный вклад в дело становления и развития химии древесины в Коми филиале АН СССР и Коми НЦ УрО РАН.

Из воспоминаний Г.Я.Осиповой.

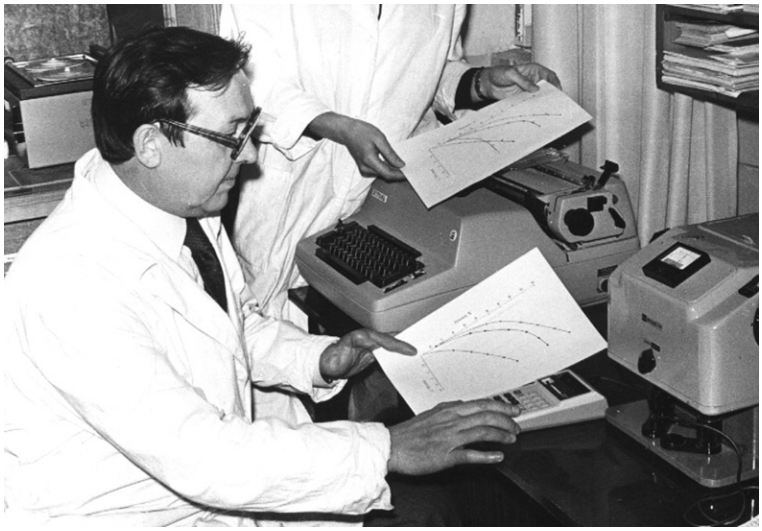
Вениамин Дмитриевич Давыдов, окончив Ивановский химико-технологический институт, поработал некоторое время на производстве, затем в органах МВД Коми АССР и поступил в аспирантуру Коми ФАН СССР. Руководство филиала прикомандировало его в престижный академический институт органической химии, в котором тогда шли исследования по биохимии, по белкам, по элементоорганическим соединениям.

Возвратившись в Сыктывкар после аспирантских лет с большим научным «багажом», В.Д. Давыдов вновь был принят в Коми филиал. Ему была предоставлена возможность завершить работу над кандидатской диссертацией, чем он и занимался, когда в октябре 1966 года я приехала домой в Сыктывкар после окончания кафедры коллоидной химии химического факультета Ленинградского государственного университета…

Я нашла Вениамина Дмитриевича в комнате, арендуемой в КГПИ, сидевшим за столом у окна и правящим свою напечатанную диссертацию, где машинистка на каждой странице печатала вместо слова «водород» – «водопровод» (!). В комнате был еще один стол и один стул, на который я села, и Вениамин Дмитриевич протянул мне монографию Никитина «Химия древесины» в зеленом переплете....

Не могу не написать об особой манере В.Д.Давыдова выбирать и ставить темы плановых исследований, темы кандидатских диссертаций. Он не любил жарких дискуссий, но очень большое внимание уделял изданиям как по фундаментальным органическим, электрохимическим, неорганическим исследованиям, так и патентному поиску. И непременно сам пробовал «на жизненность» свои идеи. Если результат был положительный, то это означало необходимость постановки прогнозируемых тем, при этом «застолбив» идею заявкой на изобретение. А изучение самих процессов и механизма протекающих реакций оставлял на сотрудников и аспирантов. Так было с В.А.Дёминым, с темой по электрохимической отбелке целлюлозы (чисто техническая тема). Так было и с А.П.Карамановым, который был нацелен на фундаментальный феномен неоднородности лигнина и влияние его на процессы получения целлюлозы в различных средах…

В.А.Демин, А.П.Карманов (1981 г.)



Вениамин Дмитриевич Давыдов за работой

Валерий Анатольевич Дёмин, доктор химических наук, заведующий лабораторией химии древесины

С 1997 г. лабораторией химии древесины руководит В.А.Дёмин. В результате проводимых в лаборатории фундаментальных и прикладных исследований показана определяющая роль явлений кислотно-основного катализа в окислительно-восстановительных превращениях остаточного лигнина сульфатной целлюлозы при ее отбелке, теоретически разработана и экспериментально доказана гипотеза комплементарности стадий процессов отбелки различными по природе окислительными реагентами. Наиболее глубокая и избирательная делигнификация сульфатной целлюлозы происходит при чередовании стадий воздействия на остаточный лигнин электрофильными и нуклеофильными реагентами в кислой и щелочной среде соответственно.

В серии работ этого направления впервые для процессов отбелки использованы методы делигнификации сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами, а для анализа реакций остаточного лигнина – аппарат полихронной кинетики. Впервые были разработаны методы кислотной и кислотной электрофильной активации остаточного лигнина к взаимодействию с пероксидами, а также его активация сольволитическим воздействием.

Проведена оценка селективности озонирования сульфатной целлюлозы и впервые доказано, что остаточный лигнин не защищает целлюлозу от деструкции озоном и интермедиатами его реакций, а ускоряет ее. Эти данные позволяют оптимизировать отбелку целлюлозы озоном и пероксиреагентами.

Полученные результаты позволяют существенно повысить глубину делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы пероксиреагентами и озоном, в два раза сократить число стадий отбелки до достижения белизны целлюлозы 84…90% (В.А.Дёмин, А.Г.Донцов, Е.В.Удоратина, Т.П.Щербакова).

При изучении физико-химических превращений целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов (термомеханической массы, небеленой целлюлозы) в процессах гидролитической и каталитической деструкции (кислотами Льюиса в протонных и апротонных растворителях) выявлены характерные изменения электроповерхностных характеристик ее волокон, функционального состава и степени полимеризации (С.В.Фролова, Л.А.Кувшинова).

Разработаны способы получения микрокристаллической целлюлозы с применением озона на основе местного сырья (В.А.Дёмин, Б.Ф.Куковицкий, И.А.Разманова)

Получены продукты модификации микрокристаллической целлюлозы с 5-амино-1,2,4α-триазолом, аминоянтарной кислотой, а также карбоксиметилазометиновые эфиры целлюлозы, КМЦ и другие производные, обладающие биологической активностью и ценными потребительскими свойствами. Уточнены схемы синтеза производных целлюлозы (Б.Ф.Куковицкий, В.А.Дёмин, А.В.Кучин и др.).

Завершены исследования по биохимической анаэробной трансформации органических веществ отходов целлюлозно-бумажного и сульфатцеллюлозного производства. Впервые определены анаэробная биоразлагаемость и метаногенная токсичность наиболее концентрированных локальных потоков ОАО «Сыктывкарский ЛПК» оборотной воды производства химико-термомеханической массы (ХТММ), сточной воды гидролизно-дрожжевого производства. На основе лабораторного эксперимента сделан вывод, что наиболее перспективными для локальной анаэробной обработки являются избыточные оборотные воды производства хвойной ХТММ. Показано, что для анаэробной обработки оборотной воды ХТММ наиболее эффективно применение реактора UASB с гранулированным активным илом, который позволяет конвертировать органические вещества в биогаз со степенью удаления. Рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии утилизации избыточных оборотных вод производства ХТММ ОАО «Сыктывкарский ЛПК» объемом 67,5 тыс. м^3 древмассы в год. Применение этой технологии позволит сократить выбросы органических загрязнений по БПК на 2 т/сут, снизит количество избыточного активного ила на 1 т/сут, а также в случае утилизации биогаза – получать дополнительно 6000 кВт·ч энергии в сутки. Срок окупаемости установки составит 4,6 года (Е.И.Шубницина).

Лабораторией химии древесины и лабораторией лесохимии разработаны способы получения сорбентов для поглощения нефти из отходов переработки древесной зелени, отходов целлюлозы и лесопиления (М.В.Сазонов, А.В.Кучин и др.)

ХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА

Из воспоминаний Л.А.Никулиной

Л.А.Никулина (1974 г.)

После окончания аспирантуры при Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета в 1972 г. я пришла в Отдел химии Коми филиала академии наук и проработала до февраля 1975 г. В тот период в отделе работали В.Д.Давыдов, В.М.Попов, В.А.Лодыгин, В.А.Дёмин, Г.Я.Осипова, Г.Н.Попова, И.А.Разманова. Коллектив был работоспособным и дружным. Научная работа отдела в основном была представлена исследованиями в области химии целлюлозы и лигнина. В связи с проблемой утилизации гидролизного лигнина В.Д.Давыдовым и В.А.Лодыгиным было выполнено много работ по синтезу целевых продуктов для сельского хозяйства. Мне был отведен раздел по изучению комплексообразования фенольных групп лигнина с производными титана. Результатом этих исследований стала разработка методики фотометрического анализа лигнина на содержание фенольных групп…

За два года работы у меня остались теплые воспоминания об атмосфере в коллективе сотрудников отдела...

Валентин Николаевич Сюткин, доктор химических наук

С начала 80-х годов под руководством В.Н.Сюткина развитие получили теоретические исследования производных целлюлозы и лигнина. Были проведены квантовохимические расчеты моделей целлюлозы и ее производных, позволяющие прогнозировать свойства химических соединений, исходя из стереохимического строения и электронной структуры (Л.С.Кочева, В.Н.Сюткин).

Большое внимание уделялось прикладным работам. К числу наиболее важных разработок лаборатории относится сухой безотходный способ переработки лигнина в органо-минеральное удобрение (В.А.Лодыгин, В.Н.Сюткин). Помимо развития кормовой базы для животноводства в условиях севера, предложенная технология одновременно решала проблему утилизации гидролизного лигнина – крупнотоннажного отхода лесопромышленных производств. Разработанная технологическая схема была успешно апробирована на пилотной установке. На стадии внедрения результатов научных исследований в производство пригодился опыт работы Валентина Николаевича в одном из ленинградских научно-производственных объединений до приезда в Сыктывкар.

◄ *Пилотная установка для переработки лигнина*

ФИЗИКОХИМИЯ ЛИГНИНА

В ноябре 1996 года в составе Института химии организована лаборатория физикохимии лигнина, которую возглавил А.П.Карманов. Основные направления фундаментальных исследований, проводимых сотрудниками лаборатории, связаны с изучением топологической структуры и макромолекулярных свойств природных лигнинов различного таксономического происхождения, с выявлением закономерностей биосинтеза и структурной организации лигнина. В последние годы исследованы фундаментальные явления динамической самоорганизации, происходящие при полимеризации мономерных предшественников лигнина в условиях, моделирующих биосинтез природного лигнина, и получены количественные параметры упорядоченности на различных уровнях структурной организации лигнинного полимера.

Анатолий Петрович Карманов, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина

Установлена топологическая структура макромолекул природных лигнинов различного таксономического происхождения. Показано, что макромолекулы гваяцильных (хвойных) лигнинов являются хаотически разветвленными фрактальными кластерами с параметрами, отвечающими универсальному классу фракталов Виттена-Сандера. Макромолекулы гваяцилсирингильных (лиственных) лигнинов представляют собой звездообразные структуры, скейлинговое поведение которых определяется линейной топологией ветвей (А.П.Карманов, В.Ю.Беляев, Д.В.Кузьмин, Т.А.Марченко).

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование динамики ферментативной полимеризации монолигнолов в системе пероксидаза-пероксид водорода. При реконструкции хаотических аттракторов методами нелинейной динамики неравновесных систем в рамках химической синергетики по хронологически упорядоченным значениям окислительно-восстановительного потенциала дегидрогенизационной системы впервые получены данные о размерности фазового пространства процесса ферментативной полимеризации основных монолигнолов гваяцильного типа – феруловой кислоты и конифенилового спирта (А.П.Карманов, Д.В.Матвеев).

В результате изучения ультраструктуры лигнинных скелетов клеточных оболочек различных пород древесины методами электронной микроскопии, денситометрии и вейвлет-анализа впервые обнаружена пространственно-периодическая слоистость лигнина вторичной клеточной стенки волокна либриформа. Экспериментальные данные о структурной организации ксилемы позволяют выдвинуть гипотезу о том, что процессы биосинтеза лигнина высших растений подчиняются универсальным закономерностям функционирования нелинейных динамических систем (А.П.Карманов, Ф.В.Ивлиев).

В области прикладных исследований ведется разработка новых лигноцеллюлозных материалов на основе растительного сырья для использования в народном хозяйстве.

Разработаны способы получения экологически чистых сорбентов тяжелых и радиоактивных металлов (железа, хрома, урана, радия, тория, цезия и др.), предназначенных для использования в народном хозяйстве с целью очистки различных жидких сред (О.В.Броварова, Л.С.Кочева).

Показана возможность получения экологически чистой микрокристаллической целлюлозы, предназначенной для использования в химической промышленности, медицине, фармакологии, парфюмерии и производстве пищевых продуктов, из побочного продукта сельскохозяйственного производства – соломы однолетних злаковых растений (А.П.Карманов, Л.С.Кочева, А.А.Киселева).

В содружестве с Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН проводятся работы по созданию нового класса онкопротекторных энтеросорбентов на основе природных лигнинов (А.П.Карманов, Л.С.Кочева).

Разработано профилактическое и дезактивирующее средство «Мичлун» на основе растительного сырья, рекомендуемое для очистки кожи людей, постоянно живущих или работающих в зонах с повышенной загрязненностью окружающей среды, а также для косметических целей (Карманов А. П., Кочева Л.С.).

ЛЕСОХИМИЯ

Среди возобновляемых источников природного сырья особое внимание привлекают объекты растительного происхождения – сами зеленые растения и продукты их переработки. Растения содержат множество биологически активных веществ и продуцируют большое количество разнообразных вторичных метаболитов, к которым относятся изопреноиды, гликозиды и липиды.

С 1990 года исследованиями в области химии природных соединений руководит А.В. Кучин.

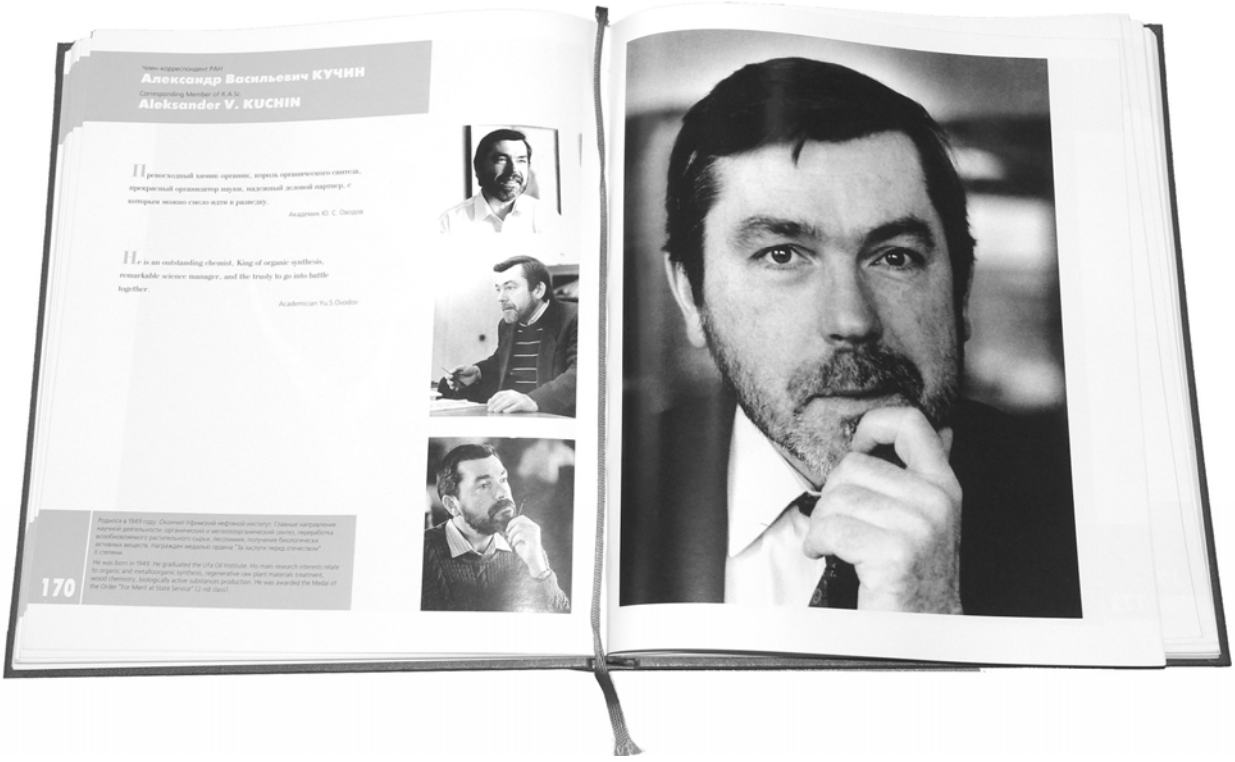
Из воспоминаний Л.П.Кармановой

Прежде всего, предметом наших исследований стали изопреноиды. Впервые в жизни я близко прикоснулась к изопреноидам - огромной группе соединений, широко распространенных в фауне и флоре. В классе изопреноидных соединений наиболее изучена физиологическая активность стероидов и каротиноидов, в то время как функции низкомолекулярных терпеноидов еще предстоит исследовать. Выделить из хвойных растений, изучить состав и структуру, а также функционализировать выделенные терпеноиды - такая задача предстала перед нашей, только что созданной лабораторией…

Изучив распространение терпеноидов в природе, мы выбрали два наиболее интересных источника: древесная зелень хвойных пород деревьев и продукты промышленной переработки древесины – живичный и сульфатный скипидар, сульфатное мыло. Мы впервые предложили эмульсионный метод извлечения экстрактивных веществ (каротиноидов, полипренолов, жирных и терпеновых кислот) из древесной зелени деревьев хвойных пород (ели, пихты), выделили и изучили как отдельные фракции, входящие в состав скипидара бициклические монотерпены, сесквитерпены и дитерпены. Обращение к сульфатному скипидару ставило еще одну важную задачу - очистку скипидара от сероорганических соединений с целью улучшения его товарных качеств. Эта задача нами была тоже успешно решена…

Фундаментальные исследования лаборатории лесохимии, посвященные изучению состава, структуры и свойств различных органических соединений, позволили создать научные основы переработки растительного сырья и его компонентов. Разработана комплексная схема переработки, включающая на первой стадии выделение целевых компонентов, на второй – их модификацию с использованием современных методов органической химии.

Впервые разработаны основы эмульсионной экстракции с использованием водных систем, что позволило выделить низкомолекулярные соединения древесной зелени хвойных пород для получения биопрепаратов, повышающих иммунитет организма и поставляющих комплекс витаминов из хвои (провитаминный концентрат и полипренолы). Полипренолы представляют значительный интерес как биологически активные вещества, восстанавливающие белково-углеводный обмен, повышающие потенцию, репродуктивную функцию организма, коррелирующие иммунный статус, обладающие противоязвенным эффектом. Изучение химии полипренолов способствует разработке процессов, приводящих к получению лекарственных веществ с антиульцерогенным («противоязвенным»), гастропротекторным действием и к ингибиторам множественной лекарственной устойчивости раковых клеток («МЛУ-ингибиторам»). Сделана попытка создания конъюгата производных хлорофилла с выделенными полипренолами, которые будут выполнять



Александр Васильевич Кучин, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией лесохимии
[С.Г.Новиков. Портрет интеллекта. Ученые Республики Коми. Фотоальбом. С.-Пб., 2001]

роль векторов для обеспечения направленной доставки конъюгата к клеткам-мишеням и возбудителям инфекций (А.В.Кучин, Л.П.Карманова, А.А.Королева).

Установлены закономерности экстракции водными растворами основания из древесной зелени пихты для создания технологии получения стимуляторов роста и фунгицидов. На основании систематических исследований выявлены факторы интенсификации процесса экстракции при использовании пульсационного экстрактора-фильтра новой конструкции. Получены препараты, проявляющие ростстимулирующую, фунгицидную, инсектицидную и бактерицидную активности, которые показывают высокую эффективность в защите растений от стрессов и болезней, в увеличении (на 20…40%) урожайности овощных и злаковых культур. Разработанный биопрепарат «Вэр'ва» из древесной зелени пихты получил диплом на Неделе высоких технологий в Санкт-Петербурге и золотую медаль IV Московского Международного салона инноваций и инвестиций (А.В.Кучин, Л.П.Карманова, Т.В.Хуршкайнен, В.А.Кучин, Н.Н.Скрипова, В.Н.Вахнин).

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к использованию порфиринов для диагностики и фитотерапии злокачественных новообразований. В этой связи ведется активный поиск фотосенсибилизаторов с наиболее оптимальными физико-химическими характеристиками. Разработан способ выделения и модификации производных хлорофилла, что является основой для создания фотосенсибилизаторов нового поколения (А.В.Кучин, Л.П.Карманова, Д.В.Белых).

Активно развивается направленный синтез химических соединений с уникальными свойствами и веществ специального назначения. Большое значение для ряда отраслей промышленности имеют кислородсодержащие моно- и ациклические терпеновые производные (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, кислоты и их производные), так как именно они являются природными душистыми и лекарственными веществами. Поэтому особое внимание уделяется разработке окислительных методов функционализации α-пинена с целью получения бициклических кислородсодержащих производных. На основе этих соединений возможно получение восстановительным аминированием иминов, аминов и диаминов, которые являются хиральными реагентами и субстратами для органического синтеза. Металлические производные оптически активных монотерпеноидов – катализаторы целого ряда стереоселективных реакций (А.В.Кучин, Л.Л.Фролова, И.А.Дворникова).

Проведено систематическое исследование процесса жидкофазного каталитического окисления α-пинена кислородом воздуха при атмосферном давлении до *транс*-вербенола и вербенона. Увеличить содержание последнего до 40…70 % можно за счет доокисления вербоксида. Отработаны условия количественного выделения вербенона и его очистки от примесей миртеналя, основанной на разной реакционной способности альдегидов и кетонов в реакциях восстановления комплексными гидридами металлов.

Исследован процесс окисления α-пинена диоксидом селена. Использование процесса восстановления миртеналя боргидридами натрия или калия в среде различных растворителей без разделения летучих продуктов окисления позволяет значительно увеличить выход миртенола.

Впервые для окисления некоторых монотерпенов был использован диоксид хлора. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на образование тех или иных продуктов при окислении первичных аллильных спиртов и α,β-ненасыщенных альдегидов. Применение ClO_2 для окисления органоборанов из α- и β-пиненов аналогично использованию перекиси водорода в щелочной среде.

Сотрудники лаборатории лесохимии: Е.В.Буравлёв,И.В.Тимушева, А.А.Королева, И.Ю.Чукичева

Установлено, что при восстановлении вербенона $NaBH_4$ реакция протекает не хемоселективно – гидрируется не только карбонильная группа, но и C=C связь, в результате чего образуется значительное количество насыщенных спиртов. Подобраны условия хемо- и стереоселективного восстановления вербенона в *цис*-вербенол с использованием системы $NaBH_4$–$Ce(NO_3)_3$.

Предложенный способ синтеза *цис*-вербенола – полового феромона жука-короеда *Ips paraconfusus*, используемого в лесном хозяйстве для борьбы с этими вредными насекомыми, превосходит все известные патенты, как по методу проведения процесса, так и по выходу целевого спирта. Методика была успешно продемонстрирована в технологической лаборатории Института органической химии РАН им Н.Д.Зелинского. В 2005 году большая партия *цис*-вербенола, наработанная по заказу ВНИИХСЗР, использована для уничтожения жуков в Средней полосе России (А.В.Кучин, Л.Л.Фролова).

Изучены реакции и установлены закономерности пиролиза бициклических кислородсодержащих монотерпеноидов. Показано, что связь C=C, расположенная в аллильном положении к циклобутановому или циклопропановому кольцу, оказывает решающее влияние на расщепление C-C связи, приводящей к образованию соединений *пара*-ментадиенового ряда (Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, И.В.Древаль).

Терпенофенольные соединения широко используются в лакокрасочной, полиграфической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности в качестве антиоксидантов для моторного топлива и резины, в производстве политур и лаков, а также как исходные компоненты в синтезе поверхностно-активных веществ, бактерицидных и антисептических препаратов, гербицидов, инсектицидов, душистых веществ. Поэтому разработка методов получения таких соединений является достаточно актуальной.

Выполнен цикл исследований по селективному синтезу *орто*-терпенофенолов с различным структурным типом терпенового заместителя. Показано, что при использовании фенолята алюминия прямое алкилирование фенола камфеном проходит селективно с образованием *орто*-изоборнил-фенола с выходом 80%.

Проведено исследование перегруппировки фенилизоборнилового эфира до терпенофенола в присутствии различных катализаторов и показано, что перегруппировка эфира в кислых условиях приводит к образованию *орто*- и *пара*-изомеров в сопоставимых количествах. Перегруппировка эфира в присутствии фенолята алюминия является регио- и стереоселективным процессом.

Установлено, что при алкилировании изомерных крезолов камфеном в присутствии крезолятов алюминия присоединение терпенового радикала идет в *орто*-положение и заместитель имеет изоборнильное строение; на селективность процесса влияет положение метильной группы. Алкилирование *мета*- и *пара*-крезолов проходит селективно при использовании избытка исходного крезола. Для *орто*-крезола характерно снижение селективности в этих условиях.

Показано, что фенолят алюминия является селективным катализатором для алкилирования гидрохинона, но направление реакции по пути C- или O-алкилирования значительно зависит от соотношения исходных компонентов.

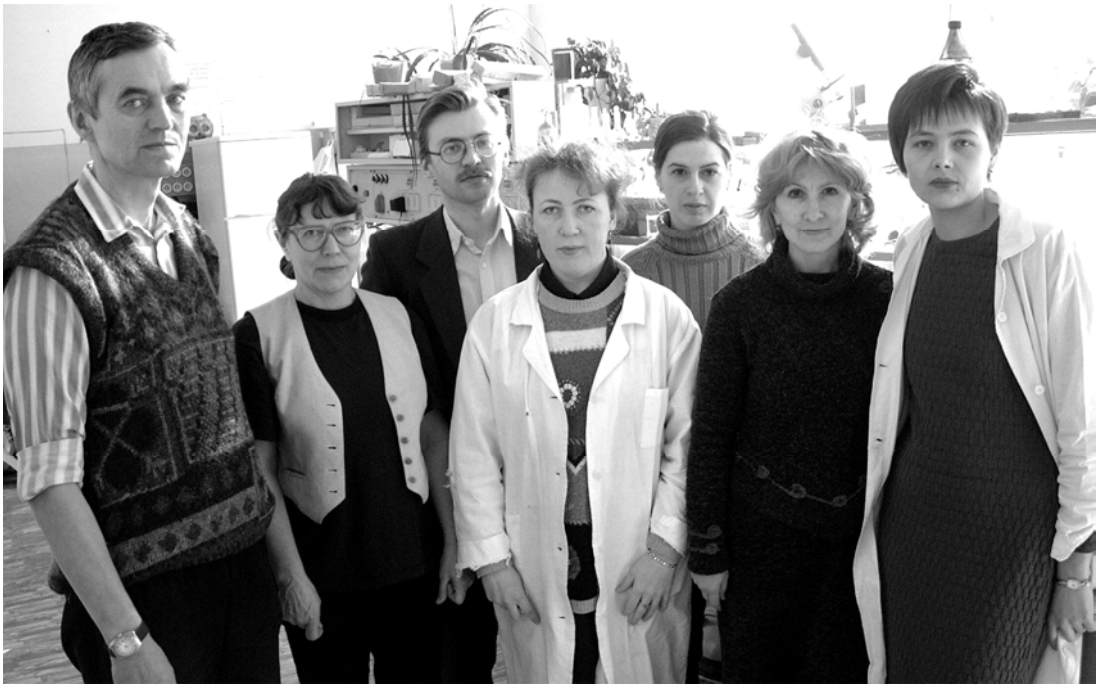
Получены эфиры хроманового типа при алкилировании фенола α-пиненом и дипентеном в присутствии фенолята алюминия (А.В.Кучин, И.Ю.Чукичева).

В лаборатории лесохимии

Светлана Альбертовна Рубцова, кандидат химических наук, заведующая лабораторией сероорганических соединений

ХИМИЯ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В апреле 2000 года была организована лаборатория сероорганических соединений, в задачи которой входит разработка методов синтеза и окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений. Под руководством С.А.Рубцовой специалистами лаборатории предложен новый метод селективного окисления сульфидов в сульфоксиды и/или сульфоны с использованием диоксида хлора. Показана высокая хемоселективность окисления полифункциональных сульфидов на примере симметричных и несимметричных диалкил-, алкиларил-, диарил-, дигалогендиарил-, дибензил-, кето-, тетразолсодержащих сульфидов и S-аминокислот до сульфоксидов (А.В.Кучин, С.А.Рубцова, И.В.Логинова, С.Н.Субботина). Разработан новый способ получения сульфохлоридов окислением тиолов диоксидом хлора (А.В.Кучин, С.А.Рубцова, О.М.Лезина).



Сотрудники лаборатории сероорганических соединений: И.П.Пальшин, Г.Н.Попова, А.В.Попов, И.В.Логинова, Ю.В.Крымская, С.А.Рубцова, С.В.Субботина

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И НЕФТИ

В состав Отдела химии Коми филиала АН СССР (Коми НЦ УрО РАН) долгое время (с 1975 г.) входила лаборатория химии и технологии минерального сырья и нефти. Исследованиями руководили В.М.Попов и В.Я.Овченков.

Из воспоминаний Г.Я.Осиповой

На В.М.Попова была возложена вся работа по титану, как фундаментальные, так и технологические исследования и, что очень важно и актуально, патентный поиск и его анализ (следует учесть, что это были «бескомпьютерные» времена, без Интернета). Владимир Михайлович интересен тем, что с самого начала в нем проявились такие особенные черты, как «хозяйственная жилка» и чуть ли не родительская забота о сотрудниках. Он некоторое время возглавлял Отдел химии и обеспечил его многими приборами, необходимыми для исследований. Но, к сожалению для отдела, он скоро ушел на повышение…

В.М.Попов за работой

Лабораторией химии и технологии минерального сырья и нефти были разработаны предложения и экспериментально проверены различные способы переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением окиси титана, пигментов, адсорбентов, извлечением некоторых редких и редкоземельных металлов. По результатам исследований была предложена технологическая схема комплексной сернокислотной переработки лейкоксеновых концентратов для получения пигментной высококачественной двуокиси титана с попутным использованием шламов для приготовления цветных титано-кремнеземных пигментов (В.Я.Овченков, О.А.Коныk).

Другим направлением лаборатории являлись исследования в области нефтехимии, посвященные изучению закономерностей и особенностей состава и структуры компонентов нефтей Тимано-Печорской провинции (Л.П.Карманова). В рамках этой тематики был выполнен большой объем оригинальных методических разработок: предложены и реализованы способ сорбционного выделения тиаинданов из легких и средних дистиллятов нефти, методика адсорбционного фракционирования алканов, нафтенов, аренов и их тиопроизводных дистиллятной части нефти, выкипающей до 500°С, дифференцирование твердых парафинов методом клатратообразования. в результате реализации разработанной комплексной схемы исследования тяжелых вязких нефтей провинции впервые был установлен структурно-групповой состав сульфидов, тиофенов, насыщенных и ароматических углеводородов и показано генетическое сродство и закономерности концентрационного распределения типов структур по фракциям нефтей различной природы. Проводились исследования структурированных нефтей с высоким содержанием асфальтенов и твердых парафинов гомологического ряда C_{16} – C_{45}, в результате которых была установлена структура этих компонентов и показана их роль в процессах ассоциатообразования и клатратообразования в нефтяных дисперсных системах.

В лаборатории активно исследовались горючие сланцы Вычегодского и Сысольского сланценосных районов (Л.А.Мельникова). В результате была дана физико-химическая характеристика горючих сланцев, изучен химический состав продуктов их термической деструкции, проведен анализ результатов полупромышленной переработки проб горючих сланцев Сысольского и Яренгского сланценосных районов. Все это позволило рекомендовать энерготехнологическую переработку и, как один из путей комплексного использования их органо-минерального потенциала, энергоклинкерный способ с получением ценного строительного материала (цемента) и электроэнергии.

Из воспоминаний Л.А.Мельниковой

Самое замечательное время в Отделе химии, конечно, связано с годами аспирантуры, которые запомнились как напряженной, но очень интересной работой по своей тематике исследований, так и приятным общением с такими же рвущимися познать, если не все, то многое, аспирантами: О.А.Коныk, В.А.Дёминым, А.П.Кармановым. Это были интересные, веселые, порядочные и очень хорошие мои товарищи. Спасибо им!.. А вот самым сложным, поворотным в моей судьбе, был 1985 год, когда, кроме научных исследований в области горючих сланцев, выпала на мою долю нелегкая доля исполнять обязанности заведующей Отделом химии на время творческого отпуска В.Н.Сюткина. Благодарна всем сотрудникам отдела за отличную научную работу, понимание и поддержку. Тем более, что на это время пришлись и сдача пятилетних научных отчетов, и завершение строительства корпуса Отдела химии. Строили мы с удовольствием и, как говорится: «строили, строили и построили» красивое и удобное для научных дел здание…

К середине 90-х годов основные научно-исследовательские работы в области химии нефти были завершены.

ХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Из воспоминаний академика РАН М.П.Рощевского

К семидесятым годам XX века успехи и достижения материаловедения привели науку к твердому пониманию того, что вслед за эпохой металла в истории человечества наступает эпоха композитов и, как это ни странно, возвращается к эпохе керамики – собственно говоря, с того, с чего человечество и начинало свое становление. И если это было самоочевидно для ракетной техники, для разного рода специальных целей, то для машиностроения, для создания конструкций гражданского назначения, это было необычно. Композиционные материалы обещали человечеству невероятные возможности, а для исследователей – увлекательнейшее фантазирование. Мне вспоминается моя беседа с президентом АН СССР академиком А.П.Александровым во время одной из встреч с ним, посвященной перспективам развития Коми филиала АН СССР. Он с юношеским задором вечером в своем президентском кабинете рассказывал мне о новом для того времени классе неразрушающихся композиционных материалов. Принцип восстановления конструкции заключался в том, что в композит вводился реагент, который проникал в возникающие в процессе эксплуатации изделия микротрещины и дополнительно сверхпрочно их укреплял. Получалась парадоксальная ситуация – чем больше возникало микротрещин, тем прочнее становился материал. Я не специалист в этой области и не знаю, удалось ли реально создать такой композит, но я хорошо запомнил этот рассказ Анатолия Петровича.

Страна к этому времени подошла к необходимости создания нового типа гражданского машиностроения, нельзя было отставать в мировой гонке по созданию этого перспективного направления производства. Проблема в научном отношении была оконтурена в самом общем виде, хотя для ВПК уже имелись и весьма конкретные задачи. Необходимо было строить крупное промышленное производство, начались поиски удобной строительной площадки. Наличие свободных строительных мощностей (незадолго до этого был построен Сыктывкарский лесопромышленный комплекс), бурно развивающийся экономический потенциал республики предопределили в восьмидесятых годах, что в Сыктывкаре будет построен завод «Орбита».

Мне хорошо запомнились первые обсуждения этого грандиозного проекта. Поразила одна несуразица в проекте – производство было ориентировано на создание уникальных композиционных материалов, но на основе химически чистых продуктов, которые рассчитывали покупать за рубежами СССР. Эти обсуждения проходили в Сыктывкаре, Ухте, Москве. В них с самого начала принимали участие Борис Алексеевич Голдин и Юрий Алексеевич Спиридонов. Это звездный час Бориса Алексеевича. Он предложил принципиально иной подход к решению проблемы. Он заявил, что природа создала естественные соединения, минералы, композиты, которые будучи дополнительно обработаны, могут в своем естественном виде быть основой будущего материаловедения. Это предопределило новое самостоятельное направление в современной науке.

В мае 1985 г. в составе Отдела химии Коми филиала АН СССР была организована лаборатория химии и физики твердого тела, которая под руководством Б.А.Голдина работала над созданием новых видов керамических и композиционных материалов на основе неметаллических рудных формаций.

Из воспоминаний Б.Н.Дудкина

С Борисом Алексеевичем Голдиным я познакомился в университете, когда он пришел в нашу лабораторную комнату с предложением провести поисковую работу по получению фарфоровой керамики из Уральских аповулканитов. В тот период я работал по хоздоговорной тематике с Ухтинским заводом «Прогресс» по форстеритовой и цельзиановой радиокерамике. Предложение мне пришлось по душе, и мы, обговорив содержание и план исследований, в рамках выполнения курсовой работы Светланы Шубейкиной, впервые получили и изучили свойства керамического материала, не из местных глин чем занимался горшечный цех в селе Выльгорт, а из нового, нетрадиционного для Республики Коми сырья.

Б.А.Голдин знакомит руководство Уральского отделения РАН с лабораторией химии и физики твердого тела (1992 г.)

Дальше события развивались довольно стремительно. Правительство принимает решение о строительстве в Сыктывкаре керамического участка на заводе «Орбита», в то же время при Отделе химии Коми научного центра организуется лаборатория «Химии и физики твердого тела» с ориентацией на разработку керамических материалов из местных видов сырья, которую возглавляет Борис Алексеевич, а я получаю приглашение – принять участие в становлении и работе этой лаборатории.

Это было насыщенное и интересное время. Начинали мы с одной пустой комнаты на пятом этаже в Институте геологии и утверждения тематики лаборатории в «Отделении химии и технологии неорганических веществ» тогда АН СССР, но с большим энтузиазмом и верой, что все у нас получится. В Москве мы представляли собой интересную парочку. Начало лета, жара и духота, и двое в костюмах на Ленинском проспекте, один из них на «костяной ноге» в гипсе гоняются за троллейбусами. Однако все получилось – тематика утверждена, деньги на приборы и оборудование выделены, штатное расписание утверждено, теперь можно работать.

Работа начиналась с организации экспедиций за сырьем на Приполярный Урал, с установки и отладки оборудования, с обучения первых сотрудников лаборатории азам керамической технологии. Появились первые образцы, первые публикации по керамической тематике, приходили новые сотрудники. Жизнь пошла своим ходом.

Интересный эпизод был в первый год работы лаборатории. Буквально через несколько месяцев после появления лаборатории, Коми научный центр вошел в состав Уральского отделения академии, и в Сыктывкар прибыл академик Г.А.Месяц. Во время визита он посетил и нашу лабораторию, которая состояла из двух сотрудников, одной печки и одной комнаты. Слушая вдохновенные планы работы этих чудаков, потрясенный академик пожелал нам успехов и заверил, что окажет любую поддержку для ее оснащения и, даже высказал пожелания по перспективным, на его взгляд, видам керамики…

К 1995 году лаборатория химии и физики твердого тела стала крупным подразделением в структуре Института химии, в ее составе насчитывалось более 20 штатных сотрудников и совместителей. Проводимые в лаборатории исследования охватывали не только вопросы получения керамических материалов на основе неметаллических рудных формаций, но и решение проблемы использования продуктов обогащения и переработки различных видов минерального сырья. В сложившейся ситуации возник вопрос о создании отдела, который был призван объединить исследования в рамках общей широкой тематики, разграничив их направления. В результате проведенной реорганизации в 1997 году на базе Отдела химии и физики твердого тела были сформированы две новые лаборатории – лаборатория керамического материаловедения и лаборатория коллоидно-химического материаловедения.

Северный Урал – кладезь природного керамического сырья

КЕРАМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Основная тематика лаборатории керамического материаловедения связана с исследованием возможностей промышленного использования богатой минеральной сырьевой базы Республики Коми. Изучены все основные виды минерального сырья РК, имеющие промышленно значимые месторождения: титановый лейкоксен Яреги, каолиниты Пузлы, бокситы Среднего Тимана, марганцевые родохрозиты и фарфоровые камни Приполярья, разнообразные глины (Б.А.Голдин, Б.Н.Дудкин, Ю.И.Рябков). Для каждого вида минерального сырья предложен конкретный план его использования. Главным критерием при выборе технологий переработки сырья с целью получения товарной продукции является сочетание экономической эффективности с экологической безопасностью.

Из воспоминаний О.А.Севбо

Начинали мы с «фарфоровых камней», которые могли бы заменить дорогостоящее привозное сырье для получения электротехнического фарфора (в производстве электроизоляторов). Образцы сырья ранее привезли Б.А.Голдин и Б.Н.Дудкин из экспедиции на Приполярный Урал, назывались эти породы мудреными словами «аповулканиты» и «трахилипариты». Реально фарфоровые камни выглядели твердыми глыбами серого цвета, которые надо было измельчать в тонкий порошок, прессовать в заготовки в виде шайб и прямоугольных балочек и спекать в электрических печах при различных температурах и временах обжига...

И вот, работа закипела – началась романтика научных будней. Многочасовые обжиги керамических заготовок иногда затягивались на несколько суток. У электропечей приходилось дежурить по очереди всем. После обеда со страшной силой тянуло поспать, и мы с Володей Жиловым делали вид, что углублены в размышления и подремывали себе потихоньку, сидя на стульях и подперев головы руками.

Затем образцы полировали, рассматривали под микроскопом, делали рентгенофазовый анализ, измеряли их плотность, пористость, электрофизические свойства и т.д. Результаты измерений тщательно записывали в лабораторные журналы. Надо было выяс-

В лаборатории керамического материаловедения (О.А.Севбо)

Юрий Иванович Рябков, кандидат химических наук, заведующий лабораторией керамического материаловедения

нить, как тип исходного сырья, его химический и фазовый состав влияют на процесс спекания и свойства получаемой керамики. Математической обработкой результатов занимался ваш покорный слуга, автор этих строк, в распоряжении которого из вычислительной техники первоначально был лишь только программируемый калькулятор «Электроника МК-54». По ходу дела приходилось осваивать методики планирования эксперимента и проведения различных измерений, а также обучать простейшим приемам программирования и вычислений сотрудников лаборатории...

Кроме фарфоровых камней и серпентинита из экспедиций были привезены разного рода офикальциты, антигориты, сепиелиты, доломиты и др. В ходе экспериментальных исследований Николая Сердитова было замечено, что часть камней после прокаливания через некоторое время рассыпается в порошок (в следствие так называемого силикатного распада, связанного с фазовыми переходами между различными формами силиката кальция). Явление это обычно считается приносящим неприятности для конструкторов керамических материалов, но Б.Н.Дудкину пришла в голову светлая мысль использовать его на благо прогресса.

Получилось так, что на одной из столичных фирм, разрабатывающей материалы для космоса, пытались решить проблему изготовления литейных форм для металлических деталей сложной конфигурации. После отливки детали нужно извлекать из форм (так называемых «закладных элементов»). Обычно используют низкопрочные песчаные формовочные смеси, которые не обеспечивают нужной точности изготовления деталей и чистоты их поверхности. Керамика для этого

вполне подходит, но возникают сложности с извлечением готовых отливок из таких форм (по причине высокой прочности опоки). Использование процесса регулируемого саморазрушения кальцийсиликатной керамики как раз и должен был решить данную проблему…

Из воспоминаний П.В.Истомина

В 1990 г., после окончания Ленинградского технологического института я, молодой специалист, химик-технолог, устроился на работу в возглавляемую Б.А.Голдиным лабораторию химии и физики твердого тела Отдела химии Коми научного центра. Первое, что я получил из рук Бориса Алексеевича, был кулек с неким песочком явно природного происхождения, к которому прилагалась сопроводительная записка, содержащая данные о химическом составе. Это лейкоксеновый концентрат, с которого началась наша совместная научная деятельность.

Поначалу я достаточно скептически отнесся к предложенному мне объекту исследований, поскольку полагал, что настоящая, фундаментальная химия должна оперировать исключительно чистыми химическими реактивами. Однако со временем, по мере продвижения наших исследований, я перестал быть столь категоричен. При изучении вакуумного карботермического восстановления лейкоксена, помимо решения очевидно прикладных аспектов, мы открыли целый ряд эффектов, имеющих самостоятельное фундаментальное значение. Сюда можно отнести восстановление диоксида кремния низшими оксидами титана; стабилизацию высокотемпературной модификации Ti_3O_5 оксидными добавками; образование карбосилицида титана со слоистой структурой при взаимодействии паров SiO с карбидом титана. Что касается карбосилицида титана, то оказалось, что для синтеза этого нового технически важного соединения природный минеральный объект – лейкоксен – подходит практически идеально как по химическому составу, так и по морфологическому строению. Здесь наиболее ярко и убедительно нашла свое подтверждение одна из идей Б.А.Голдина об «использовании природного минерального сырья в качестве альтернативы высокоочищенным сырьевым компонентам для получения стандартных керамических материалов»…

П.В.Истомин на Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004»

Сотрудниками лаборатории разработаны наукоемкие перспективные технологии переработки природного минерального сырья для получения дефицитных композиционных керамических материалов и изделий – от строительной плитки и санфаянса до абразивных порошков, безвольфрамовых режущих инструментов, броненеэлементов и деталей для летательных аппаратов.

Созданы высокие (высокоэффективные и экологически чистые технологии по переработке лейкоксенового концентрата (Ярегское месторождение) для получения тугоплавких материалов на основе карбонитридов титана и карбидов титана и кремния: твердых безвольфрамовых сплавов и композитов для режущего инструмента; абразивных шлифпорошков; электронагревателей; исходных компонентов износостойких плазменных покрытий; изделий специального назначения. Предлагаемая технологическая схема обеспечивает комплексное использование основных ценных компонентов (Б.А.Голдин, П.В.Истомин, Ю.И.Рябков).

Разработаны технологии получения новых керамических материалов для твердотельной электроники и техники связи на основе оксикарбидов и сложных оксидов титана: СВЧ-диэлектриков, объемных и пленочных резисторов, ионисторов (суперполупроводников), пьезо- и сегнетоэлектриков, обладающих малыми массогабаритными характеристиками; электронных устройств, экономящих драгоценные металлы (4…8 раз) и повышающих надежность электронной техники. Созданы электрокерамические композиты на основе низших оксидов и сложных карбидов титана, в частности, получен материал, обладающий смешанной ионно-электронной проводимостью n-типа, в котором (за счет увеличения концентрации титанитных фаз в результате термохимического удаления кварца) наблюдается одновременный рост электропроводности и энергии активации от 0,03 до 0,9 эВ (Б.А.Голдин, Н.А.Секушин).

Получены корундовые керамические материалы на основе маложелезистых (белых) бокситов Тимана (Ворыквинское и Щугорское месторождения) с перспективой изготовления на их основе: бронезащиты из композиционной ударовязкой радиационноустойчивой корундовой керамики с пределом прочности на изгиб до 330 МПа и коэффициентом вязкости разрушения K_{1C} = 7…8 МПа·м$^{1/2}$; конструкционной керамики с пределом прочности на изгиб 250…300 МПа и полупроводниковыми свойствами (с проводимостью, регулируемой током силой не более 100 мА/см^2); пористой керамики для различных фильтров и мембран; фильер, кернов, подшипников качения, мерительного инструмента; гарнитуры для машинной переработки химволокон, в том числе из электропроводящей керамики (Б.А.Голдин, З.И.Кормщикова, Н.А.Секушин, И.Г.Кузнецов, Ю.И.Рябков).

Методом упрочнения пористой керамики в гидротермальных условиях создан ударопрочный диэлектрический композиционный материал для бортовых систем летательных аппаратов, изоляции и механического удержания проводов сверхпроводящих магнитов (Б.А.Голдин, Б.Н.Дудкин).

Разработана и внедрена технология использования изделий конструкционной корундовой керамики взамен стальных и полимерных узлов сложного технологического оборудования (ножей бумагоделательных машин, конусов высокого давления, уплотнений и задвижек в системах водоснабжения) (В.П.Перминов, И.Г.Кузнецов, Ю.И.Рябков).

Впервые синтезированы сложные керамические композиты на основе карбида титана и карбидосилицида титана со слоистой структурой, что позволяет использовать их в качестве пластичной керамической связки при изготовлении обрабатывающего инструмента. Синтезирован карбидно-силицидный композит с антиферромагнитными свойствами. Исследовано влияние давления (до 4000 МПа) на процессы химического синтеза, химическую и термическую устойчивость материалов на основе карбидных фаз Ti_3SiC_2, Al_2OC, TiC, SiC в температурном интервале 1000…1500°С. Определено влияние давления на стехиометрию по углероду тройной фазы слоистого карбидосилицида титана (П.В.Истомин, Ю.И.Рябков, М.Ф.Щанов).

В системе Al-O-C определены условия синтеза трех модификаций Al_2OC с различным характером и степенью упорядоченности кристаллической структуры. Изучена их сравнительная химическая устойчивость, в том числе, модификации, стабилизированной карбидом кремния (В.Э.Грасс, П.А.Ситников, Ю.И.Рябков).

Разработана технология получения фарфоровой и форстеритовой керамики с уникальным комплексом механических и электрофизических свойств (предел прочности на изгиб 130 МПа, тангенс диэлектрических потерь 10^{-4}…10^{-5}, диэлектрическая проницаемость 6…7 единиц), ориентированных на использование в электронной и электротехнической промышленности. Показано, что уменьшение атомов кислорода в ортосиликате магния (Mg_2SiO_4) сопровождается переходом кристаллической решетки из орторомбической в тетрагональную и исчезновением металлической проводимости (Б.Н.Дудкин, Б.А.Голдин, В.А.Жилов, Н.А.Сердитов, И.В.Клочкова).

С помощью моделирования отдельных процессов, проходящих в природных многокомпонентных системах (титан-, алюминий-, кремнийсодержащих) при высокотемпературной обработке, установлены механизмы параллельного восстановления диоксидов титана, алюминия и кремния как углеродом, так и низшими оксидами титана, кремния, алюминия, углерода. На основе этого предложены схемы кристаллохимического синтеза, с помощью которых возможно регулировать структуру и электрофизические свойства керамических композитов (Ю.И.Рябков, П.В.Истомин, В.Э.Грасс, П.А.Ситников).

С 1997 года сотрудники лаборатории керамического материаловедения подключились к выполнению научно-технологических исследований по разработке органо-неорганических композитов на основе полимерных (эпоксидных и др.) матриц и неорганических наполнителей и армирующих компонентов. В 2001 году создана группа технологии и механики материалов, которая под руководством З.И.Кормщиковой занимается комплексным исследованием стеклопластиковых композитов. В результате этих работ изучены возможности производства стекло- и базальтоволокна из кварцевых (стекольных) песков и щелочных базальтоидов и на их основе стекло- и базальтопластиковых труб для коммунального хозяйства, нефте- и газопроводов (В.П.Перминов). Разработана серия композитов на основе органно-полимерных матриц и неорганических наполнителей, улучшающих термомеханические, электрические, химические и другие эксплуатационные характеристики полимерных материалов. Разработана технологическая схема получения изделий из высоконаполненного эпоксидного материала ВЭМ-1. Изделия превосходят по ряду основных параметров (теплостойкость, прочность, устойчивость к химически агрессивным средам) импортируемые аналоги (А.В.Кучин, З.И.Кормщикова, О.А.Севбо).

Борис Алексеевич Голдин с разработками лаборатории керамического материаловедения

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

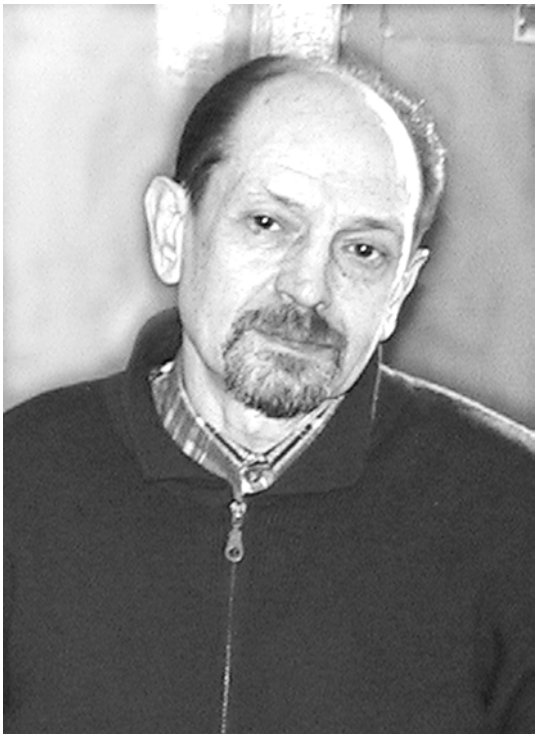
Основное направление исследований лаборатории коллоидно-химического материаловедения – изучение размерных эффектов частиц порошков при получении керамики из различных видов минерального сырья. С 1997 года проведена большая работа по изучению основных закономерностей формирования частиц как моно-, так и сложного оксидного состава. Сформировался собственный подход к использованию золь-гель процессов при получении керамических материалов. Большую помощь в преодолении трудного этапа становления исследований оказало плодотворное сотрудничество с сотрудниками Сыктывкарского государственного университета В.В.Сталюгиным и М.А.Рязановым.

На примерах керамик муллитового, алюмотитанатного, лантаналюминатного и алюмоксидно-лантаналюминатного составов показано, что использование ультрадисперсных частиц либо в качестве исходного материала, либо в качестве спекающей добавки приводит не только к снижению температуры спекания, но и значительно повышает вязкий характер разрушения материала (Б.Н.Дудкин, Т.Л.Леканова, И.В.Клочкова, А.Ю.Бугаева, Г.Г.Зайнуллин).

Получено аналитическое выражение зависимости размеров частиц, формирующихся в процессе химической конденсации продуктов гидролиза неорганических и органических соединений, от объемной доли дисперсной фазы золя (Б.Н.Дудкин, М.А. Рязанов, С.А.Макаров). Предложена теоретическая модель, доказывающая, что данная зависимость является отражением фрактальной структуры формирующихся частиц.

Показано, что закономерности изменения электрокинетических и электроповерхностных свойств частиц дисперсной фазы золей оксидов свидетельствуют о подобии их строения и свойств поверхности независимо от исходного прекурсора.

В лаборатории коллоидно-химического материаловедения (С.В.Мельничук)



Борис Николаевич Дудкин, кандидат химических наук, заведующий лабораторией коллоидно-химического материаловедения

Разработана методика синтеза золей с частицами дисперсной фазы сложных оксидных составов методом «однофазного золя», что позволяет формировать в гомогенных растворах частицы со структурой «ядро – оболочка», различающиеся по составу (Б.Н.Дудкин, А.Ю.Бугаева).

Разработаны физико-химические основы технологии получения поликристаллических оксидных волокон, толщина которых может варьироваться от 10 мкм до 50 нм (Б.Н.Дудкин, В.В.Сталюгин, С.В.Мельничук).

Развитие тематики исследований происходит за счет расширения объектов и методов получения ультрадисперсных систем, в частности, с использованием механической обработки исходных материалов в высоконапряженных мельницах. Исследовано влияние размерного эффекта и совместной обработки минерального сырья с извлекающими оксид алюминия реактивами на примере Пузлинского каолинита. Разработан экологически чистый, практически безотходный процесс переработки каолинитов на коагулянт механохимическим методом (Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина).

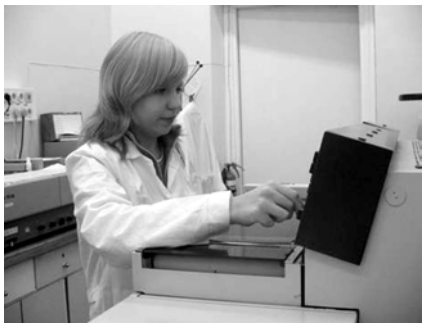
В последние годы обозначились перспективы использования потенциала золь-гелевых систем неорганических оксидов в получении нового поколения композиционных материалов – гибридных нанокомпозитов органо-неорганического состава. Первые результаты показывают большие возможности использования золь-гель систем в области конструирования и получения как новых наноматериалов, так и синтеза аналогов природных минералов с наноразмерными структурными элементами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

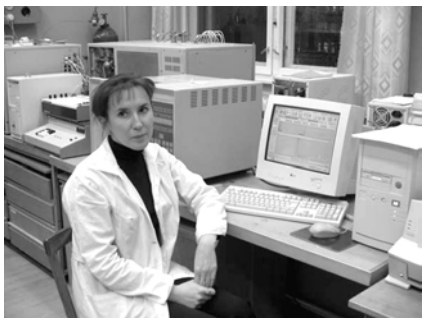
В 1996 году на базе аналитической группы лаборатории лесохимии была образована аналитическая лаборатория. Заведующим лабораторией был избран Н.А.Секушин. С 2003 г. лабораторией руководит Е.У.Ипатова. В 2005 году аналитическая лаборатория преобразована в лабораторию физико-химических методов исследований.

Лаборатория обеспечивает спектральные и хроматографические методы анализа: ИК, ЯМР, ГЖХ.

В лаборатории физико-химических методов исследований:

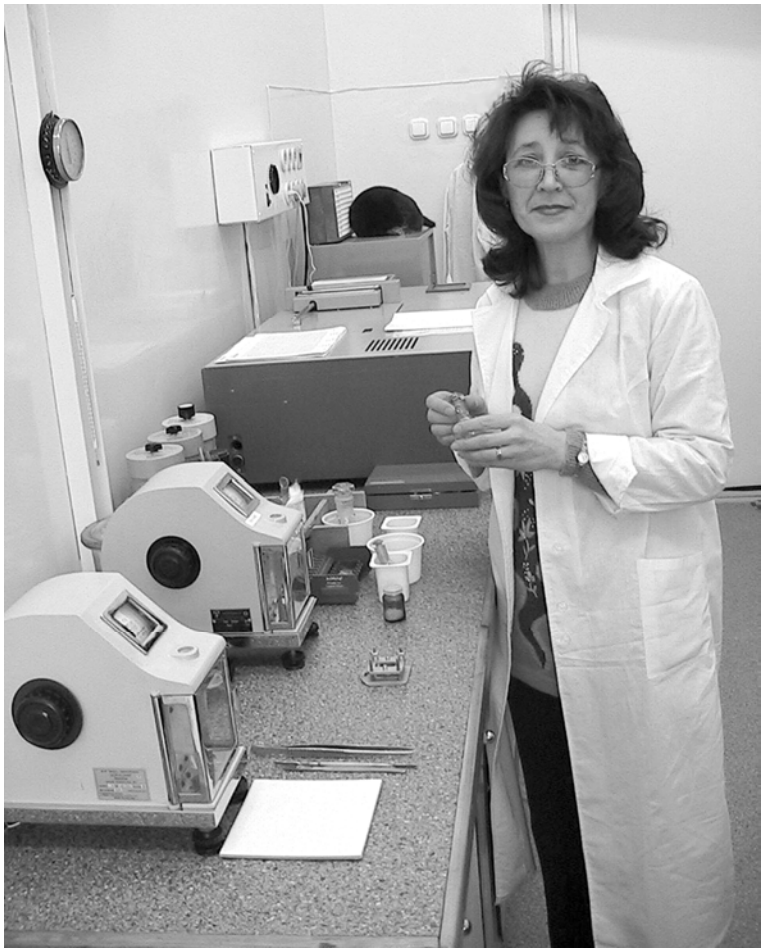


Е.Ф.Кривошапкина



С.Л.Смолева

Е.Н.Зайнуллина



Елена Устиновна Ипатова,
заведующая лабораторией
физико-химических методов исследований

Институт химии Коми НЦ УрО РАН активно участвует в работе центров коллективного пользования:

«Хроматография»
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

«Хромато-масс-спектрометрия»
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

«ЯМР-спектроскопия»
Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, Москва
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, Москва
Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа
Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Серьезные научные исследования невозможны без приборов соответствующего уровня. Пожалуй, в наибольшей степени это относится к такой экспериментальной науке, как химия.

Т.Г.Коровина, А.П.Карманов и Л.С.Кочева (1980 г.)

Из воспоминаний О.А.Севбо

При действовавшей в советские времена системе снабжения новое оборудование можно было ожидать только года через два, в лучшем случае через год, да и то его мог кто-либо перехватить. Стратегическим решением часто было приобретение так называемых «неликвидов» (оборудования, заявленного другими учреждениями и предприятиями как неиспользуемое, в основном это был дорогостоящий металлолом, но при некоторой доле везения можно было разыскать что-нибудь полезное). Информация о «неликвидах» хранилась в Москве, в специальной картотеке Центракадемснаба, а за самим оборудованием приходилось ездить по многим городам и весям нашей необъятной страны. Много времени, денег и нервов было потрачено на эти командировки, которые иногда и не приносили большой пользы – часто нам пытались подсунуть первостатейную рухлядь, которую не удалось во время списать... Очень кстати оказалось умение сотрудников буквально «из ничего» собирать и паять разные стеклянные установки и приспособления…

Становление института пришлось на непростые для российской науки годы. На рубеже веков финансирование научных организаций было, мягко говоря, неудовлетворительным. Несмотря на это, институту удалось сохранить и даже укрепить приборную базу, благодаря существенной модернизации «устаревшего» оборудования.

В настоящее время приборная база Института химии Коми НЦ УрО РАН полностью соответствует современным требованиям.

Компактные и надежные, современные приборы позволяют проводить самые сложные аналитические исследования. На снимке: ИК-Фурье спектрометр MIR-8000.

◄ Экстрактор-фильтр пульсационный.

Интенсификация процесса экстракции основана на периодической подаче и сбросе избыточного давления в рабочем объеме, при этом реакционная масса приходит в возвратно-поступательное движение. Постоянное обновление диффузионного пограничного слоя на поверхности твердой фазы способствует увеличению эффективности процесса экстракции.

Технические характеристики: рабочий объем – 630 л, давление – до 0,07 МПа.

Испаритель ротационный крупногабаритный ИР-10М

Технические характеристики: вместимость испарительной колбы – 4, 6, 10 л, мощность - 3.6 кВт.

Аналитическая ультрацентрифуга МОМ – 3180

Назначение: седиментационный анализ, исследование поступательного трения макромолекул в разбавленных растворах, определение молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Технические характеристики: скорость вращения аналитического ротора – до 65000 оборотов в минуту.

▼

Газовый хроматограф ХРОМ – 5

Назначение: рутинные анализы высокоактивных соединений.

Технические характеристики: колонка – насадочная, интервал температур – 50…260°С, газ-носитель – аргон, неподвижная фаза – SE 30, SE 54, FFAP, СКТФ-810, ПЭГ- 20.

ИК- спектрометр SPECORD M80 (двухлучевой, 3 решетки)

Назначение: функциональный анализ органических и неорганических веществ, находящихся в жидком и твердом агрегатном состоянии.

Технические характеристики: спектральный диапазон – 4000…400 $см^{-1}$, фотометрическая воспроизводимость +/- 0,05 % Т, источник – NiCr, разрешающая способность - ≤ 0.5 % $см^{-1}$, минимальная длина шага – 0,1 $см^{-1}$, время интегрирования – 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60 с.

Сканирующий фотоседиментограф ANALYSETTE 20

Назначение: анализ дисперсных систем.

Технические характеристики: размер анализируемых частиц – 20…50 микрон, автоматическое построение распределения частиц по размерам.

Хроматограф Кристалл 2000 (2 модуля)

Назначение: анализ сложных смесей моно- и сесквитерпеноидов, производных тритерпеноидов и стероидов, а также хлор- и фосфорорганических пестицидов.

Технические характеристики: колонка – капиллярная, насадочная, интервал температур – 50…400°С, газ-носитель – гелий.

Электропечь вакуумная СШВЭ-1.2,5/25 И2

Технические характеристики: номинальная температура – 2500°С, размер рабочего пространства: диаметр – 100 мм, высота – 250 мм, масса садки – 12 кг, среда в рабочем пространстве – вакуум, инертный газ.

Электропечь Linn High Therm HT 1800

Технические характеристики: номинальная температура – 1750°С, размер рабочего пространства – 130×190×160 мм, среда в рабочем пространстве – воздух.

Машина разрывная ИР 5057-50

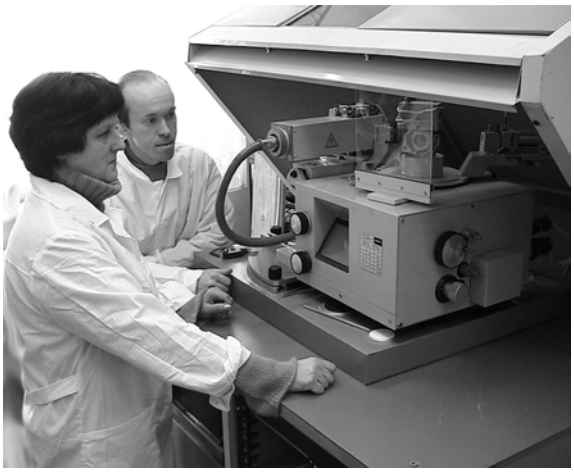
Назначение: испытания прочности материалов (пластмасс, керамик) на изгиб, сжатие, растяжение.

Технические характеристики: максимальное усилие – 50 000 Н.

Дериватограф Q-1500 D ►

Назначение: комплексное термоаналитическое устройство, измеряющее температуру, изменение массы, скорость изменения массы и изменение содержания тепла исследуемого вещества в зависимости от времени.

Технические характеристики: масса исследуемого вещества – 0…10 г, диапазон температур – 5…1500°C, скорости нагрева: 0.6, 1.25, 2.5, 3.75 — 5, 7.5, 10, 15, 20 град /мин.



Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М

Назначение: структурные исследования и фазовый анализ поликристаллических материалов.

Технические характеристики: гониометр θ-2θ типа, рентгеновская трубка 2.5 кВт с медным анодом, скорость сканирования – 1/32…16 град/мин.

ЯМР – спектрометр TESLA BS 587A на ядрах ^{13}C и ^{1}H

Назначение: определение структуры органических соединений и состава смесей, посредством измерения спектров ядерного магнитного резонанса в жидкостях.

ИК- Фурье – спектрометр MIR 8000

Назначение: функциональный анализ органических и неорганических веществ, находящихся в жидком и твердом агрегатном состоянии.

Технические характеристики: спектральный диапазон – 4000…400 $см^{-1}$, разрешение – 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 $см^{-1}$, источник – SiC.

КАДРОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. ИНТЕГРАЦИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ

Важнейшим фактором, определяющим научный потенциал института, является квалификация сотрудников. Сегодня в Институте химии Коми НЦ УрО РАН работают выпускники Сыктывкарского государственного университета, Сыктывкарского лесного института, Коми государственного педагогического института, а также ведущих вузов страны: Московского государственного университета, Ленинградского (Санкт-Петербургского) государственного университета, Ленинградского технологического института, Ленинградской (Санкт-Петербургской) лесотехнической академии, Уфимского нефтяного института, Ивановского химико-технологического института, Тюменского государственного университета, Вятского государственного гуманитарного университета, Куйбышевского политехнического института, Поморского государственного университета.

Большое внимание в Институте химии уделяется подготовке научных кадров высшей квалификации. За десять лет существования института двое сотрудников защищитили докторские диссертации: *А.П.Карманов* «Структура и полимерные свойства природного лигнина и его биосинтетических аналогов – дегидрополимеров» (1996), *В.А.Дёмин* «Окислительная деструкция лигнина и целлюлозы пероксиреагентами» (1997) и 20 сотрудников – кандидатские диссертации: *С.А.Рубцова* «Терпены и их производные сульфатного скипидара и камфорного масла» (1996), *Г.Г.Зайнуллин* «Синтез и свойства искусственных кристаллов изоморфного ряда» (1997), *П.В.Истомин* «Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме» (1998), *В.Ю.Беляев* «Гидродинамические свойства лигнина и дегидрополимеров» (1999), *И.В.Клочкова* «Муллитообразование в природных объектах и модельных системах» (2000), *Д.В.Матвеев* «Полимеризация монолигнолов и исследование структуры природного лигнина» (2000), *З.И.Кормщикова* «Керамические материалы на основе маложелезистых бокситов» (2000), *Т.А.Марченко* «Топологическая структура макромолекул лиственных лигнинов» (2001), *Д.В.Белых* «Выделение производных хлорофилла из растительного сырья и синтез амидов хлорина e_6» (2001), *В.Э.Грасс* «Образование и структурная эволюция оксикарбидных соединений алюминия при карботермическом восстановлении маложелезистых бокситов» (2001), *П.А.Ситников* «Синтез и свойства карбидных соединений алюминия» (2002), *А.Ю.Бугаева* «Влияние оксида иттрия на свойства двойных алюминийсодержащих оксидов и керамики на их основе» (2003), *Е.В.Удоратина* «Влияние сольволиза на процессы делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода» (2003), *И.Ю.Чукичева* «Алкилирование фенолов монотерпеновыми углеводородами» (2003), *Д.В.Кузьмин* «Исследование химической и топологической структуры лигнина древесины лиственницы и акации» (2004), *С.А.Макаров* «Экспериментальное и теоретическое изучение основных закономерностей синтеза и устойчивости золей оксидов алюминия, кремния и титана» (2004), *Т.В. Хуршкайнен* «Выделение и исследование кислых компонентов липидов древесной зелени пихты и ели» (2004), *Т.П.Щербакова* «Делигнификация хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода» (2005), *Л.Л.Фролова* «Синтез хиральных кислородсодержащих монотерпеноидов» (2005), *И.В.Логинова* «Селективное окисление органических сульфидов диоксидом хлора» (2005).

Институт химии Коми НЦ УрО РАН имеет лицензию №24Н-0366 от 31 марта 2000 г. на право ведения образовательной деятельности в сфере послевузовского образования по 6 специальностям:
02.00.03 «Органическая химия»,
02.00.04 «Физическая химия»,
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»,
02.00.13 «Нефтехимия»
02.00.21 «Химия твердого тела»,
05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»,
05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Немалый вклад в воспитание молодых научных кадров вносит межвузовский учебно-научный центр «Физико-химическая биология», организованный в 1999 году по решению Президиума Коми НЦ УрО РАН и руководства Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института. Центр возглавляют академик РАН Ю.С.Оводов и член-корреспондент РАН А.В.Кучин. Творческий коллектив сотрудников академических институтов, участвующих в образовательном процессе Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института, осуществляет подготовку и чтение курсов лекций, проведение практических и лабораторных занятий по специальностям «химия природных соединений» и «физико-химическая биология», занимается организацией совместных научно-исследовательских работ по всестороннему изучению возобновляемого растительного сырья Республики Коми, привлекая студентов старших курсов к исследовательской работе в период производственной практики, выполнения курсовых и дипломных работ.

За период 1999 – 2005 гг., в соответствии с учебным планом УНЦ «Физико-химическая биология», сотрудниками Института химии проводились занятия по следующим дисциплинам: «Химия растительных низкомолекулярных соединений» (А.В.Кучин , Л.П.Карманова), «Методы исследования природных соединений» (Д.В.Белых), «Структурная организация растительных биополимеров» (А.П.Карманов), «Фрактальный анализ высокомолекулярных компонентов древесины. Синергетика» (А.П.Карманов), «Недревесное растительное сырье» (Л.С.Кочева).

А первое знакомство с Миром Науки для многих талантливых ребят начинается с увлекательных занятий по «Истории и методологии химических наук», которые проводит в Малой академии школьников старший научный сотрудник Института химии Юрий Сергеевич Матвеев.

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

Институт химии Коми НЦ УрО РАН регулярно выступает организатором Всероссийских научных форумов. Благодаря ярким интересными выступлениями участников, эти встречи неизменно становятся заметным событием для российской науки, а в последние годы приобретают международный масштаб.

Летом 1989 года на базе Отдела химии Коми НЦ УрО АН СССР состоялась ***Всесоюзная конференция «Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов»***, организованная Научным советом АН СССР по проблеме физико-химических основ получения новых неметаллических неорганических материалов, Отделением физико-химии и технологии неорганических материалов АН СССР, правлением Коми областной организации Союза НИО СССР. На обсуждение были вынесены актуальные вопросы получения неорганических оксидных и бескислородных материалов, покрытий, керамики, стекломатериалов при использовании бедного природного сырья и промышленных отходов, были представлены доклады по направлениям: «Оксидные и бескислородные жаропрочные материалы из отходов промышленности, некондиционного и нетрадиционного сырья», «Физико-химические и технологические аспекты получения материалов золь-гель методом», «Синтез и технология новых эффективных стекломатериалов и изделий на основе горных пород, отходов производства и малодефицитного сырья», «Физико-химические основы получения температуроустойчивых покрытий с использованием продуктов переработки некондиционного сырья и отходов промышленности», «Физико-химические основы создания и технология фосфатных материалов (композитов, клеев, эмалей, теплоизоляторов и др.) на основе бедных фосфатных руд, промышленных отходов и другого сырья», «Физико-химические исследования и технология получения вяжущих материалов с использованием техногенных продуктов (шламов черной и цветной металлургии, фосфогипса, отходов производства бетонов и др.)», «Получение керамических материалов на базе имеющихся производств Коми АССР с целью создания безотходных и экологически чистых производственных процессов».

Конференция наглядно продемонстрировала, что к концу 80-х годов XX века Россия являлась одним из крупнейших производителей сырья и изделий из керамики. Керамическая индустрия была самодостаточной, обеспечивая страну необходимой номенклатурой продукции. Весьма впечатляющими были и успехи ученых и инженеров, ряд разработок которых имел мировой приоритет. Это и открытие сегнетоэлектриков, пионерские разработки керамики для ядерного топлива (ТВЭЛ), синтез ультрадисперсных алмазных порошков и технология изделий из них, инструментальная керамика на основе карбонитридов титана, синтез сверхпроводящей керамики и многое другое. Следует отметить и высокий уровень фундаментальных исследований. В этой связи уместно привести заключение Федерального аналитического центра при правительстве США, в котором, в частности, говорится: «... достижения советских ученых в исследовании разрушения керамических материалов представляют значительный интерес. Усилия Соединенных Штатов в области создания керамической брони могут быть значительно облегчены вследствие использования теоретических и экспериментальных данных, полученных советскими специалистами... Советские работы в области создания керамической брони опередили Запад по крайней мере на несколько лет».

Проведенная конференция способствовала развитию в Республике Коми исследований в области керамических материалов. В последующие годы учеными Отдела химии Коми НЦ УрО РАН и Сыктывкарского государственного университета был выполнен широкий спектр научных и технологических разработок, позволивший установить, что в регионе имеется богатая и разнообразная сырьевая база для различных специальных видов керамики и создания новых промышленных предприятий, ориентированных на выпуск перспективных керамических и композиционных материалов обширного ассортимента как для нужд республики, так и для экспорта за ее пределы. Однако в результате общего кризиса экономики страны планы развития композиционно-керамического производства в Республике Коми, связанные со строительством специального керамического центра «Орбита» и керамического завода в Ухте оказались незавершенными или нереализованными.

В сложившейся ситуации ***расширенное заседание президиума Коми научного центра УрО РАН по проблеме создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья и продуктов его переработки в Республике Коми***, состоявшееся 11 апреля 1994 года, было чрезвычайно актуальным. На заседании присутствовали члены президиума Коми научного центра: М.П.Рощевский, Н.И.Тимонин, Б.А.Голдин, А.В.Кучин, Н.А.Манов, П.Н.Шубин, В.А.Витязева, В.Н.Подоплелов, Э.Н.Новожилова, А.Д.Напалков, А.И.Таскаев, представители Уральского отделения РАН: Г.П.Швейкин (директор Института химии твердого тела УрО РАН), А.Н.Дмитриев (зам. директора Института металлургии УрО РАН), представители Отдела химии, Института геологии, Института физиологии, Института экономики и социальных проблем Севера, представители других республиканских организаций.

Заслушав представленные доклады и обсудив положение, сложившееся в области исследований по спецкерамическим материалам и внедрению их результатов в сферу производства Республики Коми, Президиум Коми НЦ УрО РАН отметил, что разработка нетрадиционных технологий получения керамических порошков и перспективных конструкционных и функциональных материалов дает реальный шанс для Республики Коми по ускорению выхода из экономического кризиса за счет вывоза наукоемкой промышленной продукции в другие регионы, добиться улучшения демографической ситуации в поселках вблизи месторождений, где наблюдается избыток трудовых ресурсов, вовлечения местной сырьевой базы в производственную сферу.

Чл.-корр. РАН А.В.Кучин, чл.-корр. РАН В.Г.Бамбуров, академик РАН М.П.Рощевский и академик РАН Г.П.Швейкин открывают конференцию (2001 г.)

Спустя три года, 4 – 7 сентября 1997 г. в Институте химии Коми научного центра УрО РАН при организационной поддержке Научного совета РАН по неорганической химии, Научного совета РАН по новым неметаллическим неорганическим материалам, Уральского отделения РАН, Отделения физикохимии и технологии неорганических веществ РАН состоялась ***Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов»***. Обсуждение работ и достижений в рамках обозначенной темы позволило углубить понимание взаимосвязи «состав-структура материала», установить принципиально новые пути улучшения свойств керамических материалов на основе оксидных, карбидных и оксидно-карбидных фаз.

На обсуждение конференции были вынесены доклады по направлениям: «Керамические оксидные и бескислородные материалы из нетрадиционного сырья», «Использование золь-гель процессов в технологии получения керамических материалов», «Композиции и стекло-керамики на основе горных пород и отходов переработки минерального сырья», «Материалы и технологии получения стекло- и поликристаллических покрытий с использованием некондиционного сырья», «Керамические материалы для базовых производств Республики Коми и экология производственных процессов».

Очередная ***Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства»*** состоялась 4 – 8 июня 2001 г. К числу организаторов присоединились Научный совет РАН по адсорбции, Объединенный ученый совет по химии УрО РАН, Российское керамическое общество, Сыктывкарский государственный университет, ВНИИ межотраслевой информации.

В работе конференции приняли участие представители академических институтов, университетов, технологических центров, специалисты в области материаловедения и производства керамических и композиционных материалов из различных городов Российской Федерации, а также Украины и Беларуси.

Научная программа конференции включала рассмотрение новых подходов к решению актуальных задач, сформулированных в рамках приоритетных фундаментальных проблем современного материаловедения: «Керамические оксидные и бескислородные материалы», «Наносостояние, ультрадисперсные системы и материалы на их основе», «Композиционные материалы с керамическими и полимерными матрицами», «Новые и традиционные источники сырья для современных керамических материалов».

Участники Всероссийской конференции«Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». Сыктывкар, 4 июня 2001 г.

В работе конференции были отмечены как приоритетные следующие направления: квантовохимическое моделирование фундаментальных свойств керамических материалов, использование золь-гель процессов при получении наночастиц и нанокристаллических материалов и связующих; кристаллохимический подход в проектировании свойств керамических материалов.

Успеху конференции во многом способствовала финансовая поддержка Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Республики Коми.

20 – 24 июня 2004 года Сыктывкар в пятый раз принимал специалистов в области керамического и композиционного материаловедения. ***Организаторами Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы»*** по традиции выступали Институт химии Коми научного центра УрО РАН и Сыктывкарский государственный университет. Результаты исследований оксидных и бескислородных керамических материалов, композиционных материалов с керамическими и полимерными матрицами, гибридных органо-неорганических материалов, ультрадисперсных систем представляли как авторитетные ученые, так и только начинающие научную карьеру аспиранты. Впервые в рамках конференции была организована работа Школы молодых ученых «Новые композиционные материалы». В работе научных сессий приняли участие представители академической, вузовской и отраслевой науки из различных регионов России, а также Украины, Беларуси, Кыргызстана, Германии; со специальным визитом посетил конференцию секретарь отдела по науке и технике Посольства Китайской Народной Республики в Российской Федерации.

Научная программа Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004» включала:
- обсуждение актуальных проблем в области исследования керамических материалов, в том числе физико-химических основ технологий оксидных и бескислородных керамических материалов, строения, свойств и применения композиционных материалов с керамической матрицей, новых и традиционных источников сырья для современных керамических материалов;
- обсуждение актуальных проблем в области исследования ультрадисперсных систем и наноструктурных материалов, включая современные технологии их получения;
- обсуждение актуальных проблем в области исследования композиционных материалов с полимерной матрицей и гибридных органо-неорганических материалов.

Подробную информацию о V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» читайте в разделе «События».

На конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004». Ш.Ш.Шабанов (Дагестанский государственный университет), Г.Д.Семченко (Харьковский политехнический институт)

Состоявшиеся конференции послужили развитию фундаментальных исследований, углублению понимания основных закономерностей формирования микроструктуры керамических материалов и связи параметров их микроструктуры с механическими свойствами. Участие в конференциях ведущих ученых и технологов способствовало развитию исследовательских и опытно-технологических работ в Республике Коми.

Столь же значимым явлением в жизни российской науки стали конференции по проблемам химии и технологии растительных веществ. Инициатива проведения в Сыктывкаре на базе Института химии ***I-го Всероссийского совещания «Лесохимия и органический синтез»*** 3 – 6 октября 1994 г. была поддержана Объединенным ученым советом по органической химии УрО РАН. Специалисты из 20 научных и производственных организаций 12 городов России представили на обсуждение более 70 фундаментально-научных и прикладных работ по направлениям: «Экстрактивные и низкомолекулярные компоненты древесины», «Лигнин и целлюлоза».

Из воспоминаний Л.П.Кармановой

Первое совещание помогло нам глубже утвердиться в перспективе исследований, наладить первые знакомства с коллегами из других институтов, занимающихся природными соединениями… Из Уфы приехал Леонид Васильевич Спирихин – замечательный специалист, маэстро в области ЯМР. Он помог нам снять первый спектр полипренолов, выделенных из хвои ели. Этот спектр был очень важен для нас, поскольку подтвердил, что мы научились выделять полипренолы. В это же время в Сыктывкар приезжал Александр Макарович Моисеенков (ИОХ РАН, Москва). Цель его приезда также была связана с полипренолами. Его вклад в разработку синтеза этих соединений неоценим, он был большим ученым, и благословил нас на работу с полипренолами, считая, что за ними будущее…

Проведение совещаний 1 – 4 октября 1996 г. и 28 сентября – 2 октября 1998 г., при организационном участии Научного совета «Химия и технология возобновляемого растительного сырья» и Сыктывкарского лесного института, способствовало дальнейшему развитию форума.

Участники I Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ»
Сыктывкар, сентябрь 2000 г., экскурсия в с.Усть-Вымь – центр зарождения и распространения православия в Коми

Чл.-корр. РАН А.В.Кучин, Н.М.Большаков, академик РАН Ю.С.Оводов и зам.председателя Президиума Коми научного центра А.Ф.Сметанин открывают первую Всероссийскую конференцию «Химия и технология растительных веществ».

25 – 30 сентября 2000 года Институтом химии Коми НЦ УрО РАН совместно с Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН, Научным советом «Химия и технология возобновляемого растительного сырья», Сыктывкарским лесным институтом, Объединенным ученым советом по химии УрО РАН, Учебно-научным центром «Физико-химическая биология» и Научным советом по органической и элементоорганической химии при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и подпрограммы «Экологически безопасные и ресурсосберегающие процессы химии и химической технологии» ФЦНТП была организована ***первая Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ»***. В работе конференции приняли участие ученые вузов и академических учреждений, а также специалисты в области химии и химической переработки растительного сырья из Архангельска, Иркутска, Йошкар-Олы, Казани, Коряжмы, Красноярска, Липецка, Москвы, Мурманска, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Сыктывкара, Тюмени, Ульяновска, Уфы, Черноголовки. Были обсуждены доклады по направлениям: «Структура, свойства и химическая модификация физиологически активных пищевых и промышленных биополимеров и низкомолекулярных соединений растительного происхождения», «Технология и экология лесохимических производств. Химия древесины». В рамках конференции состоялось заседание круглого стола «Лесохимия-2000», основной целью которого стала демонстрация последних достижений в области химической переработки растительного сырья и обсуждение прогрессивных, экономически рентабельных наукоемких технологий, перспективных для инвестирования и внедрения на предприятиях лесного комплекса. Материалы были рекомендованы для публикации в журнале «Химия растительного сырья» (г. Барнаул).

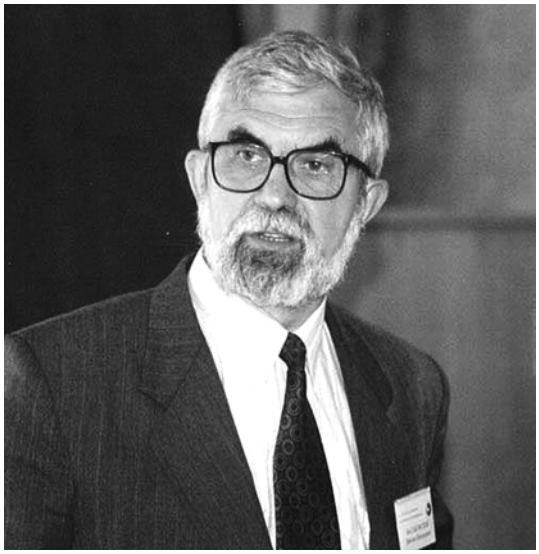
В 2002 году эстафету проведения конференции принял Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, а в 2004 году – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов). ***IV Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»*** вновь состоится в Сыктывкаре 26 – 30 июня 2006 г.

Информацию о конференциях читайте на веб-сайтах:
www.keram-inform.narod.ru
www.phytochemistry.narod.ru.

Академик РАН М.С.Юнусов
Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

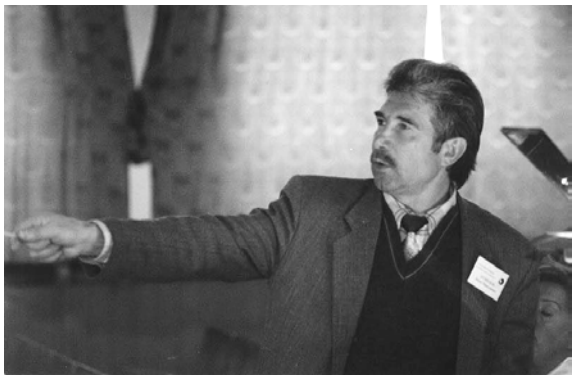
Профессор А.А.Семенов
Иркутский Институт химии СО РАН

Профессор Н.Г.Базарнова
Алтайский государственный университет, Барнаул

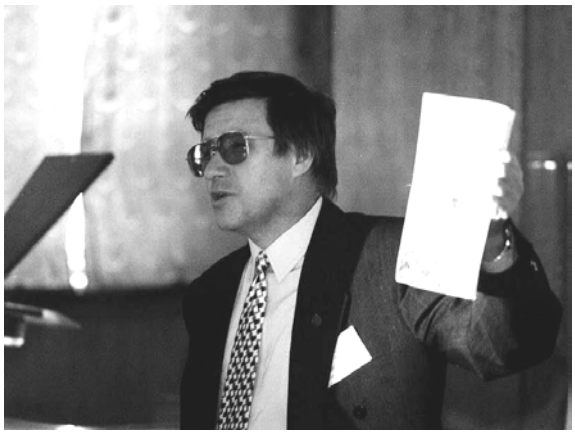


Чл.-корр. РАН В.Е.Васьковский
Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, Владивосток

Профессор А.И.Усов
Институт органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН, Москва



Профессор Б.Н.Кузнецов
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск



Профессор Е.Н.Офицеров
Ульяновский государственный университет

Раздел «К юбилею института» подготовлен по материалам научного архива и информационных изданий Коми научного центра УрО РАН:

Коми научному центру УрО РАН – 50 лет. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 1994. 160 с.

Коми научному центру УрО РАН – 60 лет. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2004. 212 с.

Борис Голдин. Серия академика РАН М.П.Рощевского «Вспоминая XX век». Вып. №9. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2001. 108 с.

М.П.Рощевский Избранные статьи и выступления. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2003. 264 с.

Личными воспоминаниями поделились сотрудники и ветераны Института химии Коми НЦ УрО РАН:

Галина Яковлевна Осипова (Тысячная), канд. хим. наук
Ветеран Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Людмила Алексеевна Никулина, канд. хим. наук
Доцент кафедры химии Сыктывкарского лесного института.

Людмила Павловна Карманова, канд. хим. наук.
Ведущий научный сотрудник лаборатории лесохимии Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Людмила Александровна Мельникова, канд. хим. наук
Доцент кафедры химии Сыктывкарского лесного института.

Борис Николаевич Дудкин, канд. хим. наук
Заведующий лабораторией коллоидно-химического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Олег Анатольевич Севбо
Научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Павел Валентинович Истомин, канд. хим. наук
Старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Структура института

ДИРЕКЦИЯ

Директор
Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Заместитель директора по научным вопросам
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук

Заместитель директора по общим вопросам
Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ

Ученый секретарь
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук

НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Лаборатория лесохимии
Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория сероорганических соединений
Заведующая: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии древесины
Заведующий: Валерий Анатольевич ДЁМИН

Лаборатория физикохимии лигнина
Заведующий: Анатолий Петрович КАРМАНОВ

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения
Заведующий: Борис Николаевич ДУДКИН

Лаборатория керамического материаловедения
Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследований
Заведующая: Елена Устиновна ИПАТОВА

Группа физики твердого тела
(в составе лаборатории керамического материаловедения)
Руководитель: Борис Алексеевич ГОЛДИН

Группа технологии и механики материалов
(в составе лаборатории керамического материаловедения)
Руководитель: Зинаида Ильинична КОРМЩИКОВА

Технологическая группа
(в составе лаборатории лесохимии)
Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

НАУЧНО-ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Бухгалтерия
Главный бухгалтер: Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА
Зам. главного бухгалтера: Марина Валерьевна ЧАБИНА

Отдел кадров
Начальник: Евгений Степанович ЮРКИН

Отдел информации
Начальник: Владислав Эвальдович ГРАСС

Патентно-лицензионный отдел
Начальник: Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Научная библиотека
Библиотекарь: Елена Ивановна УРАЗОВА

Группа материально-технического снабжения
Ведущий инженер: Ольга Николаевна ГРИБОВА

Служба охраны труда
Ведущий инженер: Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Канцелярия
Заведующая: Марина Владимировна ДРУГОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз
Председатель: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

Совет молодых ученых
Председатель: Петр Александрович СИТНИКОВ

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

Председатель совета
Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Ученый секретарь совета
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук

Валерий Юрьевич БЕЛЯЕВ
кандидат химических наук

Валерий Анатольевич ДЁМИН
доктор химических наук

Борис Николаевич ДУДКИН
кандидат химических наук

Борис Алексеевич ГОЛДИН
доктор геолого-минерал. наук

Геннадий Габдулович ЗАЙНУЛЛИН
кандидат геолого-минерал. наук

Павел Валентинович ИСТОМИН
кандидат химических наук

Анатолий Петрович КАРМАНОВ
доктор химических наук

Людмила Сергеевна КОЧЕВА
кандидат химических наук

Зинаида Ильинична КОРМЩИКОВА
кандидат технических наук

Юрий Сергеевич МАТВЕЕВ
кандидат химических наук

Юрий Семенович ОВОДОВ
академик РАН, доктор хим. наук

Ирина Вадимовна ПИЙР
кандидат химических наук

Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук

Юрий Иванович РЯБКОВ
кандидат химических наук

Члены ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН
Первый ряд: С.А.Рубцова, Ю.С.Матвеев, Л.С.Кочева, А.П.Карманов, И.В.Клочкова, Ю.С.Оводов, Б.А.Голдин,
второй ряд: В.А.Демин, Г.Г.Зайнуллин, З.И.Кормщикова, Б.Н.Дудкин, П.В.Истомин, А.В.Кучин

СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И ВОЗРАСТНОЙ СТРУКТУРЕ НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ (без совместителей) на 01.12.2005 г.

	Численность			Возраст	
	Всего	Из них		до 29 лет (включит.)	старше 30 лет
		муж.	жен.		
НАУЧНЫЕ РАБОТНИКИ, в том числе	71	28	43	30	41
академики	---	---	---	---	---
члены-корреспонденты РАН	1	1	---	---	1
доктора наук	1	1	---	---	1
кандидаты наук	20	10	10	2	18
без ученой степени	49	16	33	28	21
в том числе по должностям:					
директор организации	1	1	---	---	1
зам. директора по н/в	1	---	1	---	1
ученый секретарь	1	---	1	---	1
советник РАН	---	---	---	---	---
руководитель структурного подразделения	3	2	1	---	3
советник структурного подразделения	---	---	---	---	---
главный научный сотрудник	---	---	---	---	---
ведущий научный сотрудник	2	---	2	---	2
старший научный сотрудник	9	7	2	---	9
научный сотрудник	11	4	7	2	9
младший научный сотрудник	29	8	21	19	10
прочие научные сотрудники	14	6	8	9	5

Численность всех работников, состоящих в списочном составе на 01 декабря 2005 г. 105 чел.
Средний возраст: докторов наук – 57 лет, кандидатов наук – 43,1 лет, научных работников без степени – 32,2 лет.

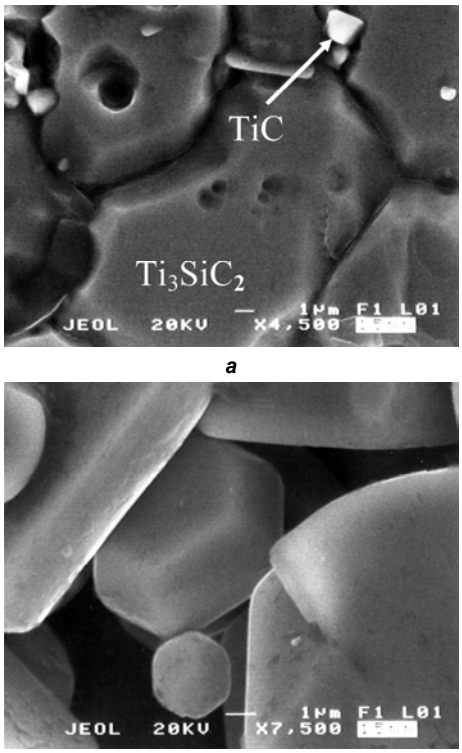
Итоги года

ВАЖНЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2004 ГОД

В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

1. Установлено, что добавка $TiSi_2$ при спекании керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 приводит к разрушению примесей легкоокисляемых карбидных фаз, в частности TiC, что оказывает положительное влияние на окислительную устойчивость материала.
Лаборатория керамического материаловедения

Аннотация. Как правило, в материалах на основе Ti_3SiC_2 содержатся примеси легко поддающихся окислению карбидных фаз, например TiC (рис. 1а). При спекании таких материалов с добавкой $TiSi_2$ при температурах превышающих температуру плавления $TiSi_2$ происходит растворение карбида в жидкой фазе, в результате чего удается резко снизить содержание нежелательных карбидных примесей в конечном продукте (рис. 1б). За счет этого повышается устойчивость материала к окислению и улучшаются высокотемпературные эксплуатационные характеристики материалов на основе Ti_3SiC_2 в окислительных условиях.



а

б

Рис. 1. *Микрофотография керамики на основе Ti_3SiC_2: без добавки $TiSi_2$ (а); с добавкой $TiSi_2$ (б).*

В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

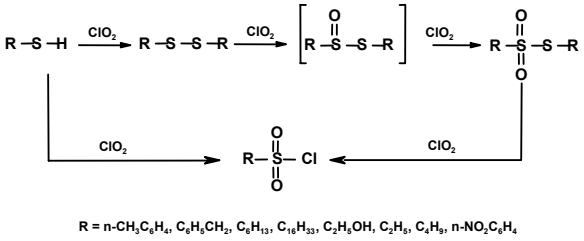
1. Разработан способ получения ультратонкого алюмооксидного волокна, основанный на самоорганизации органо-неорганической композиции в процессе релаксации внутренних напряжений, обусловленных процессом механической активации.
Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Аннотация. Методом *in situ* синтеза получен композит состава – «карбамид-формальдегидная смола – наночастицы оксида алюминия». Интенсивная механическая обработка полученного материала в режиме циклического нагревания и охлаждения и последующая тиксотропная релаксация структуры материала, в процессе самоорганизации, приводит к образованию нитевидных волокон органо-неоганического состава. Обжиг волокон при высоких температурах позволяет получать ультратонкое волокно алюмооксидного состава.

Рис. 2. *Фотография волокна.*

В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Разработан новый метод получения сульфонилхлоридов окислением тиолов диоксидом хлора.
Лаборатория сероорганических соединений



R = n-$CH_3C_6H_4$, $C_6H_5CH_2$, C_6H_{13}, $C_{16}H_{33}$, C_2H_5OH, C_2H_5, C_4H_9, n-$NO_2C_6H_4$

Аннотация. Окислением гексан- и фенилметантиолов в дихлорметане избытком диоксида хлора при полной конверсии тиолов получены гексан- и фенилметансульфонилхлориды с выходом 70-85%.

2. Получен ряд энантиомерно чистых бифункциональных монотерпеноидов борнановой структуры для синтеза хиральных восстанавливающих реагентов и лигандов для металлокомплексного анализа.
Лаборатория лесохимии

Аннотация. Камфорохинон и его производные – кето- и аминоспирты, диолы, оксимы – широко используются в органической химии в качестве важных хиральных интермедиатов для синтеза оптически активных натуральных продуктов, лигандов для получения катализаторов и комплексов различных металлов, хиральномодифицированных алюмо- и боргидридных восстановительных реагентов. Для этих реакций необходимы энантиомерно чистые вещества. Окислением (+)- и (-)-бромкамфоры воздухом в присутствии NaI или KI в среде ДМСО с высоким выходом получены (-)- и (+)-камфорохинон. Показано, что реакция сопровождается образованием небольшого количества камфорного ангидрида, щелочным гидролизом которого получены (+)- и (-)-камфорная кислота. Установлено, что (+)-бромкамфора образует (-)-камфорохинон и из (-)-бромкамфоры – (+)-камфорохинон.

Восстановлением энантиомеров камфорохинона $LiAlH_4$ в среде кипящего Et_2O с выходом 89-91% получены энантиомеры 2-экзо-3-экзо-борнандиола. Определено, что побочными продуктами реакции является 2-эндо-3-экзо- и 2-экзо-3-эндо-борнандиолы. Конденсацией камфорохинона с этилендиамином с выходом 70% синтезирован циклический диимин.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2004 ГОДУ И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ

Биопрепарат «Вэр'ва»
Лаборатория лесохимии

Области коммерческого использования результатов. Использование биопрепарата сельхоз- и агропромышленными предприятиями; министерством сельского хозяйства, управляющими фирмами сельско-хозяйственных предприятий, фермерами в зонах с неблагоприятными погодными условиями и с повышенными сроками созревания.
Стратегия выведения на рынок разрабатываемой технологии. Создание предприятия по производству препарата на территории Республики Коми с возможностью создания дочерних предприятий в зонах рискованного земледелия, а также поставки готовой продукции в эти регионы.

Золотая медаль IV Московского Международного салона инноваций и инвестиций за разработку «Биопрепарат из древесной зелени пихты, обладающий ростстимулирующей и фунгицидной активностью»

Получение стандартных растворов лигносульфоновых кислот и единого стандартного раствора лигнинных веществ
(хоздоговорная работа с ОАО «Котласский ЦБК»)
Лаборатория химии древесины

Образец стандартного раствора лигносульфоновых кислот (ЛСК) выделен из сульфитных щелоков ОАО «Котласский ЦБК» путем осаждения лигносульфоновых кислот с комплексной солью (гексааминкобальтихлоридом) с последующим растворением в растворе гидроксида натрия и обработкой катионообменной смолой. Стандартный раствор ЛСК предназначен для построения градуировочных графиков с целью определения массовой концентрации ЛСК в сточных водах сульфитного производства предприятия ОАО «Котласский ЦБК». Для получения единого стандартного раствора лигнинных веществ (ЛВ) использованы образцы разных видов лигнинсодержащих веществ ОАО «Котласский ЦБК» в определенной, технологически обоснованной, пропорции, полученные в соответствии с Патентом РФ № 2225001 из отработанных щелоков данного предприятия. Единый стандартный раствор ЛВ предназначен для построения градуировочных графиков с целью определения массовой концентрации ЛВ в природных водах сульфатных производств, очищенных сточных водах предприятия ОАО «Котласский ЦБК».

Выделение из сульфитного щелока стандартного раствора лигносульфоновых кислот для количественного анализа содержания лигносульфонатов в сточных водах ОАО «Соликамскбумпрома»
(хоздоговорная работа с ОАО «Соликамскбумпром»)
Лаборатория химии древесины

Стандартный раствор лигносульфоновых кислот (ЛСК) получен в соответствии с Патентом РФ № 2225001 из отработанного неупаренного сульфитного щелока предприятия ОАО «Соликамскбумпром» и предназначен для применения в качестве стандарта при определении количественного содержания лигносульфонатов в сточных и очищенных сточных водах данного целлюлозно-бумажного предприятия и природных водах, подверженных влиянию вышеуказанных стоков. Образец ЛСК выделен путем осаждения лигносульфоновых кислот с комплексной солью (гексааминкобальтихлоридом) с последующим растворением в растворе гидроксида натрия и обработкой катионообменной смолой.

ВАЖНЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2005 ГОД

В ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

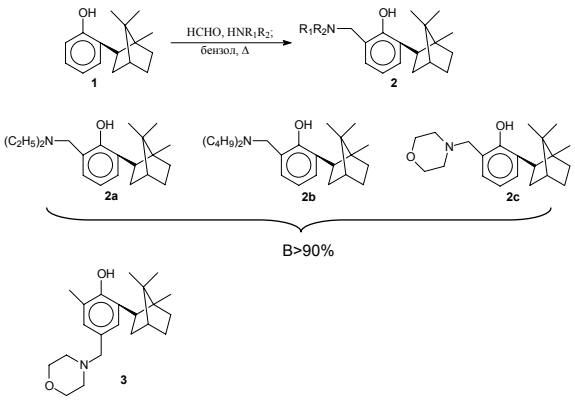
1. Впервые проведена количественная оценка антиокислительных свойств природных лигнинов различного ботанического происхождения. Получены лигнинные препараты с высокими антиоксидантными характеристиками, практически не уступающие по активности широко применяемым в медицинской практике синтетическим антиоксидантам.
Лаборатория физикохимии лигнина

Одной из основных причин возникновения и развития злокачественных опухолей, согласно современным воззрениям, является неферментативное свободнорадикальное окисление живых клеток. Характерной особенностью растительного биополимера лигнина является наличие фенольных групп нескольких типов с различной величиной pK, а также стабильных свободных феноксильных радикалов, обуславливающих наличие парамагнитных свойств. Это позволило предположить, что лигнины могут обладать антиоксидантными свойствами и являться эффективными онко- и геропротекторами.

В условиях *in vitro* изучены антиокислительные свойства различных лигнинов в сравнении с известными синтетическими антиоксидантами и препаратами растительного происхождения. Для количественной оценки интегральной антиоксидантной активности лигнинов, выделенных из природного растительного сырья, использовали кулонометрический и хемилюминесцентный методы. Сравнительные исследования выявили высокую степень корреляции этих двух методов (r = +0.94). Показано, что лигнины проявляют выраженную антиоксидантную активность, сравнимую с характеристиками известных синтетических антиоксидантов. Сделаны выводы о существенном вкладе лигнинов в общую антиоксидантную активность растительной пищи и перспективности разработок новых природных антиоксидантов на основе лигнинов. Это позволяет рекомендовать лигнины для использования в качестве основы препаратов профилактического и лечебного назначения.

В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Синтезирован ряд третичных аминотерпенофенолов по реакции Манниха с высокими выходами. Полученные аминотерпенофенолы являются потенциальными физиологически активными веществами и антиоксидантами.
Лаборатория лесохимии

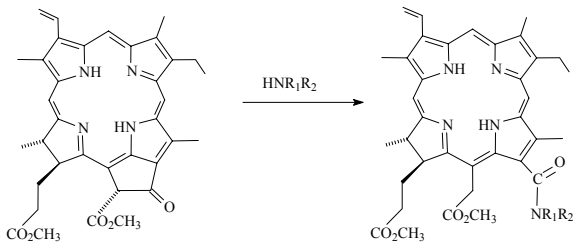


Производные аминофенолов, как и многие другие синтетические и природные антиоксиданты могут быть эффективны в предотвращении ряда заболеваний, включая вирусные инфекции и онкологические заболевания.

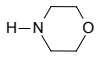
Аминометилирование ароматических соединений с подвижным атомом водорода (реакция Манниха) имеет большое значение для синтеза и модификации природных веществ и фармакологических препаратов, а также она обеспечивает удобный подход ко многим синтетическим строительным блокам, т.к. аминогруппа может быть легко переведена в другие функциональные группы.

Была проведена реакция Манниха *орто*-изоборнилфенола (1) с диэтиламином, дибутиламином и морфолином. Во всех случаях выход третичного амина (2a-2c) составил более 90%. При проведении реакции с 6-метил-2-изоборнилфенолом был получен *пара*-замещенный амин (3) с выходом около 30%.

2. Разработан метод функционализации производных хлорофилла с использованием реакции раскрытия экзоцикла при действии первичных и вторичных аминов. Синтезированы вещества, перспективные для применения в лечении онкологических заболеваний.
Лаборатория лесохимии



NHR_1R_2: $H_2NCH_2CH_2OH$; $H_2NCH_2CH_2NH_2$; $H_2N(CH_2)_6NH_2$; $HN(CH3)_2$; $HN(CH_2CH_3)_2$;



Предложенный метод позволяет вводить на периферию хлоринового цикла алкильные, ароматические и гетероциклические фрагменты, а также активные функциональные группы, которые могут быть использованы при дальнейших химических превращениях. В частности, алкилирование амино- и гидрокси-групп полученных таким образом 13-амидов хлорина e_6 позволяет ввести на периферию хлоринового цикла бензильный, аллильный и карборановый фрагменты. Химические превращения производных хлорофилла представляют интерес с точки зрения синтеза препаратов для онкологии.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2005 ГОДУ И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ

Разработаны высокотехнологичные отверждающие системы на основе эпоксидных смол для изделий с температурой эксплуатации до 120°С.
Лаборатория керамического материаловедения

Исследованы технологические, физико-механические и физико-химические характеристики эпоксидных матриц, полученных в результате отверждения эвтектическими смесями аминов и обеспечивающие температуру эксплуатации изделий конструкционного назначения до 120°С .

Исследованы закономерности изменения химической стойкости и термомеханических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных матриц, полученных с использованием различных реагентов, и неорганических нанодисперсных и микроволокнистых наполнителей. Установлено, что добавка 2% оксида кремния приводит к повышению приведенной температуры деструкции на 16…23 град., модуля упругости при изгибе на 1.4…5.2%, модуля упругости при растяжении на 4.4…8.8%. Также повышается стойкость полимера к действию кислоты на 40…58%, к действию щелочи на 40…48%. Определены факторы, позволяющие регулировать живучесть композиций, условную вязкость при комнатной температуре и при 50°С.

Определены направления исследований по разработке физико-химических основ создания теплостойких конструкционных композитных материалов для стеклопластиковых изделий (труб, покрытий и т.п.) с рабочей температурой эксплуатации до 150°С.

Разработан ремонтный состав РЕМЭК (ремонтная модифицированная эпоксидная композиция) с повышенными физико-механическими характеристиками на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиэтиленполиамина с высокой степенью наполнения.
Лаборатория керамического материаловедения

Состав РЕМЭК может быть рекомендован для устранения дефектов металлоконструкций, емкостей, трубопроводов и т.д., возникающих в процессе их эксплуатации в результате коррозии и механического износа, а также для склеивания металлических изделий.

Внедряется новая технология получения опытных и промышленных партий регулятора роста растений «Вэр'ва».
Лаборатория лесохимии

Отработана технология переработки древесной зелени пихты на пилотной установке с использованием реакционного фильтрационно-экстракционного модуля, разработаны технические условия на получение регулятора роста растений с фунгицидным действием. Получен гигиенический сертификат на биопрепарат «Вэр'ва».

Наработано 20 кг по действующему веществу (тритерпеновым кислотам) биопрепарата и передано для производственных испытаний на посевах картофеля в Московской области, льна-долгунца в Вологодской области, в сельхозпредприятия Республики Коми и Кировской области. Подготовлены патенты на использование биопрепарата.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

2004 г.

Почетной грамотой Республики Коми
(Указ Главы РК от 25.06.2004 г.) награждена Рубцова Светалана Альбертовна, канд. хим. наук, заместитель директора по научным вопросам.

Почетной грамотой Российской академии наук
(Постановление Президиума РАН и Совета профсоюзов работников РАН от 26.10.2004 г.) награждена Ипатова Елена Устиновна, заведующая аналитической лабораторией.

Премией Правительства Республики Коми
награжден Ситников Петр Александрович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

Стипендией Правительства Республики Коми
награждена Лоухина Инна Владимировна, младший научный сотрудник лаборатории коллоидно-химического материаловедения.

2005 г.

Почетной грамотой Республики Коми
(Указ Главы РК от 10.02.2005 г.) награжден Кучин Александр Васльевич, член-корреспондент РАН, доктор хим. наук, директор института.

Почетное звание
«Заслуженный работник Республики Коми»
(Указ Главы РК от 16.03.2005 г.) присвоено Кармановой Людмиле Павловне, канд. хим. наук, ведущему научному сотруднику лаборатории лесохимии.

Почетной грамотой Уральского отделения РАН
(Распоряжение УрО РАН от 02.06.2005 г.) награждена Фролова Лариса Леонидовна, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории лесохимии.

Почетной грамотой Уральского отделения РАН
(Распоряжение УрО РАН от 09.11.2005 г.) награжден Матвеев Юрий Сергеевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории лесохимии.

Стипендией Правительства Республики Коми
награжден Кривошапкин Павел Васильевич, младший научный сотрудник лаборатории коллоидно-химического материаловедения.

Диссертации, ученые звания

Дмитрий Вячеславович Кузьмин 16 марта 2004 года на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете защитил диссертацию «Исследование химической и топологической структуры лигнина древесины лиственницы и акации» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Научные руководители:
доктор хим. наук Карманов А.П.,
кандидат хим. наук Кочева Л.С.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук Афанасьев Н.И.
кандидат техн. наук Попов В.М.
Ведущая организация:
Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск

Актуальность темы. Лигнины относятся к классу высокомолекулярных органических природных соединений растительного происхождения. В отличие от многих других биополимеров, включая целлюлозу, лигнины характеризуются изменчивостью и поливариабельностью структурной организации макромолекул. Один из ключевых факторов, определяющих строение лигнина как объекта биологической природы, – это его филогенетическая предыстория. Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что химическая структура макромолекул хвойных, лиственных и травянистых растений различна. Следует отметить, что многие аспекты структурной организации лигнинов различного ботанического происхождения остаются малоисследованными. Одной из актуальных проблем является установление конформации и конфигурации полимерных цепей лигнинов. Решение этой фундаментальной проблемы имеет большое значение для разработки современной концепции о топологической структуре природных лигнинов различных классов.

Актуальность исследований этого природного полимера также определяется значительной ролью, которую играет лигнин в технологических процессах химической переработки древесины с целью получения целлюлозы, бумаги и картона. Технология получения целлюлозосодержащих материалов из того или иного растительного сырья определяется и зависит в первую очередь от химической структуры и полимерных свойств входящего в его состав лигнина. В последние годы в технологию химической переработки древесины вовлекаются новые виды растительного сырья, включая древесину лиственных деревьев, выращиваемых на плантациях. Все это диктует необходимость более глубокого изучения лигнинов различного ботанического происхождения на химическом и топологическом уровнях структурной организации.

Одним из перспективных видов растительного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности является древесина акации (робинии). Это обусловлено высоким содержанием целлюлозы (более 50%), быстрым приростом биомассы и устойчивостью акации к неблагоприятным экзогенным факторам. Следует отметить, что общая площадь плантаций акации в настоящее время достигла 3 млн. га. Лиственница относится к наиболее распространенным хвойным породам России. Широкому использованию древесины лиственницы в процессах химической переработки препятствует сравнительно низкий, среди хвойных пород, уровень изученности лигнина. В связи с этим исследования лигнинов лиственницы и акации актуальны как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2001-2005 гг. по теме: «Структурная организация, полимерные свойства и применение лигнина и других биополимеров растительного происхождения» № г.р. 01.2.00102726, в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Научные основы процессов полимеризации, структура и физико-химические свойства полимерных веществ и макромолекул синтетического и природного происхождения».

Цель и задачи исследования. Целью работы является получение новых знаний о химической и топологической структуре макромолекул лигнинов, выделенных из хвойной и лиственной древесины. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:
- установление особенностей химического строения лигнинов лиственницы и акации;
- изучение транспортных свойств макромолекул в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики;
- оценка молекулярных масс и определение конформационных и скейлинговых характеристик лигнинов.

Научная новизна. Впервые проведено сравнительное исследование химической и топологической структуры лигнинов, выделенных из древесины акации *Robinia pseudoacacia* и лиственницы *Larix sibirica*. Установлены особенности химического строения макромолекул, и выполнено отнесение исследуемых лигнинов к различным хемотаксономическим типам. Получены новые экспериментальные данные о полимолекулярном составе и гидродинамических свойствах хвойных и лиственных лигнинов. Предложена интерпретация гидродинамических и скейлинговых свойств разбавленных растворов лигнинов различного ботанического происхождения. Сопоставлением экспериментальных и теоретических данных впервые показано, что лигнин лиственницы относится к классу хаотически разветвленных полимеров, а лигнин акации – к классу звездообразных полимеров.

Практическая ценность работы. Полученные данные по химической и топологической структуре лигнинов могут быть использованы в научно-прикладных исследованиях, связанных с совершенствованием технологий химической переработки растительного сырья различного ботанического происхождения. Результаты исследования найдут применение при разработке теоретических основ структурной организации природных лигнинов.

Сергей Альбертович Макаров 19 мая 2004 года на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете (г. Челябинск) защитил диссертацию «Экспериментальное и теоретическое изучение основных закономерностей синтеза и устойчивости золей оксидов алюминия, кремния и титана» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Научный руководитель:
кандидат хим. наук Дудкин Б.Н.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук Сухарев Ю.И.
кандидат физ.-мат. наук Ванин А.И.
Ведущая организация:
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

Актуальность темы исследования. Исследования в области наносостояния признаны мировым сообществом приоритетным направлением на ближайшие 10…15 лет. В развитых странах наблюдается непрерывный рост бюджетных и коммерческих инвестиций, направленных на развитие нанотехнологий, которые широко используются в области информатики, в развитии гетерогенного катализа, в получении гибридных композиционных, оптических, медицинских, функциональных, керамических материалов.

Агрегативно- и седиментационно-устойчивые золи являются основой получения нанопорошков и наноструктурных материалов по золь-гель способу. Интерес к золь-гель системам значительно возрос, в связи с перспективностью их использования при получении гибридных органо-неорганических, наноструктурных материалов и темплатов.

Синтез золь-гель способом наночастиц заданного размера осложняется существованием большого количества значимых факторов, влияющих на конечный результат, что может приводить к низкой воспроизводимости основных параметров систем.

В литературе описано большое число экспериментальных работ, практическое использование которых затруднено из-за отсутствия обобщения содержащихся в них результатов и основных закономерностей формирования частиц в ходе химической конденсации продуктов гидролиза прекурсоров различной химической природы. Коллоидно-химическая теория рассматривает общие положения формирования и агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий, но не затрагивает влияния условий проведения реальных химических процессов, протекающих в дисперсионных средах различного состава, вследствие чего прогнозирование конечного результата невозможно. С этой точки зрения изучение влияния состава дисперсионной среды, химической природы прекурсора и других факторов на результаты синтеза золей оксидов и их агрегативную устойчивость является актуальным и своевременным.

Работа выполнена по тематическому плану Института химии КНЦ УрО РАН: «Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикрокристаллической структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов» (№ г.р. 01.2.00102729), при поддержке гранта УрО РАН для молодых ученых 2003 года и гранта программы ОХНМ РАН.

Цель работы. Синтезировать гидролизом прекурсоров различной химической природы золи оксидов алюминия, кремния и титана и установить закономерности влияния на размер частиц, электрокинетические, электроповерхностные свойства и агрегативную устойчивость полученных золей двух параметров – концентрации дисперсной фазы и состава дисперсионной среды.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:
- разработать методику синтеза золей оксидов алюминия, кремния и титана с разной объемной долей дисперсной фазы гидролизом прекурсоров различной химической природы и изучить влияние объемной концентрации дисперсной фазы на размеры формирующихся частиц;
- изучить влияние химической природы прекурсора и состава дисперсионной среды (присутствие индифферентных электролитов и органических соединений) на электрокинетические и электроповерхностные свойства синтезированных золей;
- провести расчет величины фактора замедления коагуляции для синтезированных золей, используя основные положения теории ДЛФО;
- изучить агрегативную устойчивость золей оксидов, синтезированных из прекурсоров различной химической природы, в дисперсионных средах, содержащих электролиты с одно- и двухзарядными противоионами.

Научная новизна. Впервые показано, что размеры частиц дисперсной фазы золей оксидов алюминия, кремния и титана, синтезированных гидролизом прекурсоров различной химической природы, в узком интервале объемной доли дисперсной фазы (0,1…2,5%) изменяются антибатно концентрации. Установлено, что данная закономерность обусловлена фрактальной природой роста частиц, формирующихся по способу химической конденсации в жидкой фазе.

Изучена зависимость электрокинетических свойств золей оксидов алюминия, кремния и титана, синтезированных гидролизом неорганического и органического прекурсора, от величины pH и состава дисперсионной среды и установлено принципиальное сходство данных зависимостей, выражающееся в идентичности влияния индифферентных электролитов и положении изоэлектрических точек в случае золей оксидов алюминия и кремния.

Проведен расчет агрегативной устойчивости синтезированных золей без учета структурно-механического фактора стабилизации, результаты которого сопоставлены с экспериментом. Расхождение теоретических и экспериментальных результатов доказывает существование заметного вклада структурно-механического барьера в стабилизацию синтезированных золей.

Установлено, что коагуляция золей оксида алюминия протекает преимущественно по нейтрализационному типу, независимо от природы прекурсора, что доказывает сходство строения поверхностных слоев частиц, полученных гидролизом различных прекурсоров. В случае золей оксида кремния тип коагуляции одно- и двухзарядными катионами различен – концентрационный и нейтрализационный, соответственно, что указывает на различную адсорбционную активность поверхности час-

тиц оксида кремния к данным катионам, подтверждая, таким образом, сходство их свойств.

Установлена близость величин критической концентрации коагуляции золей оксида алюминия и оксида кремния, полученных из прекурсоров различной химической природы, одно- и двухзарядными противоионами, что подтверждает принципиальное сходство строения поверхностных слоев частиц оксидов в гидро- и органозолях.

Практическая значимость работы. Результаты изучения электрокинетических и электроповерхностных свойств золей оксидов алюминия, кремния и титана, полученных с использованием прекурсоров различной химической природы, представляют интерес, во-первых, для исследователей, работающих с золями и гелями оксидов алюминия, кремния и титана при получении материалов различного назначения, включая наноматериалы; во-вторых, для практического применения технологами производств, основанных на различных видах шликерного литья и при разработке технологических процессов консолидации наночастиц при создании конструкций и изделий.

Знание величин критической концентрации коагуляции и типа коагуляции золей оксидов, изученных в работе, позволяет подбирать условия, обеспечивающие их агрегативную устойчивость в процессе работы с ними.

Аналитическое описание фундаментальных закономерностей взаимосвязи свойств коллоидных систем, полученных методом химической конденсации, с условиями синтеза может быть полезным при синтезе золей оксидов с требуемыми параметрами.

Татьяна Владимировна Хуршкайнен 21 декабря 2004 года на заседании диссертационного совета К 220.043.04 в Московской сельско-хозяйственной академии имени К.А.Тимирязева защитила диссертацию «Выделение и исследование кислых компонентов липидов древесной зелени пихты (*Abies subirica*) и ели (*Picea sibirica*)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.10 «Биоорганическая химия».

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор Кучин А.В.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук Козлов В.А.
кандидат техн. наук Дмитриев Л.Б.
Ведущая организация:
Московский государственный университет, хим. фак-т

Актуальность работы. Комплексное использование лесных ресурсов предусматривает переработку отходов древесной зелени, которые образуются в процессе лесозаготовок и лесопиления. Эти отходы являются потенциальным сырьем для производства лечебных и биологически активных препаратов.

Экстрактивные вещества, содержащиеся в зеленой и древесной частях хвойных растений, играют роль регуляторов целого ряда процессов, обеспечивающих жизнедеятельность растений. Так, хвоя и побеги пихты являются источником богатейшего набора тритерпеноидов, среди которых особенно ценные свойства проявили соединения кислотной природы. Биологические испытания тритерпеновых кислот пихты сибирской показали высокую эффективность воздействия их на сельскохозяйственные растения.

Технология экстракционной переработки древесной зелени заключается в извлечении из измельченного сырья различными растворителями биологически активных веществ. Недостаток экстракции органическими растворителями заключается в их пожароопасности и токсичности. Кроме того, при использовании органических растворителей выход экстрактивных веществ недостаточно высокий. Поэтому проблема разработки новых способов выделения экстрактивных веществ из древесной зелени актуальна.

Диссертационная работа выполнялась как раздел комплексной темы лаборатории лесохимии Института химии Коми НЦ УрО РАН «Химия и технология растительных веществ; научные основы переработки и использования низкомолекулярных компонентов из растительного сырья как источника химических продуктов для органического синтеза; изучение физиологических свойств полученных соединении» (№ 01.960.010008, № 01.2.00102727).

Цель работы. Разработка метода эмульсионной экстракции древесной зелени, изучение и анализ кислых компонентов пихты и перспективы их применения.

Научная новизна и практическая ценность. Предложен новый метод переработки древесной зелени хвойных пород с использованием водных растворов оснований. Проведены исследования закономерностей эмульсионного выделения низкомолекулярных компонентов из растительного сырья.

Разработан и запатентован способ выделения тритерпеновых кислот из древесной зелени пихты. На его основе получен новый высокоэффективный биопрепарат «Вэр'ва», обладающий ростстимулирующим и фунгицидным действием на растения. Наработаны опытные партии биопрепарата и проведены успешные биологические испытания в НИПТИ АПК Республики Коми, МСХА им. К.А.Тимирязева, в Саратовском институте биохимии и физиологии растений и микроорганизмов.

Татьяна Петровна Щербакова 18 мая 2005 года на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете защитила диссертацию «Делигнификация хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Научный руководитель:
доктор хим. наук Дёмин В.А.
Научный консультант:
доктор хим. наук, профессор Михайлов А.И.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук, профессор Айзенштадт А.М.
кандидат техн. наук, доцент Филатов Б.Н.
Ведущая организация:
Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Актуальность темы исследования. Исследование физико-химических основ технологических процессов

целлюлозно-бумажного производства – непременное условие технического прогресса и основа для совершенствования существующих и разработки новых экологически безопасных технологий. В области отбелки целлюлозы первоочередной задачей является разработка ECF-технологий, свободных от использования молекулярного хлора. В основе этих технологий лежит применение диоксида хлора и пероксиреагентов, среди которых наиболее перспективным и доступным является пероксид водорода. Отбелка сульфатной целлюлозы диоксидом хлора протекает весьма успешно, ее механизм и особенности реакций диоксида хлора с остаточным лигнином хорошо изучены. Менее изученным отбельным реагентом представляется пероксид водорода, использование которого в настоящее время расширяется, а научный и технический поиск ведется преимущественно в направлении повышения избирательности делигнифицирующего действия за счет торможения реакций его разложения по радикальному механизму (добавками хелатирующих реагентов и др.), сопровождающих процессы отбелки волокнистых полуфабрикатов, в т.ч. сульфатной целлюлозы. С появлением новых подходов к организации процессов комбинированной отбелки, разработкой концепций активации и комплементарности стадий отбелки реагентами различной природы, разработкой методов делигнификации сульфатной целллюлозы гидропероксид-анионами, применением для анализа процессов делигнификации древесины и сульфатной целлюлозы теории полихронной кинетики, учитывающей роль процессов, протекающих внутри реакционного объема полимерной лигноцеллюлозной матрицы и более полно отвечающей современным взглядам на фрактальную природу неоднородной структурной организации лигнина, исследования процессов делигнификации сульфатной целлюлозы с использованием пероксида водорода и пероксиреагентов приобретают новый импульс к развитию. В последние годы метод полихронной кинетики был успешно впервые применен для анализа процессов делигнификации пероксидом водорода лиственной сульфатной целлюлозы. Представляет особый интерес изучение кинетики делигнификации сульфатной целлюлозы из хвойной древесины, как наиболее ценного и массового вида волокнистых полуфабрикатов, при отбелке которого по ECF-технологиям встречаются наибольшие затруднения, связанные с низкой реакционной способностью пероксиреагентов по отношению к остаточному лигнину. На основании изложенного выше тема исследования представляется весьма актуальной.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Исследование окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины при отбелке и получении биологически активных моно- и олигомерных продуктов» (№ ГР 01.960.010007).

Цель работы. Изучение кинетики делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода. В соответствии с поставленной целью в данной работе были определены следующие задачи исследования:

- исследовать кинетику процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при окислении остаточного лигнина пероксидом водорода по ионному (гидропероксид-анионами в присутствии стабилизатора) и радикальному (без стабилизатора) механизмам;
- провести сравнительную оценку кинетических параметров процессов делигнификации сульфатной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины;
- провести сравнение кинетических моделей процесса окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы: первого порядка и полихронной;
- исследовать влияние предварительных химических воздействий на остаточный лигнин (диоксидом хлора, серной и пероксимоносерной кислотой) на скорость и глубину делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода;
- разработать высокоэффективный способ отбелки хвойной сульфатной целлюлозы по ECF-технологии с использованием пероксида водорода.

Научная новизна. Впервые изучена полихронная кинетика делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами; установлены кинетические параметры процесса делигнификации (K_{max}, K_{min}, S, E, $E^{i}_{эф}$, θ_{max}, K° и др.) хвойной сульфатной целлюлозы, проведено сравнение кинетического поведения остаточных лигнинов в процессах отбелки сульфатной целлюлозы по уравнению I порядка; показано положительное влияние предварительных обработок диоксидом хлора и пероксикислотами на глубину и избирательность делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами.

Практическая ценность работы. На основании изучения кинетики процессов делигнификации рекомендовано в качестве основного отбеливающего реагента использовать гидропероксид-анионы в сочетании с предварительной обработкой диоксидом хлора; разработана короткая (в две ступени) схема отбелки хвойной сульфатной целлюлозы до белизны 84…86%; получен патент РФ на способ отбелки целлюлозы.

Лариса Леонидовна Фролова 13 мая 2005 года на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии Уфимского НЦ РАН защитила диссертацию «Синтез хиральных кислородсодержащих монотерпеноидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор Кучин А.В.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук, профессор Галин Ф.З.
кандидат хим. наук, доцент Галеева Р.И.
Ведущая организация:
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Актуальность работы. Кислородсодержащие терпеноиды, выделяемые в настоящее время в основном из дефицитных и дорогостоящих эфирных масел, имеют большое значение для ряда отраслей промышленности, в том числе при производстве синтетических душистых веществ, витаминов, лекарственных препаратов, феромонов насекомых. Кроме того, их моно- и бициклические производные нашли широкое применение в синтетической органической химии для получения важных оптически активных природных продуктов, лигандов для ката-

лизаторов различных асимметрических реакций, хирально модифицированных алюмо- и борогидридных восстановительных реагентов. Окисление весьма реакционноспособного α-пинена, являющегося основным компонентом скипидара – доступного многотоннажного продукта лесохимии – приводит к целому ряду ценных кислородсодержащих производных. Таким образом, разработка селективных окислительных методов функционализации α-пинена и дальнейшая трансформация полученных соединений в диолы и моноциклические соединения п-ментанового ряда является актуальной задачей.

Работа выполнена в Институте химии Коми Научного центра Уральского отделения РАН в рамках НИР по теме «Синтез функциональных производных низкомолекулярных компонентов из растительного сырья (в том числе хиральных): изучение физиологических свойств полученных соединений» № ГР 01.2.00102723 и 01.960.010009, при поддержке Научного совета «Химия и технология переработки возобновляемого растительного сырья» ХТРС № 97-42 и № 8.1.38 и Международного научно-исследовательского центра INTAS Ref. № 99-1541.

Цель работы. Разработка методов получения вербенона, миртенола и 2-гидроксипинанона-3 на основе окислительной функционализации α-пинена с использованием кислорода воздуха, диоксида селена и перманганата калия, а также синтез на основе этих монотерпеноидов энантиомерно чистых моно- и бифункциональных производных; получение моноциклических кислородсодержащих соединений п-ментанового ряда термической изомеризацией бициклических монотерпеноидов.

Научная новизна. Предложен реагент $NaBH_4$–$Ce(NO_3)_3$, позволяющий восстанавливать вербенон в цис-вербенол с 90…95 % хемо- и стереоселективностью. Впервые из продуктов восстановления выделены и охарактеризованы *транс*-вербенилэтиловый и *транс*-вербенилизопропиловый эфиры. Показана возможность получения индивидуальных энантиомеров оптически активных терпеновых спиртов, диолов, кетолов из α-пинена, имеющего низкую энантиомерную чистоту. Впервые в качестве окислителя для органического синтеза предложен диоксид хлора. Установлено, что хемоселективность окисления первичных аллильных спиртов и α,β-ненасыщенных альдегидов диоксидом хлора зависит от природы растворителя.

Практическая значимость. На основе проведенных исследований окисления α-пинена предложен способ получения вербенона, разработан и запатентован способ получения миртенола. Предложен препаративный метод синтеза миртеновой кислоты с выходом в 3…4 раза превышающим известный, основанный на окислении миртеналя окисью серебра. Получены энантиомерно чистые *цис*-вербенол, *транс*-3,4-пинандиол, 2-гидроксипинанон-3, *цис*- и *транс*-2,3-пинандиолы, камфорохинон, 2,3-борнан-диолы. Пиролиз предложен в качестве метода перехода от бициклических монотерпенов к моноциклическим соединениям п-ментанового ряда. По разработанному и запатентованному способу синтезирован *цис*-вербенол (совместно с ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского) и в составе феромонного препарата «Вертенол» успешно применен для защиты еловых лесов Подмосковья от жука *Ips paraconfusus*.

Ирина Валериановна Логинова 16 декабря 2005 года на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 в Нижегородском государственном техническом университете защитила диссертацию «Селективное окисление органических сульфидов диоксидом хлора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор Кучин А.В.
Официальные оппоненты:
доктор хим. наук, профессор Додонов В.А.
кандидат хим. наук, доцент Субботин А.Ю.
Ведущая организация:
Нижегородский институт металлоорганической химии

Актуальность проблемы. Сульфоксиды находят широкое применение в качестве флотореагентов, экстрагентов редких металлов, селективных растворителей и физиологически активных веществ. Получение сульфоксидов возможно окислением сульфидов различными окислителями. Для получения сульфоксидов из сульфидов используют пероксид водорода, органические пероксикислоты, гидропероксиды и пероксиды, различные типы галогеносодержащих окислителей, в том числе свободные галогены; азотную кислоту, различные азотсодержащие окислители; кислород и другие. Большинство применяемых в настоящее время окислителей имеют относительно низкую селективность, образующиеся сульфоксиды легко подвергаются дальнейшему окислению с образованием сульфонов.

Одним из доступных окислителей, получаемых промышленным способом, является диоксид хлора (ClO_2). В промышленных масштабах ClO_2 применяют в качестве биоцида при обработке питьевой воды и для отбеливания бумаги. Информация о применении ClO_2 в органическом синтезе незначительна. Имеются отдельные публикации по окислению диоксидом хлора аминов, фенолов, олефинов, карбонильных соединений и отсутствуют публикации о реакции диоксида хлора с сульфидами. Поэтому является актуальной задачей разработка селективного метода окисления органических сульфидов диоксидом хлора.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Разработка методов синтеза и окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений» (№ ГР 01.2.00102724). Научные исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ «Урал-2001» № 01-03-96404).

Цель работы. Поиск новых методов хемоселективного окисления органических сульфидов до сульфоксидов.

Научная новизна. Впервые для селективного окисления органических сульфидов предложен диоксид хлора. Найдено, что хемоселективное окисление органических сульфидов диоксидом хлора является эффективным и удобным способом получения органических сульфоксидов. Выявлены закономерности селективного окисления сульфидов от мольного соотношения субстрат/окислитель, температуры, растворителя, варианта подачи окислителя. Установлено, что окисление серосодержащих аминокислот ClO_2 приводит к образованию хиральных сульфоксидов.

Практическая значимость. Разработан новый метод хемоселективного окисления сульфидов различной структуры. Предложенный метод защищен патентами РФ.

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАН

Тема **«Синтез функциональных производных низкомолекулярных компонентов из растительного сырья (в том числе хиральных); изучение физиологических свойств полученных соединений»**
№ гос. регистрации 01.2.00102723.
Научный руководитель:
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Получение новых хиральных лигандов на основе монотерпеноидов пинановой и камфановой структуры.
2. Оптимизация методов получения оптически активных диолов, камфорохинонов, кетола для получения хиральных восстановительных реагентов.
3. Функционализация терпенофенолов. Некоторые трансформации орто-изоборнилфенола.
4. Получение стереозатрудненных простых эфиров и изучение взаимодействия их с алюминием; синтез органоалюминиевых соединений.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Отработка метода 1,4-восстановления ненасыщенных альдегидов и кетонов (миртеналь, цитраль, вербенон) для подбора условий селективного сопряженного восстановления полипреналей.
2. Наработка препаративных количеств продуктов пиролиза вербенона и нополацетата для установления механизмов их реакций с использованием дейтронных спектров.
3. Отработка методов синтеза кислородсодержащих полифункциональных терпеноидов и синтез на их основе новых хиральных лигандов.
4. Алкилирование монотерпенами и полипренильными производными дифенолов; окислительные трансформации синтезированных фенолов; изучение влияния природы Al-содержащего катализатора на направление реакции алкилирования.
5. Синтез алкоксиалюминий органических соединений по реакции Al с простыми эфирами

Тема **«Химия и технология растительных веществ; научные основы переработки и использования низкомолекулярных компонентов из растительного сырья как источника химических продуктов для органического синтеза; изучение физиологических свойств полученных соединений»**
№ гос. регистрации 01.2.00102727
Научный руководитель:
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Разработка конкурентоспособного метода выделения экстрактивных веществ из хвои (древесной зелени) пихты (род *Abies*) водными растворами оснований в пульсационном экстракторе-фильтре.
2. Изучение процесса эмульсионной экстракции различного растительного сырья (торф, ель).
3. Изучение связи «состав – ростстимулирующая активность» экстрактивных веществ пихты.
4. Синтез хлоринов, содержащих аминогруппы.
5. Синтез и исследование хлоринов, содержащих в молекуле карбоксильную группу.
6. Синтез и реакции цинкового комплекса метилфеофорбида (*а*).
7. Синтез палладиевых производных.
8. Получение производных полипренолов.
9. Синтез гликозидов родиолы розовой (розавин, розин, салидрозид).

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Создание научных основ получения физиологически активных веществ из растений экстракцией водным раствором основания.
2. Оптимизация процесса эмульсионной экстракции торфа и древесной зелени пихты и ели.
3. Выделение порфиринов из растений и синтез на их основе амино- и гидроксипроизводных хлорофилла. Окисление винильной группы производных хлорофилла и получение их металлокомплексов.
4. Выделение полипренолов и оптимизация метода получения ингибиторов МЛУ раковых клеток на основе полипренилзамещенных аминов. Изучение активности полученных соединений.
5. Разработка и совершенствование способов гликозилирования (синтез розавини, розина и др.) Наработка опытных образцов и испытание их физиологической активности.

Тема **«Разработка методов синтеза и окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений»**
№ гос. регистрации 01.2.00102724
Научные руководители:
Рубцова С.А., канд. хим. наук
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Окисление тиолов и дисульфидов диоксидом хлора.
2. Синтез терпеновых сероорганических соединений.
3. Хиральное окисление сульфидов.
4. Окисление терпеновых спиртов.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Металлокомплексное асимметрическое окисление с использованием диоксида хлора сульфидов с различными радикалами: алкиларил-, алкилгалогенарил-, кето-, тетразол- и др. Окисление прохиральных сульфидов с применением комплексов, содержащих новые хиральные лиганды. Изучение механизма окисления сульфидов диоксидом хлора.
2. Синтез и окисление терпеновых сульфидов ментанового ряда.
3. Окисление меркаптанов и дисульфидов с различными функциональными группами (алкил-, бензил-, арил-, аминоарил и др.) диоксидом хлора. Установление механизма реакции.
4. Окисление сероорганических соединений сульфатного скипидара диоксидом хлора.
5. Исследование состава и структуры синтезированных соединений хроматографическими и спектральными методами (ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии).

Тема **«Исследование редокс-превращений и процессов каталитической деструкции растительных полимеров, разработка физико-химических основ экологически безопасных технологий»**
№ гос. регистрации 01.2.00102725
Научный руководитель:
Дёмин В.А., *доктор хим. наук*

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Каталитическая деструкция полисахаридов и лигноцеллюлозных композиций в апротонных средах. Изучение физико-химических свойств продуктов деструкции целлюлозы.
2. Получение амино-, сульфат- и других производных на основе микрокристаллической целлюлозы и оксицеллюлозы (ДАЦ).
3. Анализ полисахаридного состава ГМЦ древесной зелени пихты
4. Окислительная деструкция остаточного лигнина сульфатной целлюлозы диоксидом хлора и пероксидом водорода.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Синтез водорастворимых аминосодержащих производных на основе целлюлозы.
2. Исследование химических и физикохимических свойств порошковой целлюлозы, полученной деструкцией кислотами Льюиса.
3. Окислительная деструкция лигнина и целлюлозы.
4. Изучение полисахаридного состава древесной зелени пихты (*Abies sibirica*) в разные времена года. Наработка полисахаридов в препаративных количествах.

Тема **«Структурная организация, полимерные свойства и применение лигнина и других биополимеров растительного происхождения»**
№ гос. регистрации 01.2.00102726
Научный руководитель:
Карманов А.П., доктор хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Исследования диоксанлигнина бамбука как представителя многолетних растений из семейства злаковых в рамках разработки классификации природных лигнинов различного ботанического происхождения по топологической структуре методами молекулярной гидродинамики.
2. Химическая модификация лигноцеллюлозного растительного сырья (стебли пшеницы, овса и ржи) методом карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой в присутствии щелочи с предварительной «сшивкой» исходного материала избытком формальдегида. Получены продукты, характеризующиеся высоким содержанием карбоксильных групп и повышенной обменной емкостью, при этом обладающие устойчивостью к действию водных и неводных сред, что дает возможность рекомендовать их в качестве сорбционных материалов.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Исследование макромолекулярной структуры и фрактальных свойств малоизмененных лигнинов недревесных растений методами физикохимии полимеров, а также синергетики, нелинейной динамики и компьютерного моделирования.
2. Разработка методов выделения и поиск оптимальных условий для получения полезных продуктов и материалов на основе лигнина и других макромолекулярных компонентов органической части биомассы растительного происхождения.

Тема **«Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикрокристаллческой структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов»**
№ гос. регистрации 01.2.00102729
Научный руководитель:
Дудкин Б.Н., канд. хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Изучение кислотно-основных характеристик поверхности оксидных частиц природного и синтетического происхождения с использованием метода рК-спектроскопии и влияния размерного эффекта, структуры и природы прекурсора на состав и свойства поверхностных слоев.
2. Физико-химические основы получения гибридных композиционных материалов состава «оксидные наночастицы – полимерная матрица», синтезируемых *in situ*, и темплатного синтеза наноструктурных материалов с использованием золь-гель процессов.
3. Изучение закономерностей и условий синтеза моно- и полиоксидных слоев на поверхности оксидных частиц в золь-гелевых системах с целью получения частиц со структурой «ядро – оболочка», для керамических композиционных наноматериалов.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Изучение кислотно-основных характеристик поверхности частиц диоксида кремния и природного каолинита, прошедшего механохимическую обработку, методом рК-спектроскопии.
2. Физико-химические основы получения гибридных композиционных материалов состава «наночастицы оксида алюминия – полимерная матрица», синтезируемых методом *in situ*.
3. Темплатный синтез наноструктурных гибридных материалов «слоистая неорганическая матрица – органический наполнитель» на основе золь-гель систем.
4. Разработка научных основ синтеза по золь-гель способу керамических композиционных материалов с субмикрокристаллическими структурными элементами состава «корунд – гексаалюминат лантана», обладающих высокими механическими свойствами.

Тема **«Разработка физико-химических основ создания конструкционных керамических и композиционных материалов с анизотропными структурными элементами на основе природных и синтетических оксидных и карбидных соединений *p*- и *d*-элементов»**
№ гос. регистрации 01.2.00102728
Научный руководитель:
Ю.И.Рябков, канд. хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Разработка новых композиционных керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 .
2. Разработка физико-химических основ получения композиционного материала в системе SiC-Al_2O_3 (Al_2OC) с различными функциональными свойствами.
3. Исследование фазовых и химических превращений в алюмооксидных материалах (корунд, тиалит) в присутствии углеродсодержащих восстановителей
4. Исследование электрохромного эффекта в аморфных пленках WO_3. Изучение ионно-электронных процессов в оксидах со структурой пирохлора.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия карбида титана TiC с парами SiO в интервале температур 1200…1500°C в зависимости от составов карбида и газовой фазы.
2. Исследование влияния химической природы добавок на процессы уплотнения и формирования микроструктуры керамических композитов на основе Ti_3SiC_2.
3. Оптимизация условий синтеза оксикарбида алюминия со структурой шпинели.
4. Исследование электрофизических характеристик композиционных материалов на основе карбидов и оксикарбидов титана и алюминия, ниобатов висмута.
5. Исследование влияния восстановителей (гидрид титана, субоксиды титана, углерод) на фазовые и химические превращения в алюмооксидных материалах (корунд, тиалит).

Тема **«Разработка основ технологии эпоксидных материалов с повышенными термомеханическими характеристиками»**
Научный руководитель:
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Основные этапы работы в 2004 году:

1. Экспериментальная работа по модификации эпоксидных композиций путем сополимеризации с изометилтетрагидрофталевым и эндиковым ангидридами с целью повышения термической стабильности и физико-механических характеристик полимеров.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Разработка и опытно-промышленное внедрение матричных композиций с высокими прочностными и деформационными характеристиками для эпоксидных композиционных материалов конструкционных слоев стеклопластиковых труб.
2. Исследование технологических, физико-механических и физико-химических характеристик матриц, полученных в результате отверждения эвтектическими смесями аминов.

Тема **«Исследование структуры и свойств биополимеров и природных композитов спектральными методами»**
Научный руководитель:
Ипатова Е.У.

Основные этапы работы в 2005 году:

1. Фурье-ИК-спектроскопия биополимеров растительного происхождения.
2. ЯМР ^{13}C и ^{1}H-спектроскопия органических соединений.
3. Хроматографические исследования сероорганических соединений.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ, ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ В 2004 ГОДУ

Комплексная программа Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине»

1) Проект «Создание онкопротекторных энтеросорбентов на основе природных и биосинтетических лигнинов»
Карманов А.П., доктор хим. наук

Проведен скрининг растений, перспективных с точки зрения создания онкопротекторных энтеросорбентов на основе природных лигнинов. Выделены препараты лигнина с минимальным содержанием углеводных примесей по способу Пеппера. Получены энтеросорбенты на основе лигнинов, выделенные из стеблей овса и пшеницы. Проведены исследования химической структуры и сорбционных свойств указанных образцов. Начаты исследования по разработке ферментативных методов получения лигнинных энтеросорбентов. Проведена твердофазная ферментация биомассы травянистых растений (сена) под действием мицелиального гриба *Trichoderma viride* ВКПМ 13/10. В результате исследований были установлены основные характеристики структурной организации лигнинов и проведена оценка сорбционной способности препаратов in vitro в отношении ряда стероидных соединений, в том числе эстрадиола. Показано, что свойства лигнинов как энтеросорбентов определяются особенностями химической и топологической структуры макромолекул лигнинов. Выдвинута гипотеза о ключевой роли природных лигнинов в поддержании баланса половых гормонов в организме млекопитающих.

2) Проект «Синтез соединений, содержащих хлориновые и изопренильные фрагменты перспективных для разработки препаратов с противоопухолевой и противовирусной активностью»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

При выполнении настоящего проекта были синтезированы соединения, содержащие фармакофорные группы – порфириновые и терпеновые фрагменты. Синтез соединений, перспективных для создания новых лекарственных препаратов направленного действия – фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и фотодинамической стерилизации донорской крови, а так же ингибиторов множественной лекарственной устойчивости – был осуществлен на основе продуктов переработки возобновляемого растительного сырья.

Проведены испытания полученных соединений в качестве ингибиторов МЛУ в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка). На примере 6-N- (2-аминоэтил)-амид-7, γ-диметилового эфира хлорина е6 показана возможность использования функционализированных производных хлорина е6 для иммобилизации на полимерах-носителях. Работа выполнена совместно с учеными Ивановского государственного химико-технологического университета.

Программа ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»

Проект «Органо-неорганические керамические материалы с наноразмерными твердофазными и полимерными структурными элементами»
Дудкин Б.Н., канд. хим. наук

Разработана методика и предложен способ синтеза неорганических наночастиц оксида алюминия в полимерной матрице методом *in situ*.

Установлен химический характер связи синтезированных наночастиц оксида алюминия и полимерной карбамид-формальдегидной смолы.

Показано, что при релаксации системы после механической обработки композита, протекает процесс самоорганизации структуры материала, что приводит к самопроизвольному росту субмикротонких волокон органно-неорганического состава.

Области применения:
а) предлагаемый способ синтеза наночастиц оксида алюминия может быть использован в производстве карбамид-формальдегидных смол с целью повышения прочности и термостойкости изделий, а также снижения выделения формальдегида в окружающую среду при их эксплуатации;
б) волокна органо-неорганического состава могут быть использованы для получения поликристаллического алюмооксидного нановолокна, для армирования композитов различного состава и получения волокнистых огнеупоров.

Программа ОХНМ РАН «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов»

Раздел «Инновационно-привлекательные процессы наработки химических продуктов, имеющих важное практическое применение»

Проект «Новая технология получения опытных и промышленных партий стимуляторов роста и адсорбента»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Выполнена серия экспериментов на автоматизированном реакционно-фильтрационном модуле по проведению двухступенчатой обработки сырья.

Наработано 7 кг по действующему веществу (тритерпеновым кислотам) биопрепарата «Вэр'ва» и передано для производственных испытаний в сельхозпредприятия Республики Коми и в Кировскую область. Проведены испытания на токсичность и экологичность биопрепарата «Вэр'ва», и подготовлены технические условия.

На основе оставшихся после извлечения экстрактивных веществ отходов древесной зелени пихты проведены опыты по получению сорбента для сбора нефтепродуктов.

Программа ОХНМ РАН «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального техногенного и возобновляемого сырья»

Проект «Разработка научных основ комплексной переработки хвойной и лиственной зелени»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Наработано 7 кг по действующему веществу (тритерпеновым кислотам) биопрепарата «Вэр'ва» и передано для биологических испытаний в Московскую Тимирязевскую сельскохозяйственную академию на посевах льна; в Саратовский институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов; в Уфимский аграрный университет. Проведено тестирование компонентов биопрепарата на рострегулирующую активность.

Федеральная целевая научно-техническая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники» на 2002 – 2006 гг.

Блок 2. Поисково-прикладные исследования и разработки. Раздел «Новые материалы и химические продукты»

1) Подраздел «Химические процессы»

Макропроект «Поиск новых подходов к получению физиологически активных веществ из возобновляемого сырья»
Оводов Ю.С., академик РАН, доктор хим. наук
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Разработан и предложен новый способ выделения биологически активных веществ из растительного сырья с использованием водного раствора основания. Установлена закономерность извлечения провитаминного концентрата (полипренолы, каротиноиды, липиды) и концентрата кислот (тритерпеновых и др.) из хвойной зелени пихты (*Abies*) в процессе экстракции их водными растворами NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3. Изучена зависимость влияния структурных свойств древесной зелени пихты, природы и количества экстрагента, а также условий проведения экстракции (температура, время и способ обработки сырья) на извлечение экстрактивных веществ. Полученные закономерности положены в основу создания технологического процесса эмульсионного получения нейтральных и кислых компонентов гидрофильными системами в одном потоке.

Выделены полипренолы, молекулы которых состоят из 14…16 изопреновых звеньев. Получены их функциональных производных и амид хлорина e_6 с полипренолом для создания фотосенсибилизаторов при лечении онкологических заболеваний. Из хвойной зелени семейства Abies выделены фирмановая и изофирмановая кислоты и установлена их структура. На основе суммы выделенных тритерпеновых кислот ланостанового и мариесианового типа (древесная зелень семейства *Abies*) получены Na-, K- и Cu-соли этих кислот.

Разработаны основы извлечения кислых и нейтральных компонентов методом жидкостно-твердофазной экстракции древесной зелени Abies водными растворами оснований в пульсационном экстракторе-фильтре (ПЭФ).

Определены оптимальные параметры извлечения экстрактивных веществ в изученном модуле, где в одном технологическом процессе происходит экстракция и отделение экстрактивных веществ от твердой фазы. Концентрация водного раствора карбоната натрия составляет 3%, гидроокиси натрия – 5%. Оптимальная температура экстракции 30…40°С, оптимальное время экстракции 30…60 минут для водного раствора гидроокиси натрия и 90…120 минут для водного раствора карбоната натрия. Введение в экстрагирующую систему экзо-ПАВ (дистиллированное талловое масло) в количестве 0.15-0.20% от а.с.с. повышает выход целевых продуктов при экстракции в ПЭФ до 5%.

Проведены опытные испытания на фунгицидную и ростстимулирующую активность полученных солей. Проведено сравнение изучаемых активностей полученных солей и экстракта, выделенного при обработке древесной зелени водным раствором карбоната натрия. Сравнение результатов, которые в обоих случаях показали увеличение урожая овощных культур на 20-40%, позволяют создать технологическую линию для получения эффективных фунгицидов и стимуляторов роста и развития растений.

Микропроект «Химия и технология получения биологически активных веществ при комплексной переработке хвойного и лекарственного сырья»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Изучен фракционный состав кислот, выделенных из биопрепарата. Тритерпеновые кислоты составляют 75 % всей суммы кислот. Полученные фракции испытаны на биологическую активность методом определения энергии прорастания и всхожести семян и методом песчаных культур.

Синтезирован ряд амидных производных хлорина e_6, содержащих гидроксильные, и амино-группы.

Проведен синтез гликозида родиолы розовой – розавина по двум различным направлениям: постепенное достраивание углеводной цепи к агликону и синтез на основе предварительно полученном дисахариде.

Изучено стереоселективное восстановление двух оптически активных форм камфорохинона. Получен несимметричный терпеноидный лиганд саленового типа. Проведена функционализация орто-изоборнилфенола.

2) Подраздел «Новые материалы»

Тема «Исследования и разработка новых конструкционных материалов на основе нитрида и карбида кремния для сложнопрофильных изделий»

Проект «Исследования и разработка новых конструкционных материалов на основе карбида кремния и сложных карбидов и нитридов со слоистой структурой типа Ti_3SiC_2 для сложнопрофильных изделий». Раздел «Исследование синтеза Ti_3SiC_2 и применения в составе новых конструкционных материалов на основе карбида кремния»
Рябков Ю.И., канд. хим. наук

Применение горячего прессования (температура 1800°С, давление 10 МПа) при получении керамических композитов на основе предварительно синтезированного Ti_3SiC_2 позволяет сформировать материал с плотной беспористой микроструктурой. Уплотнению материала способствует использование $TiSi_2$ в качестве жидкофазной спекающей добавки, при этом относительная плот-

ность достигает ~99%. Кроме того, добавка $TiSi_2$ препятствует также образованию в конечном продукте нежелательных примесей TiC. Это повышает устойчивость композитов к окислению и, тем самым, существенно улучшает высокотемпературные эксплуатационные характеристики материалов на основе Ti_3SiC_2 в окислительных условиях. При жидкофазном спекании в ходе одноосевого горячего прессования возможно формирование анизотропной микроструктуры, проявляющейся, в частности, в преимущественной ориентации зерен Ti_3SiC_2 в направлении оси приложения нагрузки.

Зерна SiC препятствуют пластической деформации Ti_3SiC_2. В результате в структуре композитов Ti_3SiC_2 – SiC сохраняются крупные поры, полного уплотнения материала не происходит, существенно ухудшается спекаемость. Для достижения более высоких характеристик требуется либо более сильное термобарическое воздействие на материал, либо устранение факторов, сдерживающих пластическую деформацию зерен Ti_3SiC_2, за счет тщательного подбора дисперсного, гранулометрического и фазового состава исходных компонентов.

В результате микрозондового исследования полученных композитов обнаружено неоднородное распределение атомов кремния по зерну Ti_3SiC_2. На краю зерна кремниевая подрешетка практически полностью заполнена, и концентрация атомов кремния здесь близка к стехиометрической. В центральной части зерен концентрация кремния ниже, и состав соответствует химической формуле $Ti_3Si_{0,75}C_2$ Видимо, возникновение этого эффекта обусловлено разделением стадий синтеза и спекания Ti_3SiC_2. На стадии синтеза, в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов, формируется карбосилицид титана с дефектной кремниевой подрешеткой, концентрация вакансий в которой доходит до 25 ат.%. На стадии спекания периферийные участки зерен Ti_3SiC_2, контактирующие с силицидной фазой, насыщаются кремнием, и его содержание здесь возрастает. Однако в силу непродолжительности стадии горячего прессования концентрации кремния на периферии и в центре зерна не успевают выровняться. Обнаруженное явление является весьма интересным, однако для его изучения требуются специальное более детальное и тщательное исследование.

Целевая программа поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве с учеными СО РАН «Природные и полусинтетические вещества на основе низкомолекулярных компонентов растительного сырья»

Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Проведен синтез сульфидов бонанового ряда. Жидкостной хроматографией выделен диизоборнеонилсульфид с эндо-эндо расположением протонов в группировке HCS. Окислением пероксидом водорода получен сульфон.

Разработаны методы получения водорастворимых препаративных форм производных хлорофилла. Изучены металлокомплексы производных хлорофилла.

Синтезированы потенциальные ингибиторы множественной лекарственной устойчивости раковых клеток, аналоги известного препарата «SDB-Ethylenediamine» с использованием в качестве алкилирующих агентов доступных бициклических и алифатических полиненасыщенных изопреноидных соединений.

Разработаны методы окисления, гидроборирования-окисления, восстановления для синтеза оптически активных полифункциональных терпеноидов на основе α-пинена. Синтезированы несимметричные лиганды саленового типа, содержащие хиральный терпеновый фрагмент.

Разработаны методы синтеза различных производных орто-изоборнилфенола.

Гранты Уральского отделения РАН молодым ученым

«Новые нанокомпозиционные керамические материалы высокотемпературного назначения на основе Ti_3SiC_2»

Грасс В.Э., канд. геол.-мин. наук
Надуткин А.В., Ненин А.Н.

Изучение процессов спекания и фазообразования при синтезе композитов на основе Ti_3SiC_2 проводилось на чистом Ti_3SiC_2 и композициях: Ti_3SiC_2 – SiC, Ti_3SiC_2 – SiC – $TiSi_2$, Ti_3SiC_2 – SiC – TiSi, TiC-$TiSi_2$. Процессы спекания композитов на основе Ti_3SiC_2 проводились по следующим направлениям: твердофазное спекание, спекание с присутствием жидкой фазы, реакционное спекание, горячее изостатическое прессование в инертных условиях и на воздухе. Образцы спекались при температуре 1800°C и давлениях: 10^{-3}…10^{-2} Па (обжиг в вакууме), 0.1 МПа (обжиг в аргоне), 10 МПа (одноосевое горячее прессование).

Результаты исследования показали, что после термообработки образцов в вакууме и аргоне степень спекания, независимо от используемых добавок, недостаточна для достижения высоких механических характеристик, для всех образцов характерна высокая пористость. Напротив, при использовании горячего прессования происходит значительное уплотнение материала, что указывает на высокую степень его спеченности. Применение горячего прессования (температура 1800°C, давление 10 МПа) при получении керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 позволяет сформировать материал с плотной беспористой микроструктурой. Уплотнению материала способствует использование $TiSi_2$ в качестве жидкофазной спекающей добавки, при этом относительная плотность достигает ~99%. Кроме того, добавка $TiSi_2$ препятствует образованию в конечном продукте нежелательных примесей TiC. Это повышает устойчивость композитов к окислению и, тем самым, существенно улучшает высокотемпературные эксплуатационные характеристики материалов на основе Ti_3SiC_2 в окислительных условиях. При жидкофазном спекании в ходе одноосевого горячего прессования возможно формирование анизотропной микроструктуры, проявляющейся, в частности, в преимущественной ориентации зерен Ti_3SiC_2 в направлении оси приложения нагрузки.

Установлено, что зерна SiC препятствуют пластической деформации Ti_3SiC_2. В результате в структуре композитов Ti_3SiC_2 – SiC сохраняются крупные поры, полного уплотнения материала не происходит, существенно ухудшается спекаемость. Одно лишь введение жидкофазной добавки $TiSi_2$ не приводит к заметному улучше-

нию результатов. В данном случае требуется либо более сильное термобарическое воздействие на материал, либо устранение факторов, сдерживающих пластическую деформацию зерен Ti_3SiC_2, за счет тщательного подбора дисперсного, гранулометрического и фазового состава исходных компонентов.

В результате микрозондового исследования полученных композитов обнаружено неоднородное распределение атомов кремния по зерну Ti_3SiC_2. На краю зерна кремниевая подрешетка практически полностью заполнена, концентрация атомов кремния здесь близка к стехиометрической. В центральной части зерен концентрация кремния ниже, состав соответствует химической формуле $Ti_3Si_{0,75}C_2$. Видимо, возникновение этого эффекта обусловлено разделением стадий синтеза и спекания Ti_3SiC_2. На стадии синтеза, в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов, формируется карбосилицид титана с дефектной кремниевой подрешеткой, концентрация вакансий в которой доходит до 25 ат.%. На стадии спекания периферийные участки зерен Ti_3SiC_2, контактирующие с силицидной фазой, насыщаются кремнием, и его содержание здесь возрастает. В силу непродолжительности стадии горячего прессования концентрации кремния на периферии и в центре зерна не успевают выравниваться. Обнаруженное интересное явление заслуживает самостоятельного исследования.

Гранты Российского фонда фундаментальных исследований. Инициативные проекты.

РФФИ 04-03-96029 «Исследование явлений хаоса и динамической самоорганизации при ферментативной полимеризации мономерных предшественников лигнина»
Матвеев Д.В., канд. хим. наук

Проведены исследования по изучению динамических процессов образования лигнина. В продолжение экспериментальных исследований на примере феруловой кислоты и конифирилового спирта, когда реконструкция динамики проводилась по результатам измерения окислительно-восстановительного потенциала дегидрогенизационной системы, поставлена задача изучения динамики двуединого процесса «генерация–рекомбинация» свободных феноксильных радикалов, представляющего собой заключительную стадию биосинтеза макромолекулы лигнина. С этой целью было проведено моделирование методом Монте-Карло процесса эволюции сложной динамической системы, в которой зарождаются и гибнут в результате рекомбинации свободные радикалы.

На рис. 1 представлен типичный результат машинного эксперимента в виде временного ряда числа свободных радикалов в кубической решетке. Для извлечения информации о динамике исследуемого процесса использовали методы синергетики и теории нелинейных процессов. В результате сделан вывод о том, что динамика процесса представляет собой временной фрактал; процесс сопровождается всплесками (флуктуациями) динамических переменных; динамика процесса генерация-рекомбинация относится к процессам типа фликкер-шум.

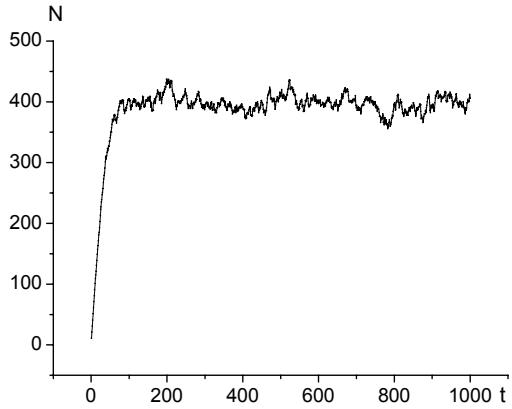


Рис. 1.

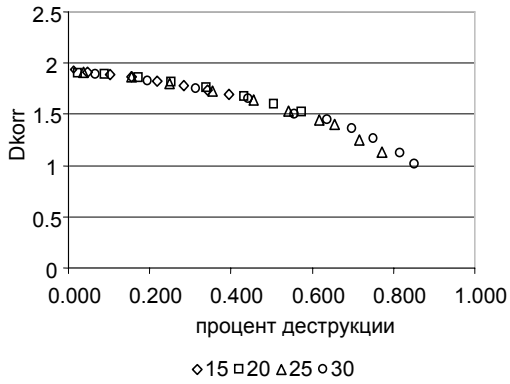


Рис. 2.

Методом Монте-Карло проведено компьютерное моделирование процесса деструкции макромолекулы лигнина, в основе которого лежит принцип случайности. Из полученных результатов, представленных на рис. 2, следует, что размерность макромолекул стремится к единице, т.е. к линейной топологии.

РФФИ 03-03-33074 «Влияние слоистого и блочного типов упорядочения структурных элементов на свойства карбидных соединений титана, алюминия, кремния»
Рябков Ю.И., канд. хим. наук

Изучены кинетические закономерности взаимодействия карбида титана с парами SiO, приводящего к формированию карбосилицида титана со слоистой кристаллической структурой. Изучены кинетические закономерности взаимодействия карбида алюминия с парами Al_2O, приводящего к формированию фаз с упорядоченным распределением карбидных фрагментов структуры. По результатам комплексного исследования физико-химических свойств в соединениях титана, алюминия, кремния с гетероатомными металлическими и неметаллическими подрешетками, в которых реализуются слоистый или блочный типы упорядочения наноразмерных элементов структуры предложены критерии совместимости кристаллических фаз со слоистым или блочным типом упорядочения структурных элементов при формировании микроструктуры карбидных керамокомпозитов.

РФФИ-Урал 01-03-96404 «Изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях окисления сероорганических соединений»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Проведено изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях окисления сульфидов, меркаптанов и дисульфидов.

Осуществлен синтез модельных кетосульфидов и на основе природных монотерпенов камфена и изоборниола терпеновых сульфидов. По реакции тиоалкилирования кетонов меркаптанами получены кетосульфиды: (4-метил-3-[[(фенилметил)тио]метил]-2-пентанон, 2-[[(фенилметил)тио]метил]циклогексанон), 1-фенил-3-[(фенилметил)тио]-2-[[(фенилметил)тио]метил]-1-пропанон). В результате реакции камфена с изо-пропантиолом синтезирован *экзо*-2-изопропилтио-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан. Синтез диборнилсульфида осуществлен взаимодействием изоборнеола с сульфидом натрия.

Для подбора условий хемоселективного окисления симметричных и несимметричных диалкил-, алкиларил-, диарил-, дигалогендиарил-, дибензил-, кето-, терпенил-, тетразолсодержащих сульфидов и серосодержащих аминокислот диоксидом хлора применены три метода взаимодействия субстрата и окислителя:
- окисление сульфидов водным раствором диоксида хлора при различных мольных соотношениях субстрат: реагент, температуре и продолжительности реакции;
- проведение реакции в органических растворителях различной природы;
- разрабатывался способ окисления сульфидов газообразным диоксидом хлора в случае плохо растворимых веществ и для исключения побочных реакций с растворителями.

Проведено окисление меркаптанов и дисульфидов в различных средах. В качестве субстратов использованы бензилмеркаптан, диэтил-, дибутил- дибензилдисульфиды. Исследовано влияние мольного соотношения реагирующих веществ, природы растворителя, температура, продолжительности реакции и способа подачи окислителя в реакционную смесь. Показано, что меркаптаны в мягких условиях с конверсией 98…100% окисляются до дисульфидов. В зависимости от условий проведения реакции продуктами окисления дисульфидов диоксидом хлора являются тиолсульфинаты, тиолсульфонаты, дисульфоны, сульфоновые кислоты и сульфонилхлориды. Полученные соединения были идентифицированы методами ГЖХ, ТСХ, ИК-, хроматомассс-спектроскопии и элементного анализа.

РФФИ-Урал 04-03-96010 «Синтез и окисление терпеновых сульфидов»
Рубцова С.А., канд. хим. наук

Синтезированы терпеновые сульфиды на основе монотерпеноидов. Взаимодействием α-пинена с пропан-,3-метил-1-бутан- и гексантиолом в присутствии кислотных катализаторов (серная, фосфорная и щавелевая кислоты) получены 8-тиоалкилментен-1 и 1,8-бистиоалкилментан. Проведен синтез сульфидов борнановой структуры взаимодействием бромкамфоры, полученной бромированием камфоры, с сульфидом натрия. По данным ПИР-спектроскопии установлено образование смеси стереоизомеров с *эндо-эндо*-, *эндо-экзо*- и *экзо-экзо*- положением протонов в группе HCS. Методом жидкостной колоночной хроматографии выделен оптически активный диизоборнеонилсульфид – (ди(*изо*-борнан-2-он)сульфид) – с *эндо-эндо* расположением протонов в группировке HCS Окислением диизоборнеонилсульфида пероксидом водорода получен сульфон с выходом 70-80 %. Взаимодействием камфена с изопропантиолом и меркаптоэтанолом синтезированы *экзо*-2-изопропилтио-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан и *экзо*-2-этилтио-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан**.** Проведено окисление *экзо*-2-изопропилтио-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептана эквимолярным количеством диоксида хлора. Методами ПМР-, ИК- и хромато-масс-спектроскопии установлено образование сульфоксида и различных продуктов окисления и хлорирования. Проведен синтез дитиоланов путем взаимодействия вербенона и ментона с 1, 2-этандитиолом в присутствии катализаторов хлорида цинка и эфирата трехфтористого бора. Структуры всех соединений доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ, ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ В 2005 ГОДУ

Комплексная программа Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине»

Проект: «Создание онкопротекторных и противовирусных веществ на основе экстрактивных соединений и лигнинов растительного происхождения»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Разработаны методы выделения и синтеза соединений, содержащих порфириновые, карборановые и терпеновые фрагменты. Полученные соединения перспективны для создания новых лекарственных препаратов направленного действия для фотодинамической и борнейтронзахватной терапии рака, а также фотосенсибилизаторов противоопухолевых, противоязвенных и противовирусных препаратов. Разработаны научные основы создания нового класса онкопротекторных энтеросорбентов на основе природных, а также биосинтетических лигнинов, обеспечивающих избирательное снижение в организме уровня стероидных половых гормонов для уменьшения риска возникновения онкологических заболеваний.

В условиях *in vitro* изучены антиоксидантные свойства различных лигнинов в сравнении с известными синтетическими антиоксидантами и препаратами растительного происхождения. Для количественной оценки интегральной антиоксидантной активности лигнинов, выделенных из природного растительного сырья, использовали кулонометрический и хемилюминесцентный методы. Сравнительные исследования выявили высокую степень корреляции этих двух методов ($r = +0.94$). Показано, что лигнины проявляют выраженную антиоксидантную активность, сравнимую с характеристиками известных синтетических антиоксидантов.

Проведены исследования по трансформации природных лигнинов в желудочно-кишечном тракте лабораторных животных. Проведены сравнительные исследования по изучению зависимости характеристик энтеросорбентов от содержания в них лигнина (твердофазная ферментация мицелиальным грибом *Trichoderma viride*, обработка ферментным препаратом целловиридина ГЗх, делигнифицирующие агенты). Полученные данные позволили подтвердить ранее высказанную нами гипотезу о ключевой роли природных лигнинов в поддержании баланса половых гормонов в организме млекопитающих и вывод о существенном вкладе лигнинов в общую антиоксидантную активность растительной пищи.

Синтезированные соединения в настоящее время проходят испытания на цитотоксичность и фармакокинетику (карборановые производные хлорина). Проводятся испытания физиологической активности синтезированных терпенофенолов и аминотерпенофенолов (раздел 2) на лабораторных мышах. Проводятся испытания выделенных бетулопренолов (C_{35} – C_{40}) на иммунный ответ клетки.

Целевая программа поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными УрО и СО РАН «Разработка лекарственных и профилактических препаратов для медицины. Фундаментальные основы и реализация»

Проект «Природные и полусинтетические биологически активные вещества на основе низкомолекулярных компонентов растительного сырья»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

В рамках проекта проведены:
- Функционализация терпенофенолов (получение аминопроизводных, введение гидроксильной группы) и изучение их биологической активности.
- Разработка селективных методов синтеза меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, сульфохлоридов, сульфоксидов и сульфонов с терпеновыми заместителями, обладающих противовирусным, противоопухолевым и др. активностями.
- Синтез оптически активных полифункциональных терпенов, базирующийся на широко распространенном и доступном природном монотерпене α-пинене.

Целевая программа поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными УрО, СО и ДВО РАН

Проект «Синтез потенциально биологически активных веществ на основе компонентов возобновляемого растительного сырья» и «Синтез физиологически активных соединений, содержащих полифункциональные терпеноиды и хлориновые фрагменты»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Получены:
- алкилированные фенолы и хиноны с изоборнильным и пренильными фрагментами;
- полипренолы, долихолы и их производные с антиульцерогенной, противовирусной и иммуномодулирующей активностями;
- производные феофорбида с терпеновыми заместителями в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Проведены биологические испытания полученных соединений.

Проект «Влияние структуры слоистых минералов на кислотно-основные свойства поверхности продуктов активации в процессе “мягких” механохимических реакций»
Дудкин Б.Н., канд. хим. наук

Проведено потенциометрическое титрование образцов каолинита Пузлинского месторождения, подвергнутого статической кислотной обработке в течение 1…12 суток, продуктов механической активации каолинита в центробежно-планетарных мельницах в течение 0.5…10 минут. Получены pK спектры кислотно-основных гидроксильных групп на поверхности изученных образцов. Ус-

тановлено, что при статической кислотной обработке каолинита происходит уменьшение доли кислых групп и увеличение доли основных групп на поверхности каолинита. Отмеченные изменения указывают на частичное разрушение связи между октаэдрическим и тетраэдрическим слоями структуры каолинита протонами кислоты. Механическая активация каолинита приводит к значительному разрушению структуры каолинита, вызывая разрушение структуры поверхностных и внутриповерхностных гидроксильных групп, и преобладающим видом кислотно-основных групп на поверхности частиц становятся слабокислые гидроксильные группы алюмооксидного октаэдического слоя. Доля ОН-групп основного характера снижается, вследствие снятия поляризующего действия тетраэдрического слоя кремнезема, ОН-группы которого приобретают сильно кислый характер pK = -2.

Таким образом, механическая активация каолинита приводит к качественному изменению кислотного характера ОН-групп поверхности каолинита и количественному соотношению групп кислотного и основного характера в пользу первых.

Программа ОХНМ РАН «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального, техногенного и возобновляемого сырья»

Проект «Разработка научных основ комплексной переработки хвойной и лиственной зелени»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Способ комплексной переработки древесной зелени (ДЗ) пихты предполагает организацию производства нефтепоглощающих сорбентов из отработанной древесной зелени. На основе оставшихся после извлечения экстрактивных веществ отходов ДЗ пихты проводится работа по получению адсорбента для сбора нефтепродуктов.

Выделены и переданы для биологических испытаний в Саратов компоненты биопрепарата: полипренолы и дикетон (тринортритерпеновое производное фирмановой кислоты).

Проведены предварительные опыты по выделению кислых и нейтральных компонентов ДЗ березы и ели в лабораторном экстракторе водным раствором NaOH (гидромодуль 1/10).

Проведено изучение выделения экстрактивных веществ из торфа способом эмульсионной экстракции. Способ заключается в обработке растительного сырья водно-щелочными растворами. Установлено, что при такой обработке торфа выделяется до 2.5 % экстрактивных веществ. Причем увеличение концентрации щелочи выше 1 % приводит к уменьшению выхода экстрактивных веществ.

Программа ОХНМ РАН «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов»

Проект «Новая технология получения опытных и промышленных партий стимулятора роста растений и адсорбента»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Наработано биопрепарата «Вэр'ва» 20 кг по действующему веществу концентрацией 2 г/л. Проведено концентрирование биопрепарата до препаративной формы 10 г/л. Биопрепарат передан в НИПТИ АПК РК для проведения производственных испытаний на овощных культурах, в Московскую сельскохозяйственную академию им. К.А.Тимирязева – для проведения производственных испытаний на льне.

Проведены испытания на токсичность и экологичность биопрепарата. Получено официальное заключение научно-исследовательского института медицины труда РАМН об отнесении биопрепарата «Вэр'ва» в соответствии с гигиенической классификацией по оценке опасности к 4 классу малоопасных пестицидов.

Проведена экспертиза материалов по токсикологогигиенической оценке препарата в Научно-исследовательском центре токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов и получено санитарно-гигиеническое заключение и гигиенический сертификат на биопрепарат «Вэр'ва».

Получено экспертное заключение по оценке воздействия препарата «Вэр'ва» на окружающую среду.

Программа ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»

Проект «Органо-неорганические керамические материалы с наноразмерными твердофазными и полимерными структурными элементами»
Дудкин Б.Н., канд. хим. наук

Установлено протекание в органо-неорганическом композите процесса самоорганизации, приводящей к спонтанному росту органо-неорганического волокна, обжиг которого позволяет получать алюмооксидное волокно диаметром 50…100 нм (результат содержит признаки, подлежащие патентной защите).

Получен композит, самопроизвольно диспергирующий в воде, что позволяет в течение длительного времени сохранять наноразмерные частицы оксида алюминия и получать агрегативно устойчивые золи с объемной долей частиц до 30 %.

Проведено комплексное изучение свойств золей оксида алюминия, включая определение электрокинетических, электроповерхностных и кислотно-основных характеристик поверхности частиц дисперсной фазы.

Впервые получены pK спектры кислотно-основных свойств ОН-групп поверхности дисперсий полиморфных форм оксида Al_2O_3, $Al(OH)_3$ и золя оксида алюминия и установлено влияние структуры оксида на свойства гидроксильных групп.

Проведено экспериментальное изучение и теоретическое рассмотрение основных закономерностей формирования частиц дисперсной фазы, золей оксидов и установлено доминирующее влияние объемной концентрации частиц золя на величину размера частиц.

Показано, что наполнение КФС наночастицами и нановолокнами оксида алюминия позволяет снизить уровень не связанного формальдегида в материале минимум в 10 раз, и придает материалу упруго-пластичные свойства.

Результаты, рекомендуемые к внедрению:

а) Концептуально разработанный подход наполнения карбамидоформальдегидных смол наночастицами оксида алюминия методом *in situ*, что позволяет снизить вы-

деление свободного формальдегида в окружающую среду посредством связывания поверхностью частиц и значительно повысить огнестойкость материала.

б) Способ получения ультратонких волокон алюмооксидного состава с использованием процесса самоорганизации органно-неорганического композита, который не требует больших затрат энергии.

Гранты Уральского отделения РАН молодым ученым

«Модификация эпоксидных полимеров нанодисперсными частицами»

Белых Анна Геннадиевна

Васенева Ирина Николаевна

Для получения эпоксиаминных композиций были проведены реакции поликонденсации эпоксидного олигомера ЭД-20 с ароматическим амином ЭТАЛ-450, а также реакция поликонденсации смолы марки УП-2222 с ароматическим отвердителем 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметан марки Диамет «Х»-10. В эпоксидные композиции вводили добавку двуокиси кремния марки Белая сажа-120 в количестве 2% от массы основного состава композиции.

Изучение термической стабильности полученных композиций проводили методом дифференциальной термогравиметрии.

Наиболее адекватная оценка термостабильности материала возможна с помощью интегрального показателя, который учитывал бы как температурные, так и массово-конверсионные характеристики процесса. С этой целью была использована приведенная температура деструкции $T_{пр}$, численное значение которой рассчитывается по уравнению:

$$T_{пр} = (1 - \alpha_к)(T_к - T_н) + T_н, \quad (1)$$

где $T_н$, и $T_к$ –температуры начала и конца области быстрой деструкции, которой соответствует максимум на кривой DTG-кривой; $\alpha_к$ – потеря массы полимера при $T_к$.

При введении добавки значительно повышается термическая стабильность во всех эпоксидных композициях. Введение 2% двуокиси кремния приводит к повышению $T_{пр}$ на 16…23 К. Температура начала деструкции также сдвигается в область более высоких температур на 15…35 К.

Механическую прочность полученных образцов определяли по стандартной методике при комнатной температуре. Модуль упругости при добавлении оксида кремния повышается во всех композициях. Это объясняется активной поверхностью оксида, на которой присутствуют ОН-группы, образующие водородные связи с молекулами полимера.

Проведен спектральный анализ исходных компонентов и отвержденного материала методом ИК-спектроскопии. В полученных спектрах проанализированы полосы валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний ОН-группы. Наполненные диоксидом кремния полимеры имеют пик νОН в области 3508 $см^{-1}$, что соответствует сильным межмолекулярным Н-связям. Полосы деформационных колебаний δОН смещаются в сторону более высоких частот (1380 $см^{-1}$), что свидетельствует о затрате большей энергии для деформационных колебаний и, следовательно, о наличии более сильных Н-связей по сравнению с ненаполненным полимером, в образовании которых также участвует поверхность оксидов, содержащая ОН-группы. Введение диоксида кремния приводит к образованию сильных Н-связей, и следовательно, к упрочнению эпоксидного полимера.

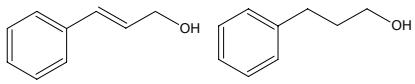
Таким образом, установлено, что добавка оксида кремния приводит к повышению приведенной температуры деструкции, температуры начала деструкции, модуля упругости при изгибе и растяжении. Также повышается стойкость полимера к действию кислот и щелочей.

«Синтез гликозидов коричной кислоты и ее аналогов. Проверка синтетических производных на биологическую активность»

Патов Сергей Александрович

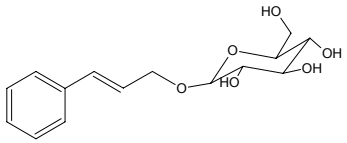
Проведены синтезы гликозидов *Rhodiola rosea* L. розавина и розина. Для испытаний на физиологическую активность наработаны препаративные количества гликозида – розина.

Предварительно для синтеза розина была восстановлена коричная кислота до коричного спирта (1). При очистке полученного соединения на колонке дополнительно с коричным спиртом выделено соединение со сходной структурой. Данные ЯМР ^{13}C и ^{1}H указывают на то, что полученное соединение имеет струкуру аналогичную коричному спирту, отличие состоит лишь в отсутствии сопряженной двойной связи. По данным ЯМР ^{13}C и ^{1}H полученное соединение соответствует 3-фенил-1-пропанолу (2).



1 2

После очистки коричного спирта от примеси проводили непосредственно синтез розина (3). Продукт выделяли на колонке с силикагелем. Гидролиз давал искомый гликозид 3. Как следует из спектра ЯМР ^{13}C, синтезированный гликозид соответствует по структуре гликозиду, обнаруженному в *Rhodiola rosea* L.



3

Проведены испытания синтетического препарата розин на биологическую активность. Исследования на мышах (линии СВА и С57Bl) показали:

- высокие концентрации розина (100 и 5 мг/кг) снижают выносливость к статической и, особенно, к динамической нагрузке; минимальная из тестируемых концентраций розина (0,05 мг/кг) привела к увеличению выносливости к динамической нагрузке;
- данные микроядерного теста свидетельствуют о токсичности розина, что проявляется в повышении частоты микроядер в соматических клетках (увеличение в 2.5…15 раз);
- воздействие розина в концентрации 0,05 мг/кг не приводила к увеличению частоты мутаций в половых клетках.

Тесты на дрозофиле (линии *Drosophila melanogaster*: *Canton-S*, *mei*-41, *mus* 209, 4015, 4018) показали, что воздействие розина на ранние стадии развития, независимо от

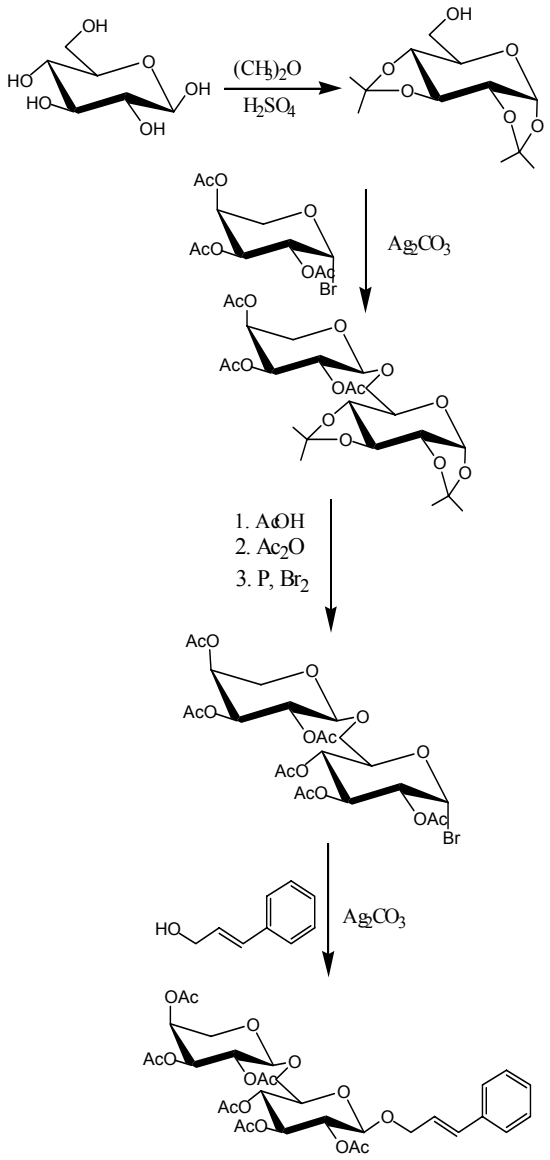
генотипа, приводит к достоверно значимому увеличению медианной продолжительности жизни (на 23%) у самцов.

Проведен синтез гликозида *Rhodiola rosea* L. розавина по двум путям. «Путь А» предусматривает получение дисахарида, а на его основе получение гликозилирующего агента и синтез непосредственно самого гликозида – розавина. «Путь В» предполагает первоначально синтез гликозида – розина и далее, наращивая гликозидную цепь, получение розавина.

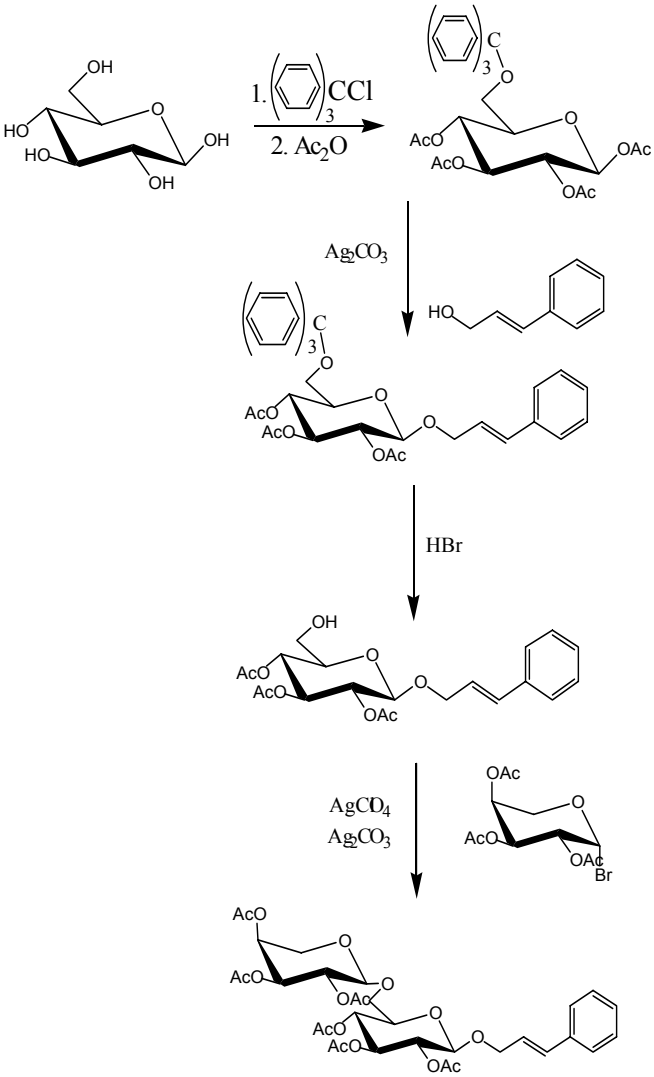
Наиболее удобным путем синтеза оказался «Путь А», дающий наибольший выход искомого гликозида.

Спектральные данные ЯМР ^{13}C розавина: фенольное кольцо (136.7, 126.3, 127.4, 128.5 м.д.), сигналы (131.5, 127.5, 70.5 м.д.) оксипропиленового остатка, сахарная часть: β-D-гликозидная связь C_1' атома глюкозы с агликоном (102.3 м.д.), α-L-гликозидная связь (1→6) арабинозы с глюкозой (103.5 м.д.), остальной углеводный фрагмент наблюдается в области 64.8 - 74.5 м.д. Спектр ЯМР ^1H: сигналы фенольного кольца (д.) 7.45 м.д., (т.) 7.34 м.д., (м.) 6.35 м.д., оксипрпилиденового остатка (д.) 6.67м.д., (т.) 7.25 м.д., (д.) 3.17 м.д., углеводный фрагмент: β-D-гликозидная связь глюкозы и α-L-гликозидная связь арабинозы накладываются друг на друга (д.д.) 4.3 м.д., для глюкозы - (т.) 3.3 м.д. (C-2'), (т.) 3.15 м.д. (C-3'), (т.) 3.05 м.д. (C-4'), (кв.) 3.37 м.д. (C-5'), (т.) 3.05 м.д. (C-6'), для арабинозы – (т.) 3.35 м.д. (C-2"), (т.) 3.15 м.д. (C-3"), (д.д.) 3.95 м.д. (C-4"), (м.) 3.35 м.д. (C-5"). Таким образом синтезированное соединение полностью соответствует природному образцу.

Путь А



Путь В



Комплексный проект Федерального агенства по науке и инновациям по важнейшим инновационным проектам государственного значения «Высоконадежные энергоэффективные композитные трубопроводы для транспортировки и распределения тепла и топлива»

Программа «Проведение молодыми учеными Института химии Коми НЦ УрО РАН научных исследований по приоритетным направлениям науки, высоких технологий и образования».
Рябков Ю.И., канд. хим. наук

Проведен информационно-патентный поиск с целью определения направления исследований по разработке физико-химических основ создания теплостойких конструкционных композитных материалов для стеклопластиковых изделий (труб, покрытий и т.п.).

Проведены исследования технологических, физико-механических и физико-химических характеристик эпоксидных матриц, полученных в результате отверждения эвтектическими смесями аминов.

Исследованы закономерности изменения химической стойкости и термомеханических свойств эпоксидных полимеров, полученных с использованием различных реагентов.

Установлено, что добавка 2% оксида кремния приводит к повышению приведенной температуры деструкции на 16…23 град., модуля упругости при изгибе на 1.4…5.2%, модуля упругости при растяжении на 4.4…8.8%. Также повышается стойкость полимера к действию кислоты на 40…58%, к действию щелочи на 40…48%. Определены живучесть композиций, условная вязкость при комнатной температуре и при 50°С. Исследованы физико-механические характеристики в сравнении с применяемыми в настоящее время пластификаторами.

Определены пути повышения термомеханических характеристик композитных материалов в соответствии с техническим заданием на проведение НИР.

Гранты Российского фонда фундаментальных исследований. Инициативные проекты.

РФФИ 05-03-33005 «Синтез новых оптически активных полифункциональных терпеноидов».
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

Проведена оптимизация методов получения трифункциональных О-содержащих производных терпенов. Разрабатываются методики получения симметричных и несимметричных дииминов и диаминов на основе этих производных и различных аминов (этилендиамин, циклогексилдиамин, дифенилдиамин, 1,2-пропандиамин). Получен ряд третичных аминотерпенофенолов по реакции Манниха на основе терпенсалицилового спирта. Разрабатывается новый метод функцианализации α-пинена (эмульсионное окисление).

РФФИ 04-03-96029 «Исследование явлений хаоса и динамической самоорганизации при ферментативной полимеризации мономерных предшественников лигнина»
Матвеев Д.В., канд. хим. наук

По результатам электронно-микроскопических исследований лигнинных скелетов трахеальных и сосудистых элементов ксилемы ряда древесных растений проведено изучение поперечных, радиальных и тангенциальных сечений лигнина вторичной клеточной стенки методом денситометрического анализа микрофотографий и математический анализ пространственно-периодических рядов, характеризующих структурную организацию лигнинов. Проведена диагностика пространственно-временного хаоса лигнина клеточных оболочек и реконструирована динамика лигнификации растительной клетки с оценкой скейлинговых индексов, фрактальных параметров аттрактора, показателей Харста, энтропии Колмогорова, которые являются ключевыми параметрами для оценки минимального числа независимых переменных процесса, определяющих универсальный класс системы дифференциальных кинетических уравнений для адекватного математического моделирования. Проведено компьютерное моделирование макромолекул лигнина и исследование процессов случайной деструкции на параметры топологической и фрактальной структуры виртуальных макромолекул.

РФФИ 03-03-33074 «Влияние слоистого и блочного типов упорядочения структурных элементов на свойства карбидных соединений титана, алюминия, кремния»
Рябков Ю.И., канд. хим. наук

Исследована взаимосвязь между Р-Т условиями синтеза и кристаллохимическими, физико-химическими, прочностными, магнитными и другими характеристиками соединений титана, алюминия, кремния со слоистым типом упорядочения. Установлено, что применение горячего прессования (температура 1800°С, давление 10 МПа) при получении керамических композитов на основе предварительно синтезированного Ti_3SiC_2 позволяет сформировать материал с плотной беспористой микроструктурой. При этом было изучено влияние химической природы добавок ($TiSi_2$ и TiC) на процессы уплотнения и формирования микроструктуры керамических композитов на основе Ti_3SiC_2.

Исследования позволили разработать основные подходы к созданию керамических нанокомпозитов с регулируемыми характеристиками на основе соединений титана и кремния со слоистым типом упорядочения структуры.

Проведена оптимизация условий синтеза оксикарбида алюминия со структурой шпинели. Показано, что формирование шпинельной фазы идет либо в результате стабилизации углеродом кубической структуры γ-Al_2O_3, либо в результате структурной эволюции из гексагональной решетки корунда в кубическую структуру шпинельного типа.

РФФИ 05-03-35145 «Модернизация ЯМР-спектрометра Tesla BS 567A»
Кучин А.В., член-корреспондент РАН, доктор хим. наук

РФФИ-Урал 04-03-96010 «Синтез и окисление терпеновых сульфидов»
Рубцова С.А., канд. хим. наук

Осуществлен синтез диментилсульфида – терпенового сульфида ряда ментана. Из l-ментола взаимодействием с хлористоводородной кислотой получен хлорментан с выходом 93%. Далее реакцией хлорментана с сульфидом натрия синтезирован диментилсульфид с выходом 48%. Для получения диментилсульфона проведено окисление диментилсульфида пероксидом водорода в уксусной кислоте. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР- спектроскопии.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ДОГОВОРАМ, ЗАКАЗАМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАКАЗЧИКОВ

2004 г.

Проведение химического и идентификационного анализа проб веществ и материалов.
Заказчик – *Северо-Западное таможенное управление*
Ответственный исполнитель – *Рубцова С.А.*

Выделение из сульфитного щелока стандартного раствора лигносульфоновых кислот для количественного анализа содержания лигносульфонатов в сточных водах ОАО «Соликамскбумпром».
Заказчик – *ОАО «Соликамскбумпром»*
Ответственный исполнитель – *Дёмин В.А.*

Биопрепарат «Вэр'ва».
Заказчик – *ОАО «Сыктывкарский»*
Ответственный исполнитель – *Кучин А.В.*

Проведение исследований по установке природы и причины образования кристаллического осадка в сточных канализационных трубах на участках проявки печатных форм и разработки рекомендаций по предотвращению данного явления.
Заказчик – *ОАО «Коми республиканская типография»*
Ответственный исполнитель – *Дудкин Б.Н.*

Разработка и изготовление керамических реакторов на основе природного сырья (базальта) для синтеза кремнесодержащих соединений в гидротермальных условиях.
Заказчик – *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН*
Ответственный исполнитель – *Зайнуллин Г.Г.*

Обработка результатов анализа образцов веществ и материалов.
Заказчик – *Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН*
Ответственный исполнитель –*Рябков Ю.И.*

2005 г.

Получение стандартного раствора лигносульфоновых кислот и единого стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК».
Заказчик – *ОАО «Котласский ЦБК»*
Ответственный исполнитель – *Дёмин В.А.*

Приготовление единого стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК».
Заказчик – *Центр ГСЭН г. Коряжма*
Ответственный исполнитель – *Дёмин В.А.*

Разработка эпоксидной клеевой композиции с повышенными физико-механическими характеристиками, используемой для ремонта и склеивания металлических изделий различного назначения при комнатной температуре.
Заказчик – *ООО «Композит»*
Ответственный исполнитель –*Рябков Ю.И.*

Синтез новых стабилизаторов каучуков
Заказчик – *Стерлитамакский нефтехимический завод*
Ответственный исполнитель – *Кучин А.В.*

Проведение экологических испытаний биопрепарата «Вэр'ва»
Заказчик – *Министерство сельского хозяйства и продовольствия Республики Коми*
Ответственный исполнитель – *Кучин А.В.*

Публикации

МОНОГРАФИИ

1. А.П.Карманов. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 269 с.

ЖУРНАЛЫ

«Высокомолекулярные соединения»

1. А.П.Карманов, Д.В.Кузьмин, И.Н.Шамшина, В.Ю.Беляев, Л.С.Кочева, Д.В.Матвеев, Ю.Б.Монаков. Исследование гидродинамических и конформационных свойств лигнинов из древесных растений *Sorbus aucuparia* и *Robinia pceudoacacia* // … 2004. Серия А. Т.46. № 6. С. 997-1004.

«Журнал общей химии»

1. П.А.Ситников, С.И.Лопатин, Ю.И.Рябков, В.Э.Грасс. Термическая устойчивость оксокарбидов алюминия // … 2004. Т.74. №7. С. 1071-1075.

«Журнал прикладной химии»

1. Т.П.Щербакова, В.А.Дёмин. Отбелка хвойной сульфатной целлюлозы H_2O_2 // … 2004. Т.77. №10. С. 1735-1738.
2. Т.П.Щербакова, В.А.Дёмин, А.И.Михайлов. Полихронная кинетика окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // … 2004. Т.77. №10. С.1739-1742.
3. Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина, В.П.Исупов, Е.Г.Авакумов. Механическая активация каолинита в присутствии концентрированной серной кислоты // … 2005. Т.78. №1. С. 36-40
4. Е.В.Удоратина, В.А.Дёмин. Деструкция лиственной сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде // … 2005. Т.78. №8. С.1357-1360.
5. Л.С.Кочева, М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, В.П.Мишуров, Л.В.Спирихин, Ю.Б.Монаков. Исследование структуры и антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса // … 2005. Т.78. №8. С.1367-1374.
6. Т.Л.Леканова, Ю.И.Рябков, О.А.Севбо, В.Н.Филиппов. Взаимодействие в системе Al_2TiO_5 – Ti_2O_3 // … 2005. Т. 78. №8. С.1247-1251.

«Журнал структурной химии»

1. В.Э.Грасс, П.А.Ситников, Ю.И.Рябков, Б.А.Голдин. Рентгеноструктурное исследование монооксикарбида алюминия // … 2004. Т.45. № 1. С. 103–109.

«Журнал физической химии»

1. А.П.Карманов, К.Г.Боголицын, Ю.Б.Монаков, В.В.Лунин. Дегидрополимеризация монолигнолов и самоорганизованная критичность // … 2004. Т.78. №1. С. 139-143.

«Известия Российской академии наук»

1. И.А.Дворникова, Л.Л.Фролова, А.В.Чураков, А.В.Кучин. Новый несимметричный лиганд саленового типа из энантиомерно чистого 2-гидроксипинан-3-она // … 2004. Сер. хим. № 6. С. 1270-1273.
2. С.М.Гердов, Ю.К.Гришин, В.А.Рознятовский, Ю.А.Устынюк, А.В.Кучин, И.Н.Алексеев, Л.Л.Фролова. Количественная спектроскопия ЯМР ^{2}H. Сообщение 2. «H/D-изотопные портреты» циклических монотерпеноидов и дискриминация их биосинтетических путей // … 2005. Сер. хим. №5. С.1222-1228.

«Коллоидный журнал»

1. М.А.Рязанов, Б.Н.Дудкин. Использование pK-спектроскопии для изучения кислотно-основных свойств золей гидратированного оксида алюминия // … 2004. Т.66. №6. С. 1-4.

«Конструкции из композиционных материалов»

1. Б.А.Голдин, И.Г.Кузнецов, Б.Н.Дудкин, Ю.И.Рябков, Н.П.Шалыгина, Т.В.Козару. Природные серпентиниты Республики Коми – перспективное сырье для производства форстерита // … 2004. №1. С. 33-38.

«Лесной журнал»

1. О.В.Броварова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов, И.И.Шуктомова, Н.Г.Рачкова. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья // … 2004. №4. С.113-121.
2. Л.С.Кочева, О.В.Броварова, Н.А.Секушин, А.П.Карманов, Д.В.Кузьмин. Структурно-химическая характеристика недревесных целлюлоз // … 2005. №5. С.86-93.

«Неорганические материалы»

1. Т.Л.Леканова, Ю.И.Рябков, О.А.Севбо, В.В.Викторов. Взаимодействие в системах Al_2TiO_5 – Fe_2O_3, Al_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 и Al_2TiO_5 – Cr_2O_3 // … 2004. Т.40. №11. С. 1191-1195.

«Огнеупоры и техническая керамика»

1. Б.Н.Дудкин, А.Ю.Бугаева, Г.Г.Зайнуллин, В.Н.Филиппов. Свойства керамического композита состава «корунд – гексаалюминат лантана» // … 2004. №11. С. 13-18.
2. Б.Н. Дудкин, А.Ю. Бугаева, С.В. Мельничук, В.В. Сталюгин, Г.П. Швейкин. Синтез муллита методом двухфазного золя, полученного из различных прекурсоров // … 2005. №4. С.12-19.

«Российский химический журнал»

1. И.Ю.Чукичева, А.В.Кучин. Природные и синтетические терпенофенолы // … 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 21-38.

«Успехи геронтологии»

1. М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, Л.С.Кочева. Физиологическая роль лигнинов // … 2005. Вып.17. С.34-41.

«Химия в интересах устойчивого развития»

1. Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина, В.П.Исупов, Е.Г.Аввакумов. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки // … 2004. Т.12. С. 327–330.

«Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения»

1. А.А.Королева, Л.П.Карманова, А.В.Кучин. Полипренолы из растительного сырья // … 2005. Т.6. №2. С. 72-74.

«Химия и химическая технология»

1. Д.В.Белых, О.И.Николаева, Т.А.Агеева, И.А.Вершинина, Л.П.Карманова, А.В.Кучин. Спектральные характеристики производных хлорофилла и их иммобилизатов // … 2004. Т.47. Вып.5. С. 102-106.
2. А.А.Королева, Л.П.Карманова, А.В.Кучин. Способ выделения полипренолов из растительного сырья // … 2005. Т.48. Вып. 3. С. 97-99.

Электронный журнал «Исследовано в России»

1. М.А.Рязанов, С.А.Макаров, Б.Н.Дудкин, А.М.Асхабов. О фрактальной природе коллоидных частиц // … 2004. №19. С. 198–202.

ТРУДЫ СИМПОЗИУМОВ, КОНФЕРЕНЦИЙ

VIII International Conference on Sintering and II International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. «Mechanochemical synthesis and sintering». Novosibirsk, 2004.

1. B.N.Dudkin, I.V.Loukhina, M.A.Ryasanov, E.U.Ipatova, V.P.Isupov, E.G.Avvakumov. Transformation of kaolinite structure during mechanical activation // … P. 115.

XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy. Krakow (Poland), 2004.

1. A.P.Karmanov, L.S.Kocheva, D.V.Matveev. Use of NMR spectroscopy for investigation of native and biosynthetic lignin macromolecules structure

Topical meeting of the European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostractures and nanocomposites». Saint-Petersburg, 2004.

1. B.N.Dudkin, P.V.Krivoshapkin, V.G.Luksha, A.V.Kutchin. Hybrid nanocomposite including alumina and water-soluble polymeric matrix // … C. 87-88

VIII European Workshop on Lignocellulosics and Pulp «Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping». Riga (Latvia), 2004.

1. A.P.Karmanov, V.Yu.Belayev, L.S.Kocheva, D.V.Matveev. Scaling and fractal lignin's properties of herbaceous plants of cereals family // … P. 153-156.
2. L.S.Kocheva, A.P.Karmanov, O.V.Brovarova, D.V.Kuzmin, I.I.Shuktomova, N.G.Rachkova. Innovative sorbents on basis of lignocellulosics materials // … P. 389-392.

IX Международная научно-техническая конференция «Композиты в народное хозяйство». Барнаул, 2005.

1. Б.Н.Дудкин, А.Ю.Бугаева. Субмикрокристаллическая керамика состава «корунд – гексаалюминат лантана», модифицированная оксидом иттрия // … С.82-86.

Международная конференция «Физикохимия лигнина». Архангельск, 2005.

1. А.П.Карманов. Хаос и порядок в структурной организации лигнина // … С.19-23.
2. Л.С.Кочева, А.П.Карманов, М.Ф.Борисенков. Антиоксиданты на основе лигнина // … С.56-60.
3. О.В.Броварова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов, Д.В.Кузьмин. Недревесное растительное сырье – перспективный источник сорбционных материалов // … С.152-156.

V Международная научная конференция «Фитотерапия, биологически активные вещества естественного происхождения». Черноголовка, 2004.

1. М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, А.М.Канева, Л.С.Кочева, М.А.Вайкшнорайте. Гепато-энтеральная циркуляция половых стероидных гормонов и гормонзависимые опухоли // … С. 123-137.

III Международная конференция «Экстракция органических соединений». Воронеж, 2005.

1. В.А.Кучин, Л.П.Карманова. Экстракция хвойной зелени в пульсационном экстракторе // … С. 125.

2. Л.П.Карманова, А.А.Королева, В.А.Кучин, А.В.Кучин. Получение физиологически активных веществ экстракцией растительного сырья водным раствором основания // … С.181.

Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий. ПЬЕЗОТЕХНИКА-2005». Ростов-на-Дону, Азов, 2005.

1. Н.А.Секушин. Новый принцип движения пьезокерамических перемещающихся устройств. Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий // … С. 195-197.

V Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии». Кисловодск, 2005.

1. Н.А.Секушин, Н.А.Жук, А.Л.Пименов, И.В.Пийр. Синтез и электрофизические свойства твердых растворов $Bi_5Nb_{3-x}(Cu, Ni, Cr)_xO_{15-y}$ (x=0÷0,3) // … С. 135-137.

IV Международный конгресс «Вода: экология и технология. ЭКВАТЭК-2004». Москва, 2004.

1. С.А.Рубцова, В.А. Дёмин, Б.Н. Дудкин, Ю.И.Рябков, А.В.Кучин, С.Л.Гераймович, В.П.Фомин. Инновационный проект «Чистая вода Сыктывкара» // … Ч.1. С. 469-470.

XVI Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 2004.

1. Ю.И.Рябков, П.А.Ситников, В.Э.Грасс, С.И.Лопатин. Исследование состава газовой фазы при нагревании оксикарбидов алюминия // … С. 196.

XVII Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 2005.

1. П.В.Истомин, А.В.Надуткин, Ю.И.Рябков. Синтез и спекание керамических материалов высокотемпературного назначения на основе Ti_3SiC_2 // … С. 88 - 89.

II Симпозиум с международным участием «Проблемы адаптации человека к экологическим и социальным условиям Севера». Сыктывкар, 2004.

1. Л.С.Кочева, А.П.Карманов. Профилактическое и дезактивирующее средство на основе природного сырья растительного происхождения // … С. 60.

III Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ». Саратов, 2004.

1. А.В.Кучин, Л.Л.Фролова, И.Н.Алексеев, С.М.Гердов, Ю.К.Гришин, Ю.А.Устынюк. Синтез энантиомерно чистых монотерпеноидов и исследование распределения дейтерия в них методом количественной спектроскопии ЯМР ^2H // … С. 51.
2. С.А.Патов, А.В.Кучин. Синтез розавина – гликозида *Rhodiola Rosea L*. // … С. 69.
3. Д.В.Белых, А.В.Рочева. Гидролиз сложноэфирных групп амидных производных хлорина e_6 // … С. 75-77.
4. Е.В.Буравлёв, И.Ю.Чукичева, Л.В.Спирихин, А.В.Кучин. Некоторые трансформации орто-изоборнилфенола // … С. 78-79.
5. И.А.Дворникова, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин. Лиганды саленового типа на основе энантиомерно чистого 2-гидрокси-3-пинанона // … С. 83-84.
6. П.Н.Казаков, С.А.Рубцова, А.В.Кучин. Синтез и окисление терпеновых сульфидов борнановой и ментановой структуры // … С. 90-91.
7. В.В.Пунегов, С.А.Патов, Р.Л.Сычев, Е.А.Туманова. Электрохимическая трансформация α-пинена в нестационарном поле импульсного тока как способ получения кислородсодержащих монотерпеноидов // … С. 109-110.
8. С.Н.Субботина, С.А.Рубцова, А.В.Кучин. Синтез и окисление тиоланов с терпеновыми радикалами // … С. 112-113.
9. И.Ю.Чукичева, И.В.Тимушева, Л.В.Спирихин, А.В.Кучин. Алкилирование пирокатехина камфеном // … С. 123-124.
10. И.А.Вакуленко, Л.Е.Никитина, В.А.Старцева, В.В.Племенков, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин. Синтез терпеносульфидов на основе *цис*-вербенола // … С. 126-128.
11. М.В.Пантелеева, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, Е.У.Ипатова. Синтез энантиомеров 2,3-борнандиола // … С. 133-134.
12. Л.П.Карманова, А.В.Кучин, А.А.Королева, В.А.Кучин. Экстрактивные вещества из видов *abies* – стимуляторы роста растений // … С. 144-145.
13. Р.Ю.Козлова, А.В.Кучин, В.Г.Винтер. Тритерпеновые кислоты как регуляторы специализированного обмена растительных клеток // … С. 146-147.
14. А.П.Карманов, М.Ф.Борисенков, Л.С.Кочева, А.А.Шубаков, М.А.Вайкшнорайте, А.М.Канева. Природные лигнины как основа онкопротекторных сорбентов // … С. 176-177.
15. Т.В.Хуршкайнен, Н.Н.Скрипова, А.В.Кучин. Эффективная технология получения продуктов переработки древесной зелени хвойных // … С. 289-290.
16. А.П.Карманов, Л.С.Кочева, Д.В.Матвеев. Фрактальные свойства лигнинов // … С. 309.
17. А.П.Карманов, Л.С.Кочева, О.В.Броварова, В.Ю.Беляев. Модификация лигноцеллюлозных материалов методом карбоксиметилирования // … С. 311-312.

V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар, 2004.

1. Б.А.Голдин, Б.Н.Дудкин, Т.В.Козару, И.Г.Кузнецов, Ю.И.Рябков, Н.А.Секушин, Н.П.Шалыгина. Форстеритовая керамика из маложелезистых серпетинитов Приполярного Урала // … С. 48.
2. В.Э.Грасс, П.А.Ситников, П.В.Истомин, Ю.И.Рябков. Исследование оксикарбида алюминия со структурой шпинельного типа // … С.49.
3. Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина, В.П.Исупов, Е.У.Ипатова, Е.Ф.Фокина. Структурные изменения каолинита в процессе механической и совместной механохимической обработки // … С. 55.

4. П.В.Истомин, А.В.Надуткин, Ю.И.Рябков, Б.А.Голдин. Синтез и спекание Ti_3SiC_2 // … С. 62.
5. Т.Л.Леканова, О.А.Севбо, Ю.И.Рябков. Роль дисперсности реагентов при карботермическом восстановлении Al_2TiO_5 // … С. 78.
6. А.Н.Ненин, Ю.И.Рябков, М.Ф.Щанов. Применение спектров люминисценции ионов Cr^{3+} для структурных исследований оптически активных материалов // … С. 88
7. Ю.И.Рябков, Б.А.Голдин, П.В.Истомин, В.Э.Грасс, П.А.Ситников. Высокотемпературная устойчивость оксидно-карбидных композитов // … С. 110.
8. П.А.Ситников, В.Э.Грасс, Ю.И.Рябков, Б.А.Голдин. Высокотемпературные фазовые превращения в системе Al_2O_3 – С // … С. 113.
9. А.Г.Белых, О.А.Севбо, И.Н.Васенева, Т.А.Марченко, И.А.Гайлюнас, Ю.И.Рябков, А.В.Кучин. Исследование термомеханических свойств модифицированных эпоксидных композиций // … С. 156.
10. Б.Н.Дудкин, А.Ю.Бугаева, Г.Г.Зайнуллин. Влияние оксида иттрия на свойства алюмооксидной керамики, армированной гексаалюминатом лантана // … С. 169.
11. Б.Н.Дудкин, П.В.Кривошапкин, А.В.Кучин. Процессы самоорганизации гибридного нанокомпозита и гелей, полученных при его диспергировании // … С. 170.
12. М.А.Рязанов, О.В.Турова, Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина. рК-спектроскопия каолинита Пузлинской залежи // … С. 202.
13. Г.Г.Зайнуллин, В.Н.Филиппов. Изучение условий и закономерностей формирования консолидированных наноструктур на основе оксида алюминия // … С. 174.
14. С.А.Макаров, Б.Н.Дудкин, М.А.Рязанов. Экспериментальное изучение и аналитическое описание формирования фрактальной структуры частиц дисперсной фазы оксидных золей // … С. 192.
15. Т.А.Марченко, А.Г.Белых, Н.А.Колобов, И.Г.Кузнецов, О.А.Севбо, И.Н.Васенева, Л.И.Данилова, Ю.И.Рябков, А.В.Кучин. Исследование высоконаполненных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и различных отверждающих систем // … С. 194.

Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 2004.

1. Б.А.Голдин, Б.Н.Дудкин, Т.В.Козару, И.Г.Кузнецов, Ю.И.Рябков, Н.А.Секушин, Н.П.Шалыгина. Высокотемпературный синтез форстерита из маложелезистых серпентинитов // … С. 81.
2. В.Э.Грасс, П.В.Истомин, Ю.И.Рябков. Оксикарбид алюминия со структурой шпинельного типа // … С. 86.
3. Б.Н.Дудкин, А.Ю.Бугаева, Г.Г.Зайнуллин. Формирование структуры «ядро-оболочка» в частицах смешанного оксидного состава золь-гель способом // … С. 110.
4. Т.Л.Леканова, Ю.И.Рябков, О.А.Севбо. Роль дисперсности реагентов при восстановлении титанооксидных соединений углеродом // … С. 240.

XI Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, 2004.

1. В.Э.Грасс, П.А.Ситников, П.В.Истомин, Ю.И.Рябков. Оксикарбид алюминия со структурой шпинельного типа // … С. 503.

II Всероссийская конференция «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2005.

1. А.С.Патов, В.В.Пунегов, А.В.Кучин. Гликозиды *Rhodiola rosea L.* Выделение, анализ состава, встречный синтез // … С. 246-247.

V Всероссийский научный семинар и молодежная научная школа «Химия и медицина». Уфа, 2005.

1. Е.В.Буравлёв, И.Ю.Чукичева. Потенциальные физиологически активные вещества – аминотерпенофенолы и пренилированные фенолы // … С.22-23.
2. П.Н. Казаков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин. Синтез терпеновых сульфидов борнанового и ментанового ряда – потенциальных физиологически активных соединений // … С.29-30.
3. О.С.Куковинец, В.Г.Касрадзе, Е.В.Салимова, Ф.З.Галин, Н.С.Макара, Л.Т.Карачурина, А.А.Королева, А.В.Кучин. Эфиры полипренилуксусных кислот в качестве гастрозащитных средств // … С. 41-44.
4. В.А.Старцева, Л.Е.Никитина, И.А.Вакуленко, А.В.Калыгина, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, М.О.Аникеенок, О.Н.Ильинская. Ситнез тиолов с терпеновым фрагментом // … С.63-64.
5. Л.С.Кочева, М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. Новые направления практического использования лигнина в медицинских целях // … С.154-156.

VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Казань, 2005.

1. А.В.Кучин. Циклические терпеноиды в хиральном синтезе // … С. 22.
2. Д.В.Судариков, И.В.Логинова. Окисление функциональных и полифункциональных сульфидов диоксидом хлора // С.34.
3. Е.В.Буравлёв, И.Ю.Чукичева, А.В.Кучин. Синтез орто-изоборниламинофенолов // … С.53.
4. Е.Н.Адаменко, М.В.Пантелеева, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин. Синтез оптически активных азотсодержащих гетероциклов на основе камфорхинона // … С. 176.
5. И.А.Вакуленко, Л.Е.Никитина, В.А.Старцева, Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, С.А.Лисовская. Реакции каталитического электрофильного присоединения тиолов к цисвербенолу // … С.352.
6. М.В. Мальшакова, Д.В. Белых, А.В. Кучин. Синтез и модификация производных хлорофилла, содержащих аминогруппу // … С.393.

VI Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Санкт-Петербург, 2005.

1. Д.В. Белых, О.А. Заболуева, И. Вилкова Окисление винильной группы производных хлорофилла в условиях межфазного катализа // … С. 40-41.
2. Д.В. Белых, Л.А. Тулаева, Е.В. Холопова. Синтез и реакции цинкового комплекса метилфеофорбида (а) // … С. 41-43.
3. Д.В. Белых, А.В. Рочева. Гидролиз сложноэфирных групп амидных производных хлорина e_6 в присутствии кислоты // … С. 43-45.
4. М.В. Мальшакова, Д.В. Белых. Синтез амидов хлорина e_6, содержащих в молекуле аминогруппу // … С. 65-66.
5. Л.А. Тулаева, Д.В. Белых, Е.А. Кустышева. Неожиданные продукты взаимодействия метилфеофорбида (а) с диэтаноламином // … С. 87-88.
6. Л.А. Тулаева, Д.В. Белых, Н.М. Яковлева. Синтез и некоторые свойства производных хлорофилла, содержащих свободную карбоксильную группу // … С. 88-89.

Всероссийская конференция молодых ученых. Саратов, 2005.

1. И.А.Вакуленко, Л.Е.Никитина, В.А.Старцева, А.В.Кучин, Л.Л.Фролова, С.А.Лисовская. Функционализация *цис*-вербенола серасодержащими реагентами // … С. 23.

XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005.

1. Б.А.Голдин, Н.А.Жук, И.В.Пийр, Н.А.Секушин. Влияние температуры на реактивную составляющую проводимости сложных ниабатов висмута $Bi_2Mg_xCu_yNb_2O_{8+x+y}$ (x + y = 2, 3) // … С. 226-228.
2. В.Э.Грасс, П.А.Ситников, П.В.Истомин, Ю.И.Рябков, Б.А.Голдин. Оксикарбиды алюминия: синтез, свойства, применение // … С. 229.
3. Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина, В.П.Исупов, Е.Г.Аввакумов. Механохимический синтез алуногена // … С. 230-232.
4. В.П.Лютоев, Д.В.Белых. Кристаллические продукты взаимодействия $MnCl_2$ и Et_3N в водной среде // … С. 272-276.
5. Л.Ю.Назарова, П.В.Истомин. Синтез аносовита при карботермической переработке лейкоксена в вакууме // … С. 282-283.
6. Е.И.Истомина, Б.Н.Дудкин. Моделирование синтеза силикатов магния с использованием золей сложного состава // … С. 365-367.
7. М.А.Рязанов, Б.Н.Дудкин, И.В.Лоухина, О.В.Турова. Изучение изменения свойств поверхности каолинита при механообработке // … С. 498.

Региональная научно-практическая конференция Северо-Западного округа «Геронтология: от кардиологии к социально-экономическим аспектам». Сыктывкар, 2005.

1. А.В.Арутюнян, М.Ф.Борисенков, Л.С.Кочева, В.М.Прокопенко. Исследование общей антиоксидантной активности сыворотки крови и лигнинов хемилюминесцентным и кулонометрическими методами // … С.10-11.

Региональный симпозиум «Горизонты геронтологического и Православного медицинского общественных движений». Сыктывкар, 2005.

1. М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, Л.С.Кочева, Ю.Б.Монаков. Онко- и геропротекторные свойства растительных пищевых волокон // … С.5-6.

II Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Проблемы геронтологии и гериатрии». Сыктывкар, 2004.

1. А.А.Лапин, А.П.Карманов, М.Ф.Борисенков, Л.С. Кочева. Изучение антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса // … С. 73-75.

XV Коми республиканская молодежная научная конференция. Сыктывкар, 2004.

1. О.В.Броварова. Модификация лигноцеллюлозных материалов методом карбоксиметилирования // … Т.1. С. 67-68.
2. И.В.Лоухина. Физикохимия взаимодействия каолинита с серной кислотой при механообработке // … Т.1. С. 80–81.
3. С.А.Макаров. Изучение формирования структуры частиц дисперсной фазы оксидных золей // … Т.1. С. 84–86.
4. А.В.Надуткин, В.Э.Грасс. Синтез карбосилицида титана и спекание керамических материалов на его основе // … Т.1. С. 87–89.
5. В.Э.Грасс. Создание и развитие научных интернет-ресурсов: проблемы и решения // … С. 3 – 4.
6. С.А.Патов. Синтез розавина и салидрозида, гликозидов Rhodiola Rosea // … С. 89 – 91.
7. А.В.Попов. О возможности бессепарационного концентрирования дрожжей, выращиваемых на сульфитных щелоках // … С. 91 – 93.
8. М.А.Торлопов. Получение тиоаминопроизводных целлюлозы модификацией диальдегидцеллюлозы // … С. 97 – 99.

XIV Геологический съезд Республики Коми. Геология и минеральные ресурсы европейского Северо-Востока России. Сыктывкар, 2004.

1. И.В.Лоухина, Б.Н.Дудкин, Б.А.Голдин, В.П.Исупов. Новое направление в переработке каолинитов Республики Коми // … С. 219.

Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов Сыктывкарского лесного института «Февральские чтения». Сыктывкар, 2004.

1. Т.П.Щербакова, В.А.Дёмин. Кинетика делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // … С. 109-112.
2. В.А.Дёмин, А.Г.Донцов, Е.В.Удоратина. Применение озона в технологии отбелки целлюлозы // … С. 17-22.

Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов Сыктывкарского лесного института «Февральские чтения». Сыктывкар, 2005.

1. А.П.Карманов, Л.С.Кочева, Д.В.Кузьмин, В.Ю.Беляев. Структурные исследования лигнина // … С.123-128.
2. А.П.Карманов, Л.С.Кочева, М.Ф.Борисенков. Новые направления практического использования лигнинов // … С.116-123.

Электронная конференция «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных научных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины». Москва, 2004.

1. В.Э.Грасс. Создание и развитие научных интернет-ресурсов: проблемы и решения // … С. 8. (http://www.ivtn.ru/2004/ biomedchem/enter/ paper.php?p=7)

ТРУДЫ КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА УрО РАН

Выпуск 176.
«Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар, 2005.

1. О.В.Броварова, Л.С.Кочева, А.П.Карманов. Изучение сорбции Fe(III) и Cr(VI) из водных растворов биосорбентами растительного происхождения // … С. 4-13.
2. Л.А.Кувшинова, В.А.Дёмин. Деструкция хвойной небеленой целлюлозы тетрахлоридом титана // … С. 24-31.
3. Е.Н.Макарова, О.А.Бушнева, В.А.Дёмин. Моносахаридный состав полисахаридов древесной зелени пихты (*Abies sibirica*) // … С. 49-59.
4. М.А.Торлопов, В.А.Дёмин. Синтез высших аминосодержащих сахаров на основе избирательно окисленной целлюлозы // … С. 87-92.
5. В.А.Кучин, Л.П.Карманова, Н.Н.Скрипова. Эмульсионная технология получения экстрактивных веществ древесной зелени пихты // … С. 32-48.

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В 2004 году оформлены и отправлены в Федеральный институт промышленной собственности три заявки на выдачу патента РФ на изобретения.

Заявка № 2004103890
Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов.
Авторы: О.В.Броварова, В.Ю.Беляев, Л.С.Кочева, А.П.Карманов.

Заявка № 2004110112
Способ получения миртеновой кислоты.
Авторы: Л.Л.Фролова, А.В.Кучин.

Заявка № 2004134951
Сырьевая смесь (варианты), способ получения высоконаполненного композиционного материала и способ изготовления изделий из него.
Авторы: А.В.Кучин, З.И.Кормщикова, Т.Л.Леканова, Ю.И.Рябков, О.А.Севбо, Т.А.Марченко

Получено четыре патента РФ на изобретения.

Патент РФ № 2225001
Способ определения массовой концентрации лигнинных веществ в природных, сточных и очищенных сточных водах.
Авторы: С.В.Фролова, В.А.Дёмин

Патент РФ № 2226683
Фотолюминесцентный способ определения концентрации примесных центров, изоморфно внедренных в структуру алмаза.
Авторы: М.Ф.Щанов, В.П.Лютоев, Ю.В.Глухов, А.Н.Ненин

Патент РФ № 2233262
Способ получения орто-терпенофенолов.
Авторы: И.Ю.Чукичева, А.В.Кучин

Патент РФ № 2241674
Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты).
Авторы: Б.Н.Дудкин, В.П.Исупов, И.В.Лоухина, Е.Г.Аввакумов

В 2005 году оформлены и отправлены в Федеральный институт промышленной собственности семь заявок на выдачу патента РФ на изобретения.

Заявка №2005103892,
Способ получения водорастворимого лигнина
Авторы: А.П.Карманов, Л.С.Кочева, М.Ф.Борисенков, С.В.Загирова

Заявка №2005107839
Средство на основе лигнина, обладающее антиокидантной активностью.
Авторы: Л.С.Кочева, М.Ф.Борисенков, А.П.Карманов, С.В.Загирова

Заявка №2005111530
Способ получения тиосульфонатов.
Авторы: О.М.Лезина, А.В.Кучин, С.А.Рубцова

Заявка №2005111533
Способ получения сульфонилхлоридов.
Авторы: О.М.Лезина, А.В.Кучин, С.А.Рубцова

Регулятор роста растений «Вэр'ва».
Авторы: А.В.Кучин и др.

Способ выращивания льна-долгунца.
Авторы: С.Л.Белопухов, А.В.Захаренко, А.В.Кучин, Т.В.Хуршкайнен

Способ получения микрокристаллической целлюлозы.
Авторы: Е.Г.Казакова, В.А.Дёмин

Получено три патента РФ на изобретения.

Патент РФ № 2250208
Способ получения вербенона.
Авторы: Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, И.В.Древаль, М.В.Пантелеева, И.Н.Алексеев

Патент РФ № 2252941
Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов.
Авторы: О.В.Броварова, В.Ю.Беляев, Л.С.Кочева, А.П.Карманов

Патент РФ № 2260580
Способ получения миртеновой кислоты или миртеновой кислоты и ее сложного эфира.
Авторы: Л.Л.Фролова, А.В.Кучин

Поддерживаются в силе патенты, имеющие потенциальную коммерческую значимость.

Свидетельство РФ на полезную модель 21914
Улевыжигательная печь.
А.В.Кучин, В.П.Попов, А.Б.Батманов, А.П.Перепелицын

Патент РФ 2161149
Способ выделения биологически активной суммы кислот из древесной зелени пихты.
А.В.Кучин, Л.П.Карманова, Т.В.Хуршкайнен

Изобретение относится к получению биологически активных веществ из древесной зелени пихты (*Abies*) для защиты и повышения продуктивности растений. Способ позволяет получить концентрат тритерпеновых кислот из древесной зелени пихты с выходом 3.0…6.8% от абсолютно сухого сырья. Суть изобретения – измельчение древесной зелени пихты, получение солей кислот непосредственно обработкой измельченного сырья с влажностью 45% и менее 0.5…50%-ным водным раствором щелочи или 1.0…50%-ным водным раствором карбоната щелочного металла, отделение твердой части древесной зелени от полученного раствора солей, подкисление водного раствора щелочи или водного раствора карбоната щелочного металла до pH 2…3, экстракция тритерпеновых кислот органическим растворителем, последующее удаление растворителя и получение целевого продукта.

Патент РФ 2189967
Способ получения цис-вербенола.
Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, И.В.Древаль, М.В.Пантелеева, И.Н.Алексеев

Изобретение относится к способу получения *цис*-вербенола, используемого для борьбы с вредными насекомыми, а также являющегося полупродуктом для синтеза ценных душистых и лекарственных веществ, таких как цитраль, ментол и другие. Способ заключается в восстановлении вербенона натрийборгидридом в гидроксилсодержащих растворителях – водном этаноле или изопропаноле. Обычно используют натрийборгидрид, модифицированный солями церия, при мольном соотношении вербенон ÷ натрийборгидрид ÷ соль церия = 1÷0.5-1.5÷0,1÷1,0 соответственно. В качестве гидроксилсодержащего растворителя, как правило, используют 40 или 96%-ный водный этанол и процесс ведут предпочтительно при температуре ниже 0°C. Способ позволяет повысить стереоселективность реакции и увеличить выход *цис*-вербенола.

Патент РФ № 2225001
Способ определения массовой концентрации лигнинных веществ в природных, сточных и очищенных сточных водах.
С.В.Фролова, В.А.Дёмин

Изобретение относится к охране окружающей среды, а именно к способам определения степени загрязнения природных и сточных вод лигнинными веществами в зоне влияния целлюлозно-бумажных производств, и может быть использовано при анализе сточных вод. Способ определения массовой концентрации лигнинных веществ в природных, сточных и очищенных сточных водах включает отбор проб сточных вод, измерение оптической плотности пробы воды и определение концентрации лигнина по калибровочной кривой для стандартного образца, причем для построения калибровочного графика используют оригинальные стандартные образцы предприятий, выделенные из отработанных сульфитных или сульфатных щелоков, при этом стандартный образец предприятия для сульфатных щелоков получают сернокислотным методом осаждения сульфатного щелока с последующим переосаждением и экстракцией петролейным эфиром, а для сульфитной – путем осаждения лигносульфоновой кислоты комплексной солью хлорида гексаамминокобальта (III) ($[Co(NH_3)_6]Cl_3$), с последующей обработкой ионообменной смолой. Достигается повышение чувствительности анализа при учете технологических особенностей пород древесины различных предприятий ЦБП.

Патент РФ № 2226683
Фотолюминесцентный способ определения концентрации примесных центров, изоморфно внедренных в структуру алмаза.
М.Ф.Щанов, В.П.Лютоев, Ю.В.Глухов, А.Н.Ненин

Изобретение относится к технике измерений. Способ включает затемнение части образца светонепроницаемым кольцом, возбуждение люминесцирующих центров световым пучком в открытой области и прохождение люминесцентного излучения от открытой области через затемненную, регистрацию фотолюминесценции от открытой части и прошедшей через затемненную часть алмаза, выявление бесфононных линий и фононных крыльев электронно-колебательных спектров люминесценции открытой и затемненной частей, определение интенсивности бесфононных линий при совпадении спектров фононных крыльев открытой и затемненной частей и определение заселенности нижних энергетических уровней центров. Технический результат – повышение чувствительности.

Патент РФ № 2233262
Способ получения орто-терпенофенолов.
И.Ю.Чукичева, А.В.Кучин

Изобретение относится к области получения терпенофенолов, которые широко используются в различных отраслях промышленности в качестве антиоксидантов, а также как исходные компоненты в синтезе поверхностно-активных и душистых веществ. Способ включает орто-селективное алкилирование фенолов камфеном в качестве терпена при нагревании в присутствии катализатора – органоалюминиевых соединений, при этом алкилирование ведут при 160…190°C, в качестве исходного фенола используют одноатомные или двухатомные фенолы при молярном соотношении фенола и камфена 1…2÷1…2. Органоалюминиевое соединение выбирают из феноксидов или алкоксидов алюминия несимметричного (смешанного) или симметричного (полного) типа в количестве 0.5…1 мас.% алюминия к массе исходного фенола. Предпочтительно используют феноксид алюминия, непроизводный от исходного фенола. Изобретение позволяет увеличить конверсию камфена до 100% с содержанием орто-терпенофенолов 80…98%.

Патент РФ № 2241674
Способ переработки слоистых алюмосиликатов.
Б.Н.Дудкин, В.П.Исупов, И.В.Лоухина, Е.Г.Аввакумов

Изобретение относится к области переработки минерального сырья, а именно к слоистым алюмосиликатам группы каолинита, и может быть использовано в химической промышленности для производства сульфата алюминия и в цветной металлургии для производства глинозема. Способ переработки слоистых алюмосиликатов, выбранных из группы каолинита, обладающих двухслойной пакетной структурой из кремнекислородных тетраэдров и октаэдрического слоя, включает механическую активацию измельченного сырья, извлечение алюминийсодержащего компонента в виде сульфата алюминия серной кислотой, отделение раствора сульфата алюминия от кремнеземсодержащего компонента. По первому варианту механическую активацию сырья проводят в присутствии серной кислоты плотностью 1.820…1.839 г/см^3, взятой в стехиометрическом количестве, извлечение сульфата алюминия осуществляют непосредственно при активации, перевод сульфата алюминия из продукта активации в жидкую фазу проводят водой с температурой не более 30°С до плотности не более 1.25 г/см^3, при этом активацию проводят до полного извлечения алюминийсодержащего компонента. По второму варианту механическую активацию сырья проводят в присутствии серной кислоты плотностью 1.820…1.839 г/см^3, взятой в недостатке по отношению к стехиометрическому количеству. Перевод сульфата алюминия из продукта активации в жидкую фазу проводят водой с температурой не более 30°С, содержащей остатки стехиометрического количества кислоты до плотности жидкой фазы не более 1.25 г/см^3. Изобретение позволяет обеспечить извлечение алюминийсодержащего компонента из исходного сырья на уровне 80…97%, при этом не требуется дополнительного подогрева на стадии извлечения сульфата алюминия.

Патент РФ № 2250208
Способ получения вербенона.
Л.Л.Фролова, А.В.Кучин, И.В.Древаль, М.В.Пантелеева, И.Н.Алексеев

Изобретение относится к способу получения вербенона, являющегося важным полупродуктом для синтеза синтетических душистых веществ, оптически активных феромонов насекомых, лекарственных препаратов. Способ заключается в каталитическом окислении α-пинена кислородом воздуха, где в качестве катализатора применяют абиетинат металла, выбранного из группы, включающей двухвалентные Cu, Zn, Pb, Co, Mn и Ni, предпочтительно Co, Mn, Ni и трехвалентный Cr; или пиридиновый комплекс формулы $M(C_5H_5N)_2X_2$, где M означает двухвалентный переходный металл, выбранный из группы, включающей, в частности, Co, Ni и Mn, и X представляет собой галоген, выбранный из Cl и Br; или $CrO_3 \cdot (C_5H_5N)_2$, стадии разложения образовавшихся гидроперекисей, которую совмещают со стадией разделения летучих соединений и осуществляют перегонкой оксидата с паром в щелочной среде, при этом отделение непревращенного α-пинена проводят при температуре до 97°С, а выделение фракции окисленных продуктов в интервале 97…100°С, с последующим доокислением фракции окисленных продуктов хромовой смесью и выделением вербенона из продуктов доокисления. Кроме того, осуществляют очистку выделенного вербенона от примесей миртеналя восстановлением миртеналя в миртенол спиртовым или водно-спиртовым раствором борогидрида щелочного металла и выделяют вербенон из продуктов восстановления. Способ обеспечивает повышение выхода от 22 до 30% в расчете на окисленный α-пинен при использовании катализаторов различной природы.

Патент РФ № 2252941
Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов.
О.В.Броварова, В.Ю.Беляев, Л.С.Кочева, А.П.Карманов

Изобретение относится к модификации лигноуглеводных материалов и предназначено для получения карбоксиметиловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов в различных областях народного хозяйства. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводного материала (ЛУМ) включает предварительное удаление из воздушно-сухого лигноуглеводного материала экстрактивных и водорастворимых веществ путем 3-ступенчатой последовательной экстракции спирто-бензольной смесью, холодной и горячей водой. Затем осуществляют сшивку макромолекул посредством поликонденсации проэкстрагированного сырья формальдегидом при соотношении ОН-группы ЛУМ ÷ формальдегид = 1 ÷ (3…5) в присутствии щелочного катализатора. После чего сшитый лигноуглеводный материал промывают и карбоксиметилируют монохлоруксусной кислотой и щелочью в соотношении ОН-группы ЛУМ ÷ $ClCH_2COOH$ ÷ NaOH = 1 ÷ 3 ÷ 27 при 45…65°С в течение не менее 3 часов, после чего карбоксиметилированный продукт отделяют, обрабатывают минеральной кислотой для перевода карбоксильных групп в Н-форму, промывают водой до нейтральной реакции фильтрата и высушивают. Изобретение позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп и повышенной обменной емкостью, при этом обладающий устойчивостью к действию водных и неводных сред.

Патент РФ № 2260580
Способ получения миртеновой кислоты или миртеновой кислоты и ее сложного эфира.
Л.Л.Фролова, А.В.Кучин

Настоящее изобретение относится к способу получения миртеновой кислоты или миртеновой кислоты и ее сложного эфира, включающему окисление субстрата диоксидом хлора в среде органического растворителя. При этом субстрат выбирают из миртеналя или миртенола и окисление проводят при температуре 40…50°С, в среде органического растворителя, выбранного из группы: ацетон, бензол, спирт, при мольном соотношении миртенола или миртеналя к диоксиду хлора, составляющем 1 ÷ (0,5…3,5) с последующим переводом в водорастворимую соль и выделением миртеновой кислоты, а также, в случае использования в качестве растворителя спирта, – сложного эфира миртеновой кислоты. Предлагаемое изобретение позволяет повысить выход сырого целевого продукта до 66% в расчете на исходный субстрат, удешевить технологию получения миртеновой кислоты, сократить время реакции.

КОММЕРЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РАЗРАБОТОК

В 2004 году Институтом химии Коми НЦ УрО РАН заключен договор на выполнение работ по выделению из сульфитного щелока стандартного раствора лигносульфоновых кислот для количественного анализа содержания лигносульфанатов в сточных водах ОАО «Соликамскбумпрома».

Проведены переговоры:

с администрацией Кировской области о совместной деятельности по продаже неисключительной лицензии на изобретение «Способ выделения биологически активной суммы кислот из древесной зелени пихты»;

с ЗАО «НПО ЭКРОС» (г.Киров) о совместной деятельности по разработке «Высоконаполненный композиционный материал»;

с Кирово-Чепецким химическим комбинатом им. Б.П.Константинова об использовании «Высоконаполненного композиционного материала».

В 2005 году Институтом химии Коми НЦ УрО РАН заключен лицензионный договор с ОАО «Соликамскбумпром» по изобретению «Способ определения массовой концентрации лигнинных веществ в природных, сточных и очищенных сточных водах».

В рамках мероприятий по подготовке разработок к коммерческой реализации получено санитарно-эпидемиологическое заключение федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека № 77.99.28.929.А.000218.09.05 (от 14.09.2005 г.) и № 77.99.28.929.А.000219.09.05 (от 14.09.2005 г.) на композицию кислых и нейтральных компонентов, выделенных из древесной зелени пихты, эффективную как фунгицид и стимулятор роста растений. Препарат нетоксичен, экологически безвреден, сохраняет биологическую активность в течение 2 лет.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

В 2004 – 2005 гг. разработки Института химии Коми НЦ УрО РАН были представлены на международных и региональных выставках.

IV Московский международный салон инноваций и инвестиций
25-28 февраля 2004 г., Москва, ВВЦ, павильон № 57.
Золотая медаль за разработку «*Биопрепарат из древесной зелени пихты, обладающий ростстимулирующей и фунгицидной активностью*».

III Специализированная выставка «Леспром-2004»
24-25 марта 2004 г., Сыктывкар, Центр международной торговли.
Диплом за участие в выставке.

Специализированная выставка
«Перспективные технологии XXI века»
18-21 мая 2004 г., Москва, ВВЦ, павильон № 69.
Диплом за активное участие в выставке.

Выставка «Неделя высоких технологий»
8-11 июня 2004 г., Санкт-Петербург, Михайловский манеж.
Диплом за разработку «*Биопрепарат из древесной зелени пихты, обладающий ростстимулирующей и фунгицидной активностью*».

Республиканский конкурс
«Инновация Республики Коми – 2004»
Июнь 2004 г., Сыктывкар, Центр международной торговли.
Диплом участника конкурса за создание «*Высокоэффективного натурального биопрепарата на основе древесной зелени пихты*».

Экспозиция «Лесохимия»
на выставке «Бумажно-картонная продукция»
12-16 октября 2004 г., Санкт-Петербург, Таврический дворец.

V Международная специализированная выставка
«ХимЭкспо. Сырье, технологии и продукты химических производств. Химическое машиностроение, приборостроение, лабораторное оборудование»
12-15 октября 2004 г., Санкт-Петербург, Михайловский Манеж.

Международная специализированная выставка
«Мир биотехнологии – 2005»
в рамках III Московского Международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития».
14-18 марта 2005 г., Москва.

Международная выставка АПЕКС.
«Нефть и газ. ЭНЕРГО».
Октябрь 2005 г., Ухта.

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКОЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ В РАМКАХ ФЕДЕРАЛЬНОЙ (ПРЕЗИДЕНТСКОЙ) ЦЕЛЕВОЙ ПРОГРАММЫ «ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ»

В 2004 – 2005 гг. были заключены или продлены договора о творческом сотрудничестве Института химии Коми НЦ УрО РАН

с отраслевыми организациями:
ОАО «Котласский ЦБК», ОАО «Приборостроительный завод» (Челябинская обл), Научно-исследовательским проектно-технологическим институтом АПК, ОАО «Лесохимия» (г. Санкт-Петербург), ЗАО «Прогресс-Инвест» (г. Пермь), ООО «Комикомпозит» (г. Сыктывкар), Центром ГСЭН г. Коряжма, ОАО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» (г. Ухта), Стерлитамакским нефтехимическим заводом (Республика Башкортостан), Министерством лесного комплекса, машиностроения, транспорта и связи Республики Коми, Министерством сельского хозяйства и продовольствия Республики Коми;

с учебными организациями:
Сыктывкарским лесным институтом, Сыктывкарским государственным университетом, Казанским государственным университетом, Казанским государственным медицинским университетом, Ивановским химико-технологическим университетом, Ухтинским государственным техническим университетом, Уральским государственным техническим университетом – УПИ (г. Екатеринбург), Нижегородским государственным техническим университетом;

с научными организациями:
Институтом высокотемпературной электрохимии (Екатеринбург), Теоретическим Отделом Санкт-Петербургского института ядерной физики РАН, Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институтом проблем химической физики РАН (г. Москва), Институтом органического синтеза УрО РАН (г. Екатеринбург), Институтом органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН (г. Москва), Институтом органической химии Уфимского научного центра РАН, Институтом химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институтом элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (г. Москва), Институтом металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институтом металлургии РАН (г. Москва), Институтом химии растворов РАН, (г. Иваново), Институтом металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН, Институтом биологии Коми НЦ УрО РАН, Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) и др.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН является головной организацией проекта Научного совета Министерства науки и технологий и РАН по направлению «Химия и технология переработки возобновляемого растительного сырья».

В 2004 – 2005 гг. сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН дано более 80 оппонентских отзывов на диссертации, авторефераты диссертаций, научные и технические отчеты, экспертизы, заключения по различной научной и научно-технической продукции, рецензии монографий.

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН в 2003-2004 и 2004-2005 учебном году прошли дипломную практику и под руководством сотрудников подготовили дипломные работы более 40 студентов Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института. В 2004-2005 гг. сотрудниками института дано более 60 рецензий на дипломные работы выпускников Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института.

В Сыктывкарском лесном институте проводится обучение студентов по специальности «Технология химической переработки древесины» со специализацией «Лесохимическое производство биологически активных веществ».

Сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН разработаны и читаются курсы лекций в Сыктывкарском лесном институте, Сыктывкарском государственном университете, Коми государственном педагогическом институте, филиале Кировской сельскохозяйственной академии: «Аналитическая химия» (*Т.Л.Леканова*), «Высокомолекулярные соединения» (*В.Ю.Беляев*), «Коллоидная химия» (*Г.Г.Зайнуллин*), «Оборудование лесохимических производств» (*И.В.Логинова*), «Общая химическая технология» (*Т.П.Щербакова*), «Органическая химия» (*Д.В.Белых, И.Ю.Чукичева*), «Органическая химия растительных низкомолекулярных соединений» (*Л.П.Карманова*), «Процессы и аппараты химических производств» (*П.Н.Казаков*), «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (*С.А.Рубцова*), «Строение вещества» (*Ю.И.Рябков*), «Технология целлюлозы» (*В.А.Дёмин*), «Технология экстрактивных веществ» (*С.А.Рубцова*), «Физико-химические методы исследования органических соединений» (*Д.В.Белых*), «Физическая и коллоидная химия» (*И.В.Логинова*), «Химическая технология» (*Т.Л.Леканова*), «Химия древесины» (*В.А.Дёмин, В.Ю.Беляев*), «Химия процессов ЦБП» (*Е.В.Удоратина*), «Химия терпенов» (*С.А.Рубцова*), «Химия экстрактивных веществ» (*Л.П.Карманова*) и др. А.В.Кучин, Л.С.Кочева, А.П.Карманов ведут научно-педагогическую работу в межвузовском учебно-научном центре «Физико-химическая биология», организованном в 1999 г. на базе Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института .

Сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН осуществляют руководство: в Сыктывкарском государственном университете – кафедрой органической химии (*А.В.Кучин*), в Сыктывкарском лесном институте – кафедрой целлюлозно-бумажной промышленности, лесохимии и промышленной экологии (*В.А.Дёмин*), кафедрой общей и прикладной экологии (*А.П.Карманов*).

СВЕДЕНИЯ О ПРОВЕДЕНИИ И УЧАСТИИ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ, СОВЕЩАНИЙ, ШКОЛ

20 – 24 июня 2004 года Институт химии Коми научного центра УрО РАН совместно с Сыктывкарским государственным университетом провел ***Всероссийскую конференцию «Керамика и композиционные материалы»***.

Научная программа конференции включала:
- обсуждение актуальных проблем в области исследования керамических материалов, в том числе физико-химических основ технологий оксидных и бескислородных керамических материалов, строения, свойств и применения композиционных материалов с керамической матрицей, новых и традиционных источников сырья для современных керамических материалов;
- обсуждение актуальных проблем в области исследования ультрадисперсных систем и наноструктурных материалов, включая современные технологии их получения;
- обсуждение актуальных проблем в области исследования композиционных материалов с полимерной матрицей и гибридных органо-неорганических материалов.

Сотрудники института приняли активное участие в работе научных конференций и совещаний:

XXVII Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии (Польша, Краков, 2004),

VIII Европейского совещания по лигноцеллюлозным материалам (Латвия, Рига, 2004),

VI Международного лесопромышленного форума «Лесопромышленный комплекс России XXI века» (С.-Петербург, 2004),

V Международной научной конференции «Фитотерапия, биологически активные вещества естественного происхождения» (Черноголовка, 2004),

Международного конгресса «ЭКВАТЭК-2004» (Москва),

XVI симпозиума «Современная химическая физика» (Туапсе, 2004),

II Симпозиума с международным участием «Проблемы адаптации человека к экологическим и социальным условиям Севера» (Сыктывкар, 2004).

Международной выставки «ХимЭкспо» (С.-Петербург, 2004),

X Выставки-конгресса «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (С.-Петербург, 2004),

Международной конференции «Физикохимия лигнина» (Архангельск, 2005),

III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005),

Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий. ПЬЕЗОТЕХНИКА-2005» (Ростов-на-Дону, Азов, 2005),

V Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005),

IX Международной научно-технической конференции «Композиты в народное хозяйство» (Барнаул, 2005),

XVII Симпозиума «Современная химическая физика» (Туапсе, 2005),

III Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» (Саратов, 2004),

Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004),

II Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2005),

XV Российского совещания по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005),

Региональной научно-практической конференции Северо-Западного округа РФ «Геронтология: от кардиологии к социально-экономическим аспектам» (Сыктывкар, 2005),

Регионального симпозиума «Горизонты геронтологического и Православного медицинского общественных движений» (Сыктывкар, 2005),

II Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы геронтологии и гериатрии» (Сыктывкар, 2004),

V Всероссийского научного семинара и молодежной научной школе «Химия и медицина» (Уфа, 2005),

VI Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (С.-Петербург, 2005),

I Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005),

VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии (Казань, 2005),

Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 2005),

X Межрегиональной конференции студентов и аспирантов «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию» (Сыктывкар, 2005),

XV Коми республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 2004),

Республиканской научно-практической конференции преподавателей, специалистов, аспирантов и студентов «Природное и культурное наследие Республики Коми» (Сыктывкар, 2005),

XV Республиканской студенческой конференции «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2005),

Интернет-конференции «Органическая и биоорганическая химия» (2005).

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2004 ГОДА

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕРПЕНОИДОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Чукичева И.Ю., Дворникова И.А., Королева А.А., Белых Д.В., Буравлёв Е.В., Фролова Л.Л., Древаль И.В., Кучин А.В.

Лаборатория лесохимии

Онкологические заболевания чрезвычайно разнообразны и затрагивают глубинные механизмы жизнедеятельности клетки. Борьба с раком затруднена, поскольку заболевание связано с перерождением собственных клеток, механизм которого пока далек от окончательного понимания. Можно выделить основные методы лечения рака: лекарственная терапия, фотодинамическая терапия, лечение радиоактивными изотопами, хирургические методы лечения.

Фотодинамическая терапия рака – новый, эффективный и щадящий метод лечения злокачественных опухолей. Еще в начале нашего столетия было обнаружено, что раковая клетка обладает одним чрезвычайно интересным свойством – она может селективно накапливать и некоторое время удерживать определенные окрашенные вещества. Возникла идея осветить этот участок светом с длиной волны, возбуждающей лишь данные соединения, причем общая энергия света должна быть невысокой, чтобы не происходило поражения находящихся рядом здоровых клеток.

На практике метод включает 4 основных этапа. На первом пациенту вводят внутривенно раствор сенсибилизатора. Второй этап от нескольких часов до 2-3-х суток необходим для накапливания сенсибилизатора в опухоли. На третьем этапе пораженный участок облучают светом определенной длины волны в течение 15-20 минут. В качестве источника света используются лазер и система световодов, которая позволяет доставить свет во внутренние органы. В клетках, содержащих сенсибилизатор, за счет поглощения энергии развиваются высокотоксичные фотохимические реакции, которые приводят к гибели раковых клеток. При этом нормальные клетки сохраняются. Четвертый этап продолжительностью от 2 до 4-х недель приводит к разрушению опухоли.

Основные требования к сенсибилизаторам можно сформулировать следующим образом:

1) они должны иметь высокую селективность к раковым клеткам и слабо задерживаться в нормальных тканях;
2) обладать низкой токсичностью и легко выводиться из организма;
3) слабо накапливаться в коже;
4) быть устойчивыми при хранении и введении в организм;
5) обладать хорошей люминесценцией для надежной диагностики опухоли;
6) иметь интенсивный максимум поглощения в области 660…900 нм.

На рисунке 1 приведена проницаемость света различных длин волн через кожу и клетчатку с указанием распределения энергии. Наличие интенсивного максимума в красной и ближней ИК-части спектра имеют большое значение. Это связано с тем, что видимый свет плохо проникает через кожу и ткани. Обширные и глубоко расположенные опухоли не могут быть освещены и возможности ФДТ снижаются [1-3].

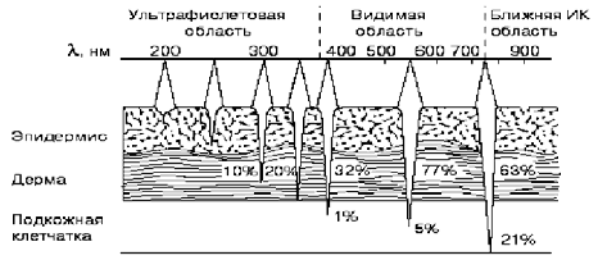
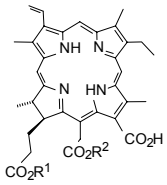


Рис. 1. *Проницаемость света различных длин волн через кожу и клетчатку*

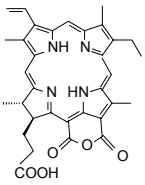
С целью создания ФС интенсивно изучают производные хлорофилла. Они имеют приемлемые спектральные характеристики: максимум поглощения 660…740 и 770…820 нм. Немаловажное значение имеет и то, что для этих соединений имеется широкая сырьевая база. Ежегодный биосинтез хлорофилла на нашей планете составляет 1 млрд тонн. Кроме того, биотехнология позволяет выращивать биомассу, содержащую лишь один хлорофилл *а*.

Интересным сенсибилизатором на основе хлорофилла оказался пурпурин 18 (максимум поглощения – 700 нм). Фотосенсибилизаторы первого поколения были получены на основе гематопорфирина –IX , вернее на его олигомерных производных. В России это препарат «Фотофрин». Такие недостатки как неопределенность химического состава олигомера и максимум поглощения при 630 нм были устранены препаратами второго поколения, которые представляют собой производные хлорина e_6 с аминокислотами – моно-L-аспартилхлорин e_6 и ди-L-аспартилхлорин e_6. Максимум поглощения этих соединений лежит в области 650…670 нм. Перспективными ФС могут оказаться производные пурпурина -18, максимум поглощения которого около 700 нм [4-8].



Хлорин e_6 $R^1=R^2=H$

MACE
R1 = NHCH(COOH)CH2COOH;
R2 = H
DACE
R1= R2 = NHCH(COOH)CH2COOH
I max ~ 650-670 нм



Пурпурин 18
I max ~ 700 нм

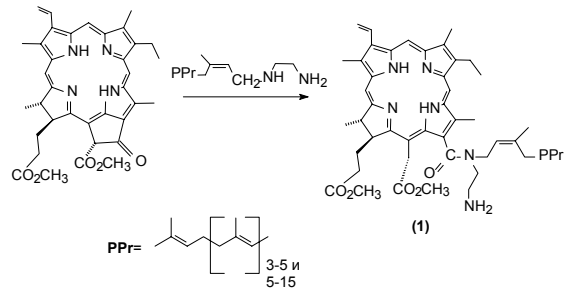
Эти же вещества могут использоваться как диагностические препараты в онкологии и радиопротекторы. Перспективными фотосенсибилизаторами считаются, в частности, различные амидные производные хлорофилла, получаемые при помощи реакций по активированным карбоксильным группам [8]. Кроме того, для синтеза биологически активных веществ и модельных соединений из хлорофилла (а) и его ближайших производных используются так же реакции по винильной группе. Одним из методов синтеза 13(1)-амидов хлорина e_6 является реакция нуклеофильного замещения при карбонильном атоме в положении 13(1) метилфеофорбида (а) при действии аминов [9-11]. По этой реакции могут быть синтезированы вторичные и третичные амиды в зависимости от того, какой амин берут для реакции – соответственно первичный или вторичный. В литературе описано несколько таких амидов хлорина e_6 и аналогичных им соединений, содержащих сравнительно простые заместители при амидном атоме азота (метил, этил, бутил). В принципе, таким способом на периферию хлоринового цикла могут быть присоединены различные фрагменты, что позволило бы варьировать свойства амидов. Однако, поскольку, число таких примеров ограничено, о синтетических возможностях этой реакции в настоящее время сказать можно немного. Таким образом, расширение круга таких соединений и исследование в этой реакции различных аминов и производных хлорофилла, позволит выявить синтетические возможности реакции нуклеофильного замещения при карбонильном атоме в положении 13(1) метилфеофорбида (а), что, возможно, позволит расширить арсенал синтетических методов модификации хлорофиллов и их производных.

По сравнению со сложноэфирной связью, амидная связь более устойчива в организме, поэтому, синтезируя биологически активные производных хлорофилла, широко используют амидные фрагменты. Эта реакция явилась прототипом для процесса получения амида хлорина e_6 с полипренильным заместителем.

Большой интерес к полипренолам объясняется их уникальными свойствами. Механизм биологического действия полипренолов заключается:
- в способности восстанавливать интенсивность биосинтеза гликопротеинов и пептидогликанов в условиях физиологического стресса;
- в их мембранной активности.

Создать соединение, которое объединяет свойства двух классов природных соединений (полиизопреноидных соединений и производных хлорофилла) – наша задача.

Получение такого соединения возможно, поскольку хлорофилл имеет в своем составе дитерпеновый спирт – фитол. В настоящей работе синтезирован конъюгат хлорина e_6 и аминопроизводных полипренолов (**1**).



PPr= 3-5 и 5-15

(1)

Для этого были использованы PPreOH с различной длиной алифатической цепи, выделенные из зеленой части хвойных пород и нейтральной части сульфатного мыла. Первоначально синтезировали аминопроизводное полипренола. Для этого полиизопреноидные спирты окислялись до альдегидов активным оксидом марганца. Взаимодействием полипреналей с этилендиамином и последующим восстановлением $NaBH_4$ получены моно- и ди- полипренил производные эилендиамина. После разделения их колоночной хроматографией, монозамещенный полипренилэтилендиамин взаимодействовал с метилфеофорбидом (а) по реакции нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода в положении 13 (1) метилфеофорбида *а*. Таким образом получено амидное производное хлорина e_6 с полипренильным заместителем на периферии хлоринового цикла (реакция проводилась в ТГФ при 50 ^{o}C температуре). Выход амида составил 50%. Строение соединения (**1**) подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В области 1666 $см^{-1}$ ИК спектра наблюдается полоса валентных колебаний связи C=O амидной группы. В ПМР спектре появляются сигналы протонов метильных и метиленовых групп полипренильного заместителя, а также присутствует удвоенный набор сигналов α- и β-метиновых протонов порфиринового цикла в области 9-10 м.д., что свидетельствует об образовании третичного амида (рис. 2).

Введение полипренольного заместителя в хлориновый цикл способствует тому, что полученные производные эффективнее встраиваются в клеточную мембрану. Поскольку функция полиизопреноидных соединений заключается в переносе полярных частиц через нее. Кроме того, гидролизуясь в клетке, полиизопреноидное соединение может в дальнейшем участвовать в процессе биосинтеза, стабилизируя иммунный статус организма.

Одним из факторов образования злокачественных опухолей является появление в организме избыточного количества свободных радикалов. Важным свойством *орто*- и *пара*-аминофенолов является их способность нейтрализовать свободные радикалы и уменьшать повреждающее действие последних по отношению к важным биомакромолекулам. Производные *о*-аминофенола, как и многие другие синтетические и природные антиоксиданты, могут быть эффективны в предотвращении или замедлении развития целого ряда опасных заболеваний, включая и вирусные инфекции.

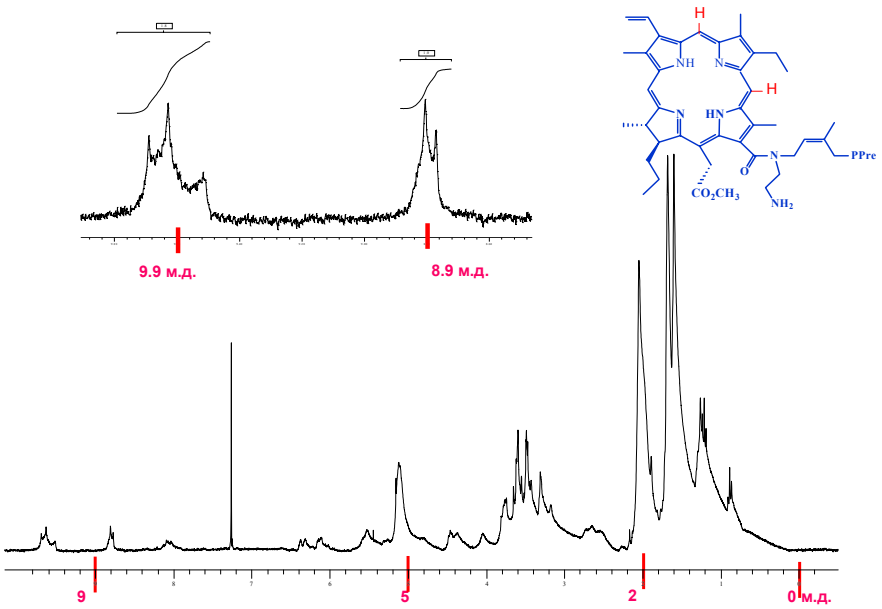
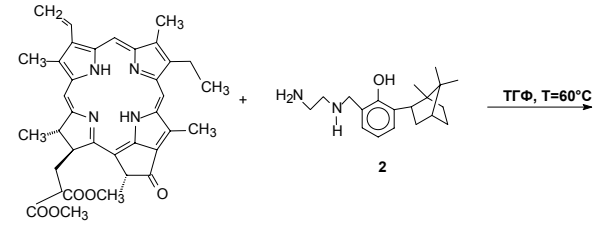


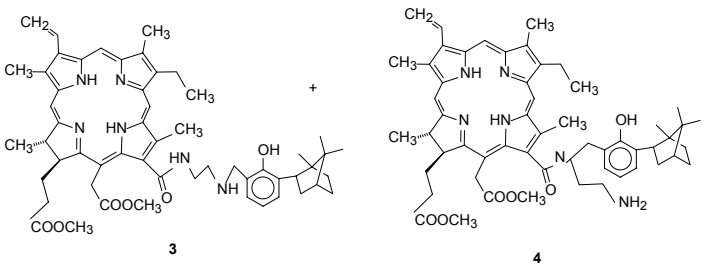
Рис. 2. *ПМР спектр соединения (**1**).*

Введение дополнительной функциональной группы – аминогруппы в молекулу терпенофенолов значительно расширяет спектр их биологической активности, а также увеличивает их возможности в органическом синтезе. Кроме того, присутствие аминогруппы позволит нам получить серию новых производных хлорина e_6, тем самым, расширив круг возможных фотосенсибилизаторов. Наряду с использованием в перечисленных выше областях, тропность порфиринов к злокачественным новообразованиям может быть использована также для синтеза противоопухолевых препаратов с другими принципами действия (цитостатические препараты, МЛУ ингибиторы и т.д.). При этом порфириновый фрагмент в молекуле потенциально биологически активного вещества будет выступать в качестве вектора, доставляющего соответствующий фармакофорный фрагмент в опухоль, что является одним из вариантов решения проблемы синтеза препаратов с направленным действием. С другой стороны, введение терпенового фрагмента на периферию хлоринового цикла повышает способность порфиринов взаимодействовать с мембранами клеток, что увеличивает их эффективность как фотосенсибилизаторов.

Амин (**2**), полученный взаимодействием этилендиамина и хлопроизводного *орто*-изоборнилфенола, был использован для синтеза диады хлорин-терпенофенол. Исследование продуктов реакции (**3** и **4**) показывает, что произошло образование вторичного и третичного амидов:

Однако конверсия исходного метилфеофорбида (а) и выход амидов был невелик (около 5%). Низкая конверсия исходного вещества и выходы амидов, по-видимому, связаны со стерической затрудненностью аминопроизводных терпенофенолов. В дальнейшем для синтеза конъюгатов хлоринов с терпенофенолами предполагается использовать реакции аминопроизводных терпенофенолов с хлорангидридами порфириновых кислот и эпоксидирование винильной группы производных хлорофилла (в качестве модели предполагается использовать метилпирофеофорбид (а)) с последующим раскрытием эпоксидного цикла при действии аминопроизводных терпенофенолов.



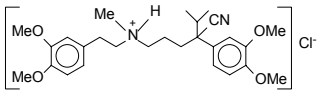


Одним из методов лечения злокачественных опухолей является лекарственная терапия или химиотерапия. Химиотерапия – это использование с лечебной целью лекарственных средств, тормозящих деление или необратимо повреждающих опухолевые клетки. Немалые трудности в лекарственном лечении опухолей обусловлены сложностью преодоления множественной лекарственной устойчивости. Множественная лекарственная устойчивость (МЛУ) – это невосприимчивость популяции клеток опухоли одновременно к целому ряду химиотерапевтических препаратов разного химического строения и с разным механизмом действия на клетку. Поэтому важнейшей задачей в раковой химиотерапии является преодоление МЛУ раковых клеток к противоопухолевым препаратам.

Исследования показали, что молекулярные механизмы МЛУ множественны и лекарственная устойчивость клетки может определяться включением различных механизмов. Наиболее изученными механизмами являются активация трансмембранных транспортных белков, выводящих вещества из клетки (к ним принадлежит Р-гликопротеин); активация ферментов, детоксифицирующих препараты; изменение генов и белков, контролирующих гибель и выживаемость клетки [12].

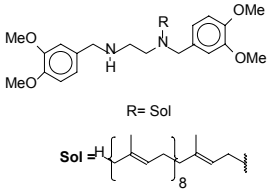
Наиболее изученной является МЛУ, обусловленная Р-гликопротеином. Многие раковые клетки производят Р-гликопротеин в большом количестве, и он способствует выведению противораковых препаратов из клетки. Кроме того, Р-гликопротеин имеет низкую специфичность по отношению к субстрату и может связываться с разными видами компонентов. Это означает, что, как только начинает вырабатываться Р-гликопротеин в раковой клетке, она приобретает устойчивость ко многим антираковым препаратам. Таким образом, ингибируя функции Р-гликопротеина можно преодолеть МЛУ.

Одним из наиболее известных ингибиторов МЛУ является препарат «Verapamil» (VRP), который подавляет Р-гликопротеин и преодолевает МЛУ1 [13].



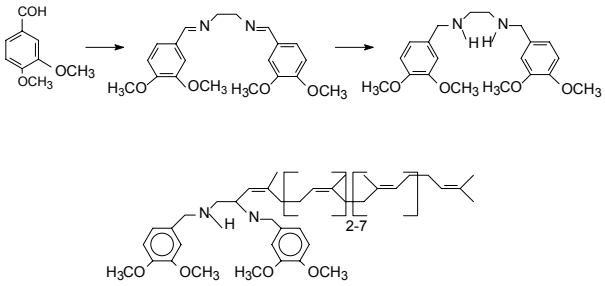
На основе изопреноидных соединений были получены ингибиторы структурно близкие к VRP (третичная аминогруппа, два бензольных кольца соединенных алифатической связью, углеводородная цепь). Кроме изопреноидной компоненты в этих соединениях можно варьировать и ароматический фрагмент.

Японскими авторами запатентован препарат «SDB-Ethylenediamine» (**II**), полученный из соланезила (продукт переработки табачной крошки), который показал высокую активность при подавлении устойчивости опухолевых клеток в культуре и на экспериментальных животных (крысы, мыши, хомяки). Особо эффективно подавляется устойчивость к противораковым лекарственным средствам у клеток лейкемии грызунов и человека [14,15].

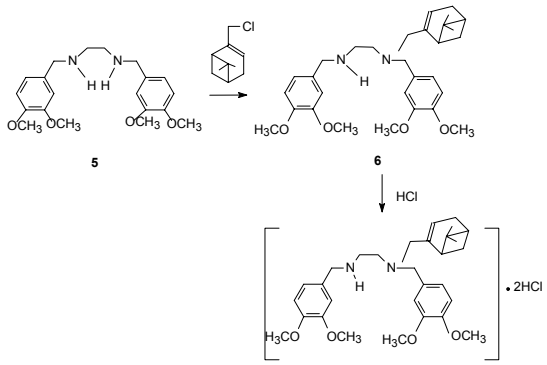


Принимая во внимание предполагаемую роль структуры изопреноидных цепей во взаимодействии с белком плазматической мембраны, а также доступность изопреноидных соединений, выделяемых из возобновляемого растительного сырья, нами были синтезированы аналоги «SDB-Ethylenediamine», изопреноидная компонента которых представлена бициклическим (миртенил) и алифатическим (полипренил) ненасыщенными терпеновыми соединениями.

На первой стадии был синтезирован вератровый диамин, который далее взаимодействовал с полипреналем, полученным из полипренолов сульфатного мыла с длиной цепи C_{35}.



Получен аналог известного ингибитора множественной лекарственной устойчивости «SDB-Ethylenediamine», в котором в качестве алкилирующего агента вместо длинноцепочечных изопреноидов использован бициклический монотерпен – миртенилхлорид:



Алкилирование диамина миртенилхлоридом прошло с образованием моноалкилированного диамина (60%) и диалкилированного диамина. Строение полученного соединения подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным анализом. В результате моноалкилирования молекула вератрового диамина становится несимметричной, поэтому в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы всех 30 атомов углерода, что и подтверждает образование моноалкилированного продукта (рис.3).

Для проведения биологических испытаний моноалкилированный диамин был переведен в дигидрохлорид, который хорошо растворим в воде.

В Институте проблем химической физики (г. Черноголовка) были проведены биологические испытания моноалкилированного диамина и полипренолов, выделенных из сульфатного мыла. Работа выполнялась на штаммах лейкоза Р388 мышей, обладающих фенотипом и генотипом МЛУ, а также на штамме лейкоза Р388,

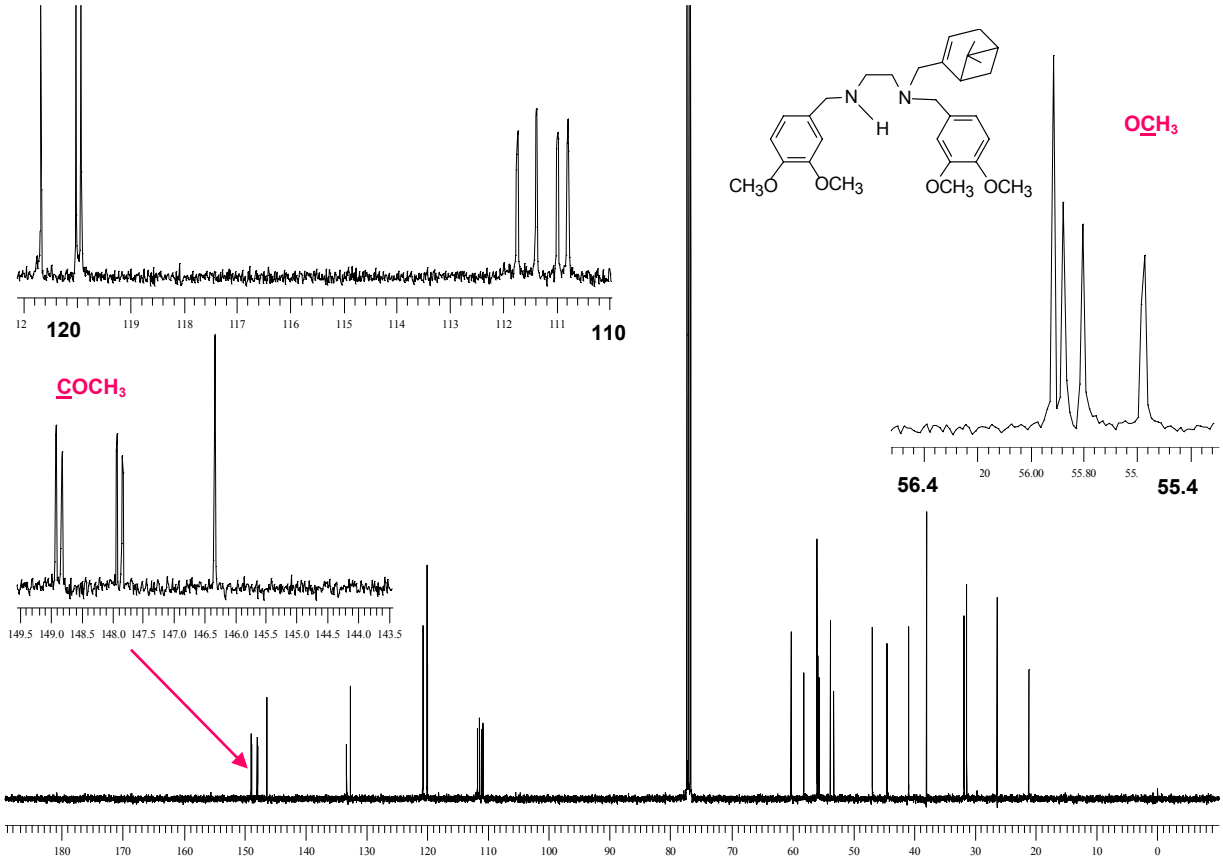


Рис. 3. *Спектр ЯМР ^{13}C соединения (**6**).*

устойчивом к циклофосфамиду. На первом этапе работы проводилось определение токсичности полученных нами соединений. Было установлено, что полипренолы для мышей не токсичны, а диамин с миртенильным заместителем обладает умеренной токсичностью. Это же соединение несколько увеличивало эффективность циклофосфамида, применяемого в уменьшенных дозах. Полученные результаты показывают, что применение более широкого спектра исследований позволило бы выявить более эффективное действие наших соединений.

Синтезированные аналоги «SDB-Ethylenediamine» были подвергнуты скринингу на биологическую активность по компьютерной программе, разработанной в Институте биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича. Было показано, что полученные нами соединения обладают антиканцерогенной, антисклеротической и противоязвенной активностью, свойством подавлять топоизомеразу, участвовать в процессе апоптоза. Все эти свойства позволяют надеяться, что наши вещества способны проявлять свойства ингибиторов МЛУ.

Представленная работа поддержана программами президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» и совместных работ с Сибирским отделением РАН, двумя программами РАН отделения химии и наук о материалах.

Таким образом, на основе возобновляемого растительного сырья синтезированы новые аминопроизводные хлорина e_6 и изопреноидных соединений, которые обладают биологической активностью и являются перспективными в создании лекарственных средств с противоопухолевой активностью.

Литература

1. *Mironov A.F.* // SPIE Proceedings CIS Selected Papers «Laser use in oncology». 1996. V. 2728. P. 150–164.
2. *Миронов А.Ф.* // Росс. хим. журн. 1998. №5. С. 23–26.
3. *Миронов А.Ф.* // Итоги науки и техники. Современные проблемы лазерной физики. М.: ВИНИТИ, 1989. С. 5–62.
4. *Верле Д., Гирт А., Богдан-Рай Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. №5. С. 836–845.
5. *Lee S.-Ji. H., Jagerovich N., Smith K.M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. 1993. P. 2369–2377.
6. *Kozyrev A.N., et al.* // Tetragedron. Lett. 1997. V. 38, № 19, P. 3335–3338.
7. *Kozyrev A.N., et al.* // Tetragedron. Lett. 1996. V. 37. № 36. P. 6431–6434.
8. *Решетников А.В., Швец В.И., Пономарев Г.В.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т 2. СПб.: НИИ химии СпбГУ. 1999. С. 115–127.
9. *Ma L.., Dolphyn D.* // Tetragedron 1996. V. 52, № 3, P. 849–860.
10. *Pennington F.C., Boetcher N.B., Kats J.J.* // Bioorganic Chemistry. 1974. V. 3. P. 204–212.
11. *Ellsworth P.A., Storm C.B.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 281–283.
12. *Ставровская А.А.* // Биохимия. 2000. Т. 65. Вып. 1. С. 112–126.
13. *Tsuruo T., Iida H., Tsukagoshi S., Sakurai Y.* // Cancer Res. 1981. V. 41. P. 1967–1972.
14. *Ogawa O., et al.* SDB-Ethylenediamine malate as anticancer activity potentiator. Eur. Pat. Appl. EP 355604. 1990.
15. *Sidorova T.A., et al.* // J. Med. Chem. 2002. V. 45. P. 5330–5339.

СИНТЕЗ МУЛЛИТА МЕТОДОМ ДВУХФАЗНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЗОЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Цель данной работы – изучить последовательность фазовых превращений в синтезе муллита с использованием двухфазного золя алюмосиликатного состава, полученного смешением золей оксидов алюминия и кремния, которые, в свою очередь, были получены гидролизом неорганических солей («гидрозоли») и синтезированы из органических соединений («органозоли»).

Двухфазные золи, отвечающие по содержанию оксидов стехиометрическому составу муллита, получали смешением рассчитанных объемов синтезированных золей оксидов алюминия и кремния. Составы двухфазных золей отвечали смешению золей в следующих сочетаниях:

(I) – «гидрозоль Al_2O_3 - органозоль SiO_2»;
(II) – «гидрозоль Al_2O_3 - гидрозоль SiO_2»;
(III) – «органозоль Al_2O_3 - органозоль SiO_2»;
(IV) – «органозоль Al_2O_3 - гидрозоль SiO_2».

В таблицах 1 и 2 приведены основные характеристики синтезированных золей оксидов алюминия и кремния, включая величины электрокинетического потенциала (ЭКП) и размеры частиц дисперсной фазы. Синтезированные золи обладали достаточно высокой агрегативной устойчивостью. Разноименный заряд на поверхности частиц оксидов алюминия и кремния указывает на возможность сокоагуляции частиц дисперсной фазы золей смешанного алюмосиликатного состава.

Таблица 1. Характеристики золей оксида алюминия

Оксид	ω, масс.%	pH	$r_{ср}$, нм	ζ мВ
$Al_2O_3^г$	5,0	3,5	6±1	+ 40
$Al_2O_3^о$	0,3	3,0	20±4	+ 10

Условные обозначения: здесь и далее, «г» – гидрозоль; «о» – органозоль.

Таблица 2. Характеристики золей оксида кремния*

Оксид	ω, масс.%	pH	$r_{ср}$, нм	ζ мВ
$SiO_2^г$	2,0	3,0	5±1	– 30
	3,0	3,0	4±1	– 30
$SiO_2^о$	16±1	4,0	3±1	– 15
	19±2	5,0	3±1	– 15

*) мольное отношение C_2H_5OH:H_2O:ТЭОС в органозоле оксида кремния равно 1:7:10

Таблица 3. Характеристики двухфазных золей и УДП муллитового состава.

№ образца	Состав	золи		порошки	
		pH	$r_{ср}$, нм (турбидиметрия)	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$r_{ср}$, нм
I	$3Al_2O_3^г*2SiO_2^о$	3,0	45±5	25±5	35±5
II	$3Al_2O_3^г*2SiO_2^г$	3,5	5±1	85±10	5±1
III	$3Al_2O_3^о*2SiO_2^о$	4,0	4±1	112±10	4±1
IV	$3Al_2O_3^о*2SiO_2^г$	4,0	30±5	35±7	25±5

Размер частиц дисперсной фазы золей определяли по результатам измерения характеристической мутности золя (метод турбидиметрии). Сопоставление размера частиц индивидуальных золей оксидов алюминия и кремния с размерами частиц двухфазных золей смешанного состава (табл. 3) свидетельствует об аномально большом размере частиц дисперсной фазы органозоля оксида алюминия. Причиной больших размеров частиц, вероятно, является образование коагуляционных агрегатов частицами дисперсной фазы золя. Агрегация частиц имеет обратимый характер, о чем свидетельствуют размеры частиц дисперсной фазы золя (III), которые идентичны размерам частиц органозоля оксида кремния. Разрушение агрегатов обусловлено изменением состава дисперсионной среды при смешении органозолей оксидов алюминия и кремния.

Размеры частиц дисперсной фазы золей смешанных составов (I) и (IV) превышают размеры частиц исходных золей оксидов алюминия и кремния, что указывает на процесс сокоагуляции частиц оксидов алюминия и кремния в смешанных золях органо-неорганического состава.

Порошки всех составов получили прокаливанием ксерогелей до 450°С.

Оценка размера частиц по величине удельной поверхности порошков методом изучения низкотемпературной изотермической адсорбции азота показала, что размеры частиц УДП сопоставимы с размерами частиц дисперсных фаз алюмосиликатных золей данных составов, определенных методом турбидиметрии.

Исходные ксерогели подвергали термическому анализу, чтобы установить температуры фазовых превращений. Эндоэффекты на кривых ДТА в интервале температур 20…450°С отвечают удалению сорбированной гелем воды, структурной воды гидратированных оксидов алюминия и кремния и летучих продуктов, образующихся в ходе реакции гидролиза исходных соединений.

В интервале температур 450…1400°С экзоэффект на кривой ДТА образца состава (I) при температуре 680°С (рис. 1, I) можно рассматривать как отражение процесса уплотнения коагуляционных агрегатов, что приводит к формированию кристаллической фазы, которая при температуре 1360°С претерпевает дальнейшую трансформацию.

Формирование кристаллической фазы в порошке (II) происходит при температуре 1010°С, а дальнейшая трансформация отвечает температуре 1305°С (рис. 1, II).

Формирование кристаллических фаз в образце состава (III), вероятно, протекает без локальных температурных эффектов, вплоть до температуры 1380°С (рис. 1, III).

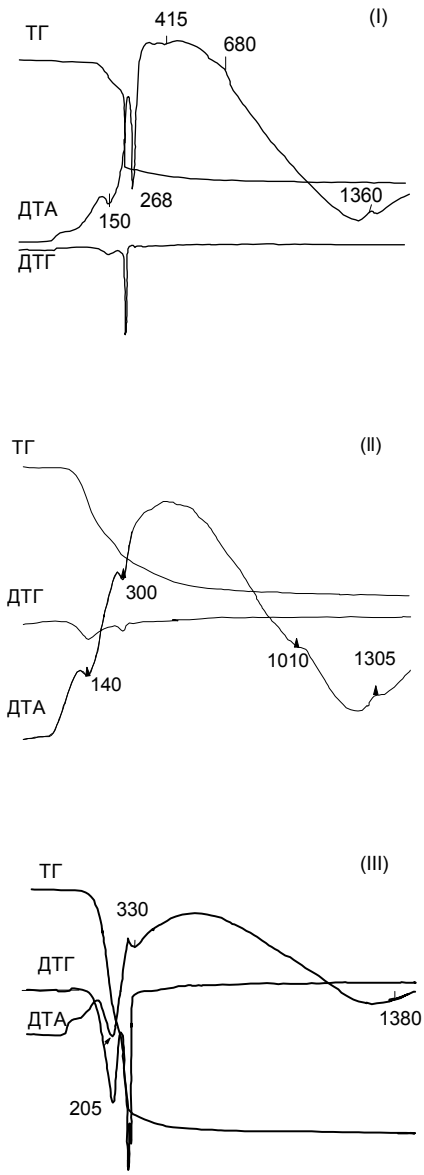


Рис. 1. *Дериватограммы ксерогелей составов:*
(I) – $3Al_2O_3^{Г}*2SiO_2^{О}$, (II) – $3Al_2O_3^{Г}*2SiO_2^{Г}$, (III) –$3Al_2O_3^{О}*2SiO_2^{О}$.

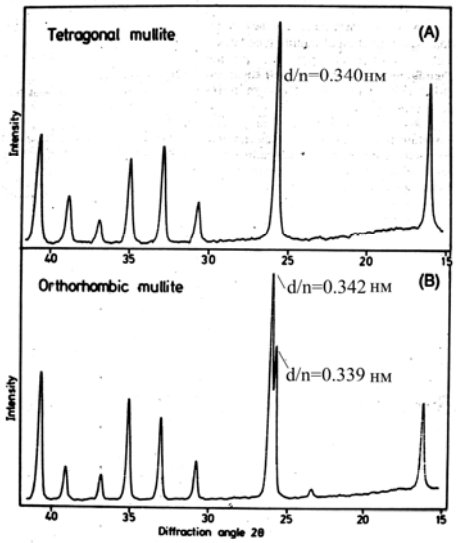


Рис. 2. *Рентгенограммы тетрагонального (А) и орторомбического (В) муллита* [1].

На рисунке 2 представлены рентгенограммы тетрагонального и орторомбического муллита, взятые из литературных источников [1]. Отсутствие расщепления линии дифракции (d/n = 0,340 нм) свидетельствует о тетрагональной, муллитоподобной фазе, содержащей избыточное количество оксида алюминия. Характерной чертой рентгенограмм орторомбического муллита является расщепление дифракционной линии (d/n = 0,340 нм) на две линии (d/n = 0,342 и 0,339 нм). Орторомбическая ячейка возникает в результате понижения симметрии элементарной ячейки тетрагональной фазы при изменении состава муллита в сторону стехиометрического соотношения оксидов алюминия и кремния.

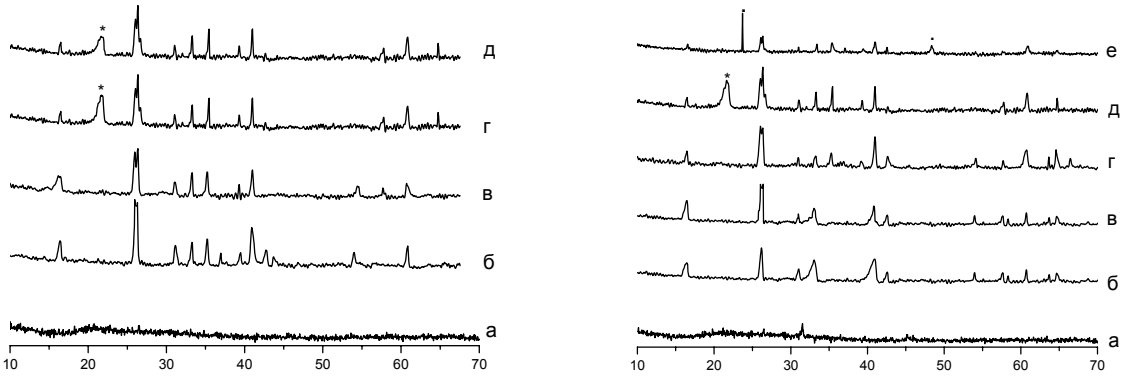


Рис. 3. *Рентгенограммы муллита*

*а: (I)$3Al_2O_3^{Г}$*$2SiO_2^{O}$ при температурах синтеза:* а – *1000°С,* б – *1200°С,* в – *1300°С,* г –- *1400°С,* д – *1500°С;*

*б: (II)$3Al_2O_3^{Г}$*$2SiO_2^{Г}$ при температурах синтеза:* а – *900°С,* б – *1000°С,* в – *1200°С,* г – *1300°С,* д – *1400°С,* е – *1500°С.*

*Примечание: * – кристобалит, ˙ – тридимит высокотемпературный.*

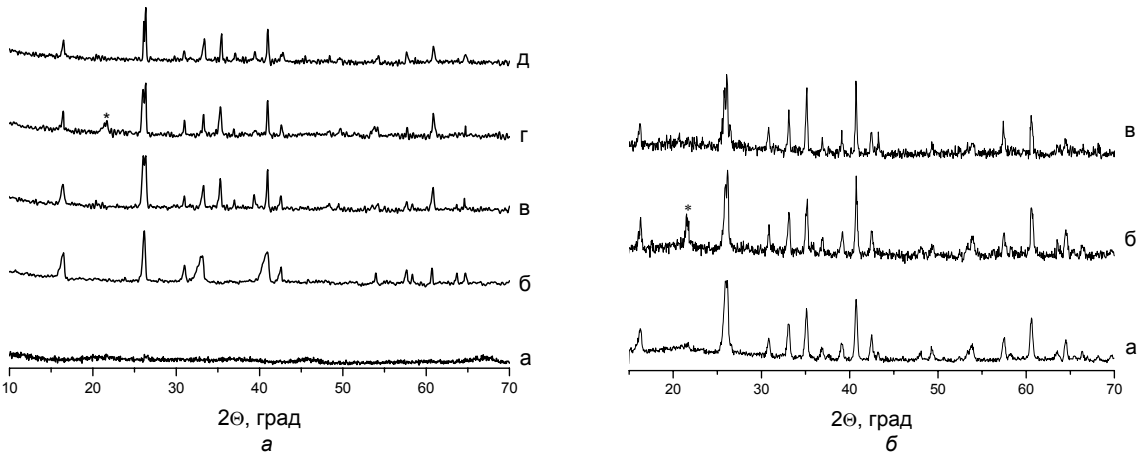


Рис. 4. *Рентгенограммы муллита*

*а: (III)$3Al_2O_3^{O}$*$2SiO_2^{O}$ при температурах синтеза:* а – *1000°С,* б – *1200°С, в – 1300°С,* г – *1400°С,* д – *1500°С;*

*б: (IV)$3Al_2O_3^{O}$*$2SiO_2^{Г}$ при температурах синтеза:* а – *1300°С,* б – *1400°С,* в – *1500°С.*

*Примечание: * – кристобалит.*

Синтез муллита проводили последовательным повышением температуры от 900 до 1500°С с выдержкой при каждой температуре в течение одного часа. Изменение фазового состава образцов в процессе синтеза муллита контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Общей чертой рентгенограмм всех образцов (рис. 3 и 4), полученных при температуре 900°С является присутствие слабо выраженного гало в области углов $2\theta = 20…24°$. Только для порошка состава (II) на рентгенограмме можно выделить отдельные линии дифракции, указывающие на начало кристаллизации диоксида кремния и фазы муллита при температуре 900 °С (рис. 3, *б*). При температуре 1000°С в образце состава (II) идентифицирована фаза тетрагонального муллита, образованию которой отвечает экзоэффект при температуре 1010°С на кривой ДТА (рис. 1, II).

Хотя размеры частицы образца состава (III), идентичны размеру частиц порошка состава (II), образования муллита при 1000 °С не происходит, более того, порошок остается рентгеноаморфным, как и порошки составов (I) и (IV), содержащие коагуляционные агрегаты. Следовательно, образование фазы муллита в образце (II) обусловлено не только влиянием размерного эффекта.

По результатам РФА порошков, обожженных при температуре 1200°С, образцы можно условно разделить на две группы. В первую – входят образцы составов (III) и (IV), в которых формируется фаза тетрагонального муллита (рис. 4). Вторую группу образуют образцы составов (I) и (II), в которых присутствует фаза орторомбического муллита (рис. 3).

В порошках составов (I) и (IV), имеющих размеры частиц в диаметре 50…70 нм, синтез муллита протекает в объеме коагуляционных агрегатов, что должно способствовать быстрому образованию муллита, в то время как в порошках составов (II) и (III), имеющих размеры частиц в диаметре до 10 нм, реакция синтеза протекает на границах контакта частиц оксидов алюминия и кремния, в результате чего процесс массопереноса должен замедляться. Полученный результат требует дополнительного рассмотрения.

Сопоставление полученного фазового состава образцов с их компонентным составом приводит к следующему заключению. В случае составов (I) и (II) общим компонентом является алюмооксидный золь, синтезированный гидролизом нитрата алюминия. Для образцов составов (III) и (IV) общим компонентом также является алюмооксидный золь, но синтезированный гидролизом изопропоксида алюминия.

Причину различного фазового состава продуктов синтеза муллита, проведенного при идентичных условиях и температурах, может прояснить рассмотрение особенностей организации структуры частиц оксида алюминия в золях, полученных с использованием прекурсоров различной химической природы.

В работах [2, 3] показано, что в органозолях алюминия основной является тетраэдрическая координация ближайшего окружения атома алюминия, а в гидрозолях алюминия преобладает октаэдрическая координация. Заметное увеличение количества 6-ти координированных атомов алюминия в оксидах, полученных из органоксерогелей, достигается только при температуре 1200°С и выше.

Учитывая изложенное, можно утверждать, что различие в температурах трансформации рентгеноаморфных структур органоксеро- и гидроксерогелей оксида алюминия, входящих в состав реакционной смеси, обуславливает формирование тетрагональной фазы муллита в интервале температур 1000…1200°С для различных составов.

Несомненно, что на температуру формирования фазы муллита оказывает влияние и аморфный кремнезем, который замедляет переход низкотемпературных форм оксида алюминия в высокотемпературные, повышая температуры таких переходов на 100…150 °С.

Увеличение температуры до 1300°С приводит к образованию орторомбического муллита в образце состава (III). Фазовый состав образца (IV) остается неизменным.

При температуре 1400°С линии дифракции на рентгенограммах всех образцов отвечают орторомбическому муллиту с хорошо сформированной решеткой, однако, фазовый состав образцов изменяется. В области углов $2\theta = 20…24°$ появляется линия (d/n = 0,4075 нм), отвечающая фазе синтетического кристобалита. Кристаллизация индивидуальной фазы диоксида кремния указывает на отклонение состава муллита, синтезированного при температуре 1300°С, от стехиометрического (3/2), то есть синтезированная фаза представляет собой твердый раствор состава «муллит – Al_2O_3» с орторомбической решеткой муллита. Присутствие свободного кремнезема, вероятно, обусловлено образованием на первом этапе тетрагональной фазы муллита, обогащенной оксидом алюминия.

При температуре 1500°С фаза кремнезема в образцах составов (III) и (IV) исчезает полностью, снижается интенсивность дифракционной линии на рентгенограмме образца (I), а в образце (II) кристобалит переходит в синтетический тридимит (линия d/n = 0,375 нм). Более высокие (1600…1700°С) температуры приводят к исчезновению фазы кремнезема во всех образцах. Повышение температуры до 1500…1600°С приводит к синтезу орторомбического муллита стехиометрического состава, которому и присущи известные уникальные прочностные, термические и оптические свойства.

В таблице 4 представлены результаты расчета параметров кристаллических решеток муллита в образцах, синтезированных в температурном интервале 1000…1500°С. Параметры тетрагональной и орторомбической решеток синтезированного муллита хорошо согласуются с результатами работ, изложенными в литературе [4].

Параметры ***a*** и ***c*** решетки тетрагонального муллита для всех составов, несмотря на различие в температурах образования, в пределах погрешности определения идентичны. На величину параметров решетки орторомбического муллита влияет состав образцов. Можно отметить общую тенденцию – снижение величины параметра ***a*** и постоянство параметра ***c*** с увеличением температуры синтеза. Величина параметра ***b*** определяется составом образца и температурой синтеза. Кристаллизация фазы кремнезема (Т = 1400°С) не оказывает влияния на тенденцию изменения параметров решетки фазы муллита.

Исследования в данной области указывают на следующую зависимость. Чем выше содержание оксида алюминия в муллите, тем больше величина параметра. Это может быть использовано для оценки состава синтезированного муллита, так как величина параметра *a* не зависит от условий синтеза и определяется распределением атомов кремния и алюминия по тетраэдрическим позициям решетки муллита. Следовательно, уменьшение параметра *a* в синтезированных образцах указывает на изменение состава образцов, который сдвигается в сторону стехиометрии.

Таблица 4. Изменение параметров элементарной ячейки ***a***, ***b*** и ***c*** муллита, синтезированного из различных прекурсоров при различных температурах.

№ образца	Состав	Т обжига, °С	***a***, нм	***b***, нм	***c***, нм
I	$3Al_2O_3{}^{Г}*2SiO_2{}^{О}$	1200	0,760	–	0,290
		1300	0,755	0,768	0,289
		1400	0,754	0,767	0,288
		1500	0,754	0,768	0,287
II	$3Al_2O_3{}^{Г}*2SiO_2{}^{Г}$	1000	0.762	–	0,290
		1200	0.755	0,768	0,287
		1300	0,755	0,768	0,288
		1400	0,754	0,766	0,288
		1500	0,754	0,767	0,288
III	$3Al_2O_3{}^{О}*2SiO_2{}^{О}$	1200	0,766	–	0,289
		1300	0,754	0,767	0,288
		1400	0,754	0,768	0,288
		1500	0,752	0,767	0,288
IV	$3Al_2O_3{}^{О}*2SiO_2{}^{Г}$	1300	0,766	–	0,290
		1300	0,758	0,770	0,289
		1400	0,756	0,770	0,289
		1500	0,755	0,771	0,289

Выводы

1. Синтез муллита стехиометрического состава методом двухфазного золя алюмосиликатного состава, как правило, протекает в две стадии. На первой стадии при температурах 1000…1200°С образуется фаза тетрагонального муллита, обогащенная оксидом алюминия, что обусловливает присутствие в материале фазы кремнезема; повышение температуры до 1500…1600°С приводит к синтезу орторомбического муллита стехиометрического состава.
2. Температура синтеза как тетрагонального, так и орторомбического муллита по золь-гель способу определяется природой прекурсора, использованного в процессе синтеза исходного золя оксида алюминия.
3. Величина параметра синтезированного муллита позволяет грубо оценить отклонение его состава от стехиометрического.

Литература

1. Communications of the American Ceramic Society. 1988. P.163.
2. *Плетнев Р.Н., Мастихин В.М., Дудкин Б.Н., Канева С.И.* // ДАН. 1999. Т. 366. № 4. С. 497–499.
3. *Дудкин Б.Н., Канева С.И., Мастихин В.М., Плетнев Р.Н.* // ЖОХ. 2000. № 12. С. 1949–1953.
4. *Schneider H., Rymon-Lipinski T.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 3. P. 162–164.

ОКИСЛЕНИЕ ТИОЛОВ И ДИСУЛЬФИДОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ

Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Лаборатория сероорганических соединений

Продукты окисления сероорганических соединений являются физиологически активными соединениями, широко применяются в медицине и химической промышленности. В качестве окислителей сероорганических соединений используются H_2O_2, V_2O_5 или Cl_2 в AcOH, HNO_3, хромовая, пермуравьиная кислоты, перманганат калия и многие другие реагенты [1 – 7].

Одним из доступных окислителей, выпускаемых в промышленных масштабах, является диоксид хлора (ClO_2). Однако информация об использовании диоксида хлора в органическом синтезе незначительна. Имеются отдельные публикации по окислению аминов [8 – 10], фенолов [11, 12], олефинов [13, 14], карбонильных соединений [15], а также наши работы по окислению сульфидов до сульфоксидов [16 – 18] и тиолов до дисульфидов [19], где ClO_2 зарекомендовал себя как селективный окислитель. Кроме того, будучи хорошо растворимым в воде и в органических растворителях, ClO_2 позволяет проводить окисление в различных средах, менять способы подачи окислителя, что в свою очередь влияет на конечный результат и дает широкий спектр продуктов реакции в зависимости от условий проведения синтеза.

Целью настоящей работы был подбор условий окисления тиолов и дисульфидов для селективного получения тиолсульфонатов, сульфонилхлоридов и сульфоновых кислот, выделение и идентификация полученных соединений. Нами варьировались такие параметры, как природа растворителя, температура, способ подачи реагента и мольное соотношение реагирующих веществ.

Получение сульфонилхлоридов окислением тиолов и дисульфидов диоксидом хлора является новой реакцией, которая до сих пор не была описана в литературе. В промышленности и органическом синтезе их получают взаимодействием алифатических углеводородов с сульфурилгалогенидами или смесью диоксида серы и хлора, окислительным хлорированием тиолов, сульфидов, дисульфидов; окислением сульфенилхлоридов; взаимодействием сульфокислот и их производных с PCl_5, $COCl_2$, тионилхлоридом, хлором, хлорсульфоновой кислотой. Сульфонилгалогениды образуются также при реакции магнийорганических соединений с сульфурилгалогенидом или диазониевых солей с диоксидом серы и $CuCl_2$ [20].

Обсуждение полученных результатов

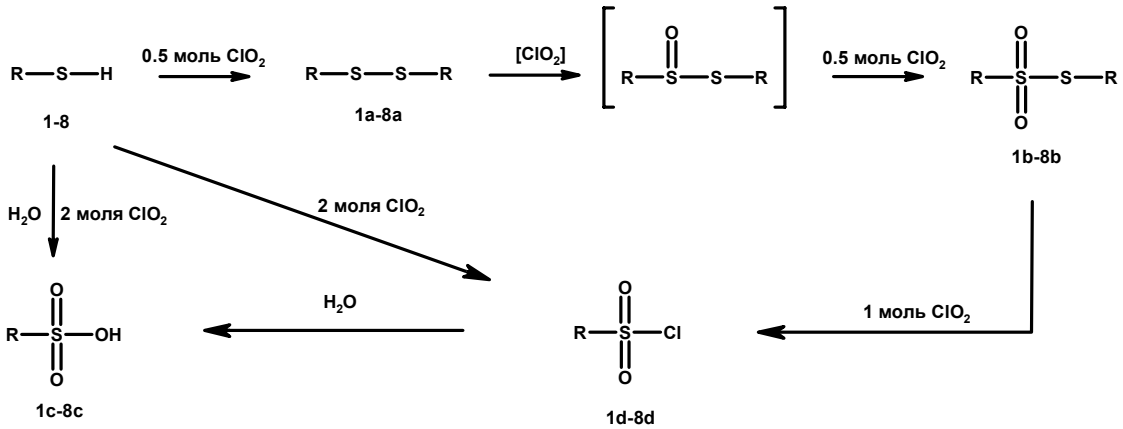
Для окисления были взяты фенилметан- (1), гексан- (2), гексадекан- (3) и 2-гидроксиэтантиолы (4), дифенилметан- (1a), дигексил- (2a), дибутил- (5a), диэтил- (6a) и 4, 4´-динитродифенилдисульфиды (7a), 4-метилтиофенол (8).

Окислитель подавали в реакционную смесь двумя способами. В первом случае (способ 1) – путем барботирования диоксида хлора с воздухом в органический раствор тиола, во втором (способ 2) – диоксидом хлора насыщали органический растворитель, в который затем добавляли тиол.

Используя первый способ подачи реагентов в реакционную смесь, мы получили продукты последовательного окисления тиолов - дисульфиды (1a-4a) с выходами 96-98% (при соотношении тиол : ClO_2, равном 1:0.5) [19], и тиолсульфонаты (1b-6b) (при соотношении тиол : ClO_2, равном 1:1).

Реакции проводились при температурах 0°C и 20°C, с использованием в качестве растворителя воду, дихлорметана, этилацетата, хлороформа, гексана и без использования растворителя.

В целом схема окисления может быть представлена в следующем виде.



R = $C_6H_5CH_2$ (1'), C_6H_{13} (2'), $C_{16}H_{33}$ (3'), C_2H_4OH (4'), C_4H_9 (5'), C_2H_5 (6'), n-$NO_2C_6H_4$ (7'), n-$CH_3C_6H_4$ (8')

Результаты проведенных исследований приведены в таблицах 1 – 3.

Анализируя выходы дибензил- (1b) (табл. 1) и дибутилтиолсульфонатов (5b) (табл. 2), полученных при окислении 1a и 5a при мольном соотношении реагирующих веществ 1:1, замечена их зависимость от полярности растворителя. Так, при проведении реакции при 20°C максимальные выходы (59…61%) наблюдаются в дихлорметане, минимальные (20…25%) – в гексане.

Окисление 6a в гексане отличается высокой селективностью в отношении 6b (табл. 3). Выход его (по ГЖХ) при мольном соотношении диэтилдисульфид : окислитель равном 1:1 достигает 92% при конверсии 6a – 93%. В более полярных растворителях при том же соотношении реагирующих веществ реакция идет глубже и начинается образование сульфонилхлорида 6d и кислоты 6c.

Таблица 1. Результаты окисления дибензилдисульфида диоксидом хлора при мольном соотношении субстрат : окислитель 1:1

Растворитель	Температура синтеза, °C	Конверсия 1a, %	Выход 1б, %
Без растворителя	20	57	35
C_6H_{14}	20	45	20
$CHCl_3$	0	50	21
- « -	20	65	42
CH_2Cl_2	20	86	61

Таблица 2. Результаты окисления дибутилдисульфида диоксидом хлора при мольном соотношении субстрат : окислитель 1:1

Растворитель	Температура синтеза, °C	Конверсия 5a, %	Выход 5б, %
Без растворителя	20	37	14
C_6H_{14}	20	29	25
CCl_4	20	30	27
$CHCl_3$	0	10	6
- « -	20	45	35
AcOEt	0	14	12
- « -	20	66	42
CH_2Cl_2	20	78	59

Таблица 3. Результаты окисления диэтилдисульфида диоксидом хлора при мольном соотношении субстрат : окислитель 1:1

Растворитель	Температура синтеза, °C	Конверсия 6a, %	Выход 6б, %
C_6H_{14}	20	93	92
$CHCl_3$	20	94	75
- « -	0	20	14
AcOEt	20	69	69
CH_2Cl_2	20	85	35

Таблица 4. Результаты окисления дигексилдисульфида диоксидом хлора по способу 2 при T = 20°C

Соотношение субстрат : окислитель	Растворитель	Конверсия 2a, %	Выход 2b, %	Выход 2d, %
1:4	CH_2Cl_2	100	-	80
1:2	- « -	89	68	6
1:4	C_6H_{14}	83	40	27

Наиболее удобным и селективным способом получения сульфонилхлоридов является использование порядка загрузки реагентов по способу 2, где имеет место недостаток субстрата и избыток окислителя. Таким образом, нами были получены сульфонилхлориды (1d – 6d) с выходами 70…82% при мольном соотношении тиол / дисульфид : диоксид хлора, равном 1 : 2/4, и полной конверсии исходных веществ.

Наиболее предпочтительными растворителями в данном случае являются дихлорметан и этилацетат, т.к. диоксид хлора хорошо в них растворяется, и будучи более полярными, чем гексан, ускоряют протекание реакции в сторону образования сульфонилхлоридов. Так, при окислении 2a (табл. 4) при мольном соотношении дисульфид : ClO_2, равном 1:4, 2b в реакционной смеси отсутствует, наблюдается лишь сульфонилхлорид 2d, в то время как при проведении реакции в гексане мы получили смесь примерно равных количеств, соответствующих тиолсульфонатов и сульфонилхлоридов.

При окислении 4 об образовании сульфонилхлоридов и тиолсульфонатах говорят соответствующие полосы поглощения в ИК-спектрах, но сами продукты не были нами выделены из реакционной смеси. Так, при окислении 4 в этилацетате путем барботирования при мольном соотношении тиол : ClO_2, равном 1:2, в ИК-спектре наблюдаются примерно равные по интенсивности полосы поглощения, соответствующие группе SO_2-S (1132, 1332 $см^{-1}$) и соответствующие группе SO_2-Cl (1168, 1372 $см^{-1}$). При пропускании 4 молей ClO_2 в ИК-спектре полосы поглощения 4b отсутствуют, наблюдаются лишь полосы поглощения 4d.

Охлаждение реакционной смеси до 0 °C приводит к снижению скорости реакции и уменьшению конверсии 1a–6a (табл. 1 – 3), однако в некоторых случаях увеличивает селективность относительно образования тиолсульфонатов. Так, в случае окисления 6a при 0°C в хлороформе, выход 6b и конверсия 6a практически совпадают и достигают 90%, однако время реакции увеличивается в восемь раз.

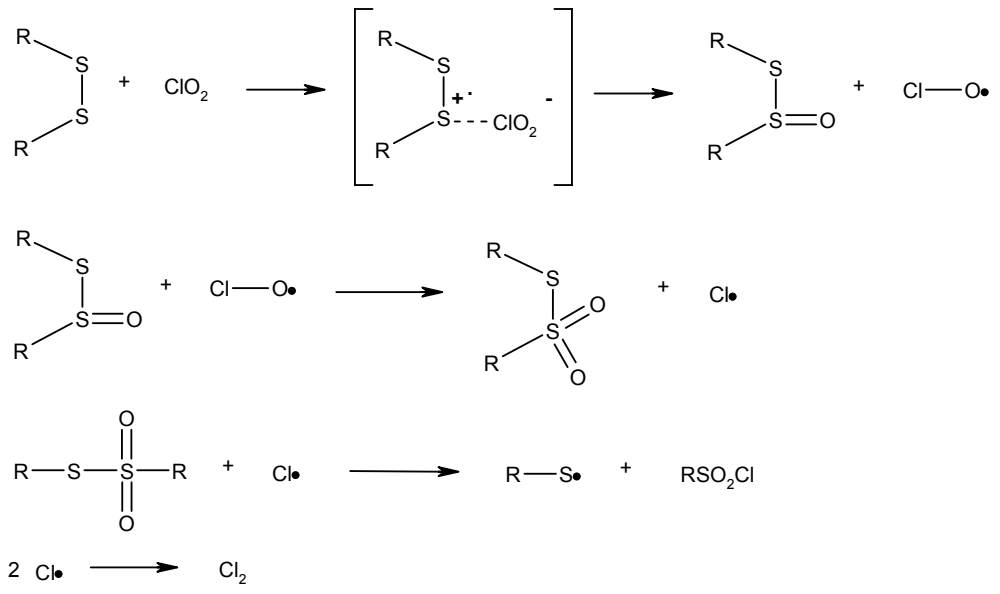
При наличии в реакционной смеси воды и мольном соотношении тиол : диоксид хлора, равном 1 : 2, образуется, предположительно, смесь сульфоновой и сульфиновой кислот или только сульфоновая кислота. Смеси кислот не были нами разделены, но об их образовании можно судить по данным ИК-спектров: для фенилметансульфоновой кислоты (1c) (1172; 1070 (O=S=O); 890 (S–O)); фенилметансульфиновой (1008 (S=O); 854 (S–O)); гексансульфоновой кислоты (2c) (1172, 1072 (O=S=O); 888 (S–O)); гексансульфиновой (1006 (S=O); 852 (S–O)); бутансульфоной (5c) (1200; 1060 (O=S=O); 920 (S–O)); этансульфоновой (6c) (1175; 1030 (O=S=O); 740 (S–O)).

Ранее авторы работ [21,22] методом спиновых ловушек обнаружили, что в системе тиол-диоксид хлора образуются радикалы, и предложили механизм окисления через генерирование катион-радикалов $RS\text{-}SR^{+\cdot}$ и ионов ClO_2^- с их последующей внутриклеточной трансформацией с образованием тиолсульфинатов. По-видимому, механизм окисления 1 – 8 можно представить по той же схеме и продолжить ее до образования тиолсульфонатов и сульфонилхлоридов. Не противоречит этому механизму и тот факт, что 7a окисляется диоксидом хлора незначительно (его конверсия не превышает 30% при четырехкратном избытке окислителя), так как наличие электроноакцепторных заместителей препятствует образованию промежуточного катион-радикала.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие реактивы – 4-метилтиофенол, фенилметан-, гексан- и 2-гидроксиэтантиолы, диэтил-, дибутил- и дигексилдисульфиды 99% чистоты, которые не подвергали дополнительной очистке. Дибензилдисульфид (96% чистоты, т.пл. 70 ºC) был получен селективным окислением коммерческого фенилметантиола диоксидом хлора и перекристаллизован из этанола. Водный раствор диоксида хлора – промышленный продукт, концентрацию которого определяли титрованием по известной методике.[23]

Для определения 1b-6b использовали тонкослойную хроматографию на пластинках Silufol, которые проявля-



ли 5%-ным водным раствором $KMnO_4$ с добавлением нескольких капель концентрированной H_2SO_4. Элюенты: для 1b – петролейный эфир:диэтиловый эфир = 7:3; для 2b – ацетон: гептан:диэтиловый эфир = 5:9:1; для 3b – петролейный эфир:диэтиловый эфир = 5:1; для 4b – ацетон: гептан:диэтиловый эфир = 5:4:1.

Для определения 1d-6d использовали тонкослойную хроматографию на пластинках Сорбфил, которые проявляли 0.2%-ным спиртовым раствором бромкрезолового зеленого. Элюенты: для 1d и 8d – петролейный эфир:диэтиловый эфир = 1:1; для 2d и 5d – ацетон:гептан = 1:5; для 3d – гексан:ацетон=5:1; для 6d – гексан:диэтиловый эфир=1:1.

Газохроматографические анализы проводили на хроматографе «Chrom-5» с пламенно - ионизационным детектором; колонки размером 3×3000 мм. Неподвижная фаза: СКТФ-50, нанесенная «Chromaton - N - AW – DMCS», газ-носитель – гелий. Анализ сераорганических соединений проводили в температурном режиме от 50 до 250°С со скоростью нагрева 6 °С/мин.

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре «Shimadzu QP 5050A». Колонка – SPB-5 (60 м × 0.32 мм), температура колонки: 50-250°С, скорость газа-носителя – 5 °С/мин.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Tesla BS-467-A» (80 МГц). Внутренний стандарт - гексаметилдисилоксан.

Элементный анализ выполнен с использованием автоматического анализатора марки «EA 1110 CHNS-O».

Температуру плавления определяли на анализаторе температуры плавления «Sanyo gallenkamp» с цифровым термометром.

Методика окисления тиолов и дисульфидов (способ 1). Смесь воздуха с диоксидом хлора, полученного из водного раствора, барботировали через раствор тиола или дисульфида в органическом растворителе со скоростью 0,03…0,07 ммоль/мин при 20°С. Для улавливания паров воды использовали ловушку с концентрированной серной кислотой. По окончании реакции смесь смешивали с водой для экстракции сульфоновых кислот и разделяли на делительной колонке водную фазу от органической. Затем растворители обеих фаз отгоняли.

Методика окисления тиолов и дисульфидов (способ 2). Рассчитанное количество диоксида хлора переводили экстракцией или барботированием из водного раствора в органический растворитель в зависимости от растворимости в нем. В органический раствор диоксида хлора добавляли тиол или дисульфид. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1…2-х часов при Т = 20 ºС. По окончании реакции смесь смешивали с водой для экстракции сульфоновых кислот и разделяли на делительной колонке водную фазу от органической. Затем растворители обеих фаз отгоняли.

Описанными методиками были получены следующие соединения.

Дифенилметантиолсульфонат (1b). Фенилметантиол **1** (0.5 г, 4 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.54 г, 8 ммоль) в дихлорметане (5 мл) по способу 1. Получили 0.44 г (79% от теор.) дифенилметантиолсульфоната. *Т* пл. 107-108 °С (из этанола)[24]. Найдено (%): С, 59.60; Н, 5.26; S, 22.98. Вычислено (%): С, 60.40; Н, 5.04; S, 23.00. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1125, 1320 (O=S=O). Спектр ЯМР ^{1}Н (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 3.99 (с, 2Н, CH_2S), 4.15 (с, 2Н, CH_2SO_2), 7.29 (м, 5Н, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}С (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 131.8, 129.61, 129.40, 129.17, 128.76, 128.38 (C_6H_5); 69.1 (CH_2SO_2); 40.7 (CH_2S).

Фенилметансульфонилхлорид (1d). Фенилметантиол 1 (0.5 г, 4.0 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.55 г, 8.0 ммоль) в дихлорметане (120 мл) по способу 2. Получили 0.53 г фенилметансульфонилхлорида 1d (70% от теор.). *Т* пл. 92…93°С (из этанола)[25]. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1168, 1370 (O=S=O). Спектр ЯМР ^{1}Н (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 4.82 (с, 2Н, CH_2), 7.45 (м, 5Н, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}С (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 131.04, 129.61, 129.40, 129.17, 128.76, 128.38 (C_6H_5); 69.41 (CH_2).

Из 1d по известной методике[26а] был получен фенилметансульфониламид. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1130, 1326 (O=S=O); 1540, 3256, 3324 (N-H). *Т* пл. 103-104 ºС (из этанола).

Фенилметансульфоновая кислота (1c). Фенилметантиол 1 (0.5 г, 4.0 ммоль) окисляли диоксидом хлора (1.1 г, 16 ммоль) в смеси дихлорметана (5 мл) и воды (2 мл) в течение 3 часов по способу 1. Из полученного гидрата кислоты по известной методике [26б] получено 1.1 г (66 % от теор.) *п*-толуидиновой соли. *Т* разл. 218°С. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: ~1578 (NH_3).

Дигексилтиолсульфонат (2b). Дигексилдисульфид (0.5 г, 2.1 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.28 г, 4.2 ммоль) в дихлорметане (5 мл) по способу 1. Получили 0.3 г дигексилтиолсульфоната (52% от теоретического). ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1132, 1328 (O=S=O). ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1132, 1328 (O=S=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 149 $[C_6H_{13}SS]^+$ (5); 117 $[C_6H_{13}S]^+$ (66); 101 $[C_5H_9S]^+$ (3); 85 $[C_6H_{13}]^+$ (7); 83 $[C_6H_{11}]^+$ (53); 69 $[C_5H_9]^+$ (11); 55 $[C_4H_7]^+$ (72); 43 $[C_3H_7]^+$ (100).

Гексансульфонилхлорид (2d). Гексантиол 2 (0.5 г, 4.2 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.57 г, 8.4 ммоль) в дихлорметане (100 мл) по способу 2. Получили 0.64 г гексансульфохлорида 2d (82%). Найдено (%): С, 38.96; Н, 7.94; S, 17.26. Вычислено (%): С, 39.02; Н, 7.05; S, 17.34. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1168, 1382 (O=S=O). Спектр ЯМР ^{1}Н (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 0.91 (т, 3Н, CH_3), 1.38 (м, 6Н, $CH_3(C\underline{H}_2)_3CH_2CH_2$), 2.02 (м, 2Н, $CH_3(CH_2)_3C\underline{H}_2CH_2$), 3.61 (т, 2Н, $CH_3(CH_2)_3CH_2C\underline{H}_2$).

Из 2d по известной методике [26а] был получен гексансульфамид. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1140, 1325 (O=S=O); 1548, 3268, 3356 (N-H). *Т*. пл. 48-50 ºС (из этанола).

Гексадекансульфонилхлорид (3d). Гексадекантиол 3 (0.11 г, 0.43 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.07 г, 1.1 ммоль) в дихлорметане (50 мл) по способу 2. Получили 0.11 г гексадекансульфонилхлорида (79 % от теор.). *Т* пл. 48-49 °С (из этанола) [27]. Спектр ЯМР ^{1}Н (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 3.72 (т, 2Н, $CH_3(CH_2)_{15}C\underline{H}_2$). Найдено (%): S, 9.74. Вычислено (%): S, 9.86.

Дибутилтиолсульфонат (5b). Дибутилдисульфид (0.5 г, 2.8 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.38 г, 5.6 ммоль) в дихлорметане (5 мл) по способу 1. Получили 0.42 г дибутилтиолсульфоната (72% от теоретического). ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1132, 1328 (O=S=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 210 $[M]^+$ (1), 146 $[M - SO_2]^+$ (3), 121 $[M - SBu]^+$ (8), 89 $[SBu]^+$ (42), 75 $[SBu - CH_2]^+$ (5), 57

$[Bu]^+$ (65), 56 $[C_4H_8]^+$ (100), 47 $[SBu - C_3H_6]^+$ (34), 41 $[C_3H_5]^+$. Найдено (%): S, 31.04. Вычислено (%): S, 30.50.

Бутансульфонилхлорид (5d). Дибутилдисульфид (0.5 г, 2.8 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.77 г, 11.2 ммоль) в дихлорметане (140 мл) по способу 1. Получили 0.64 г бутансульфонилхлорида (73% от теоретического). *Т* кип. 90…91°С (15 мм рт.ст.), n_D[20]=1.4532 [28]. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1168, 1380 (O=S=O). Спектр ЯМР ^{1}H (80 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 0.93 (т, 3H, CH_3), 1.52 (м, 2H, $CH_3C\underline{H}_2CH_2CH_2$), 1.96 (м, 2H, $CH_3CH_2C\underline{H}_2CH_2$), 3.62 (т, 2H, $CH_3CH_2CH_2C\underline{H}_2$).

Диэтилтиолсульфонат (6b). Диэтилдисульфид (0.5 г, 4.1 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.27 г, 4.1 ммоль) в гексане (5 мл) по способу 1. Выход 92% (по ГЖХ). ИК-спектр (CCl_4), ν/см$^{-1}$: 1140, 1340 (O=S=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 154 $[M]^+$ (21), 139 $[M - CH_3]^+$ (1), 125 $[M - C_2H_5]^+$ (2), 95 $[M - SC_2H_3]^+$ (39), 93 $[M - SC_2H_5]^+$ (3), 77 $[M - SC_2H_3 - H_2O]^+$ (19), 75 $[M - SC_2H_5 - H_2O]^+$ (24), 62 $[M - SC_2H_3 - H_2O - Me]^+$ (100), 61 $[SC_2H_5]^+$ (88), 47 $[SCH_2]^+$ (38).

4-Нитрофенилсульфоновая кислота (7c). Динитродифенилдисульфид 7a (0.508 г, 1.64 ммоль) окисляли диоксидом хлора (0.444 г, 6.56 ммоль) в дихлорметане (20 мл) по способу 2 с добавлением в реакционную смесь воды (2 мл) в течение суток. Из водной фазы выделено 0.15 г гидрата *п*-нитрофенилсульфоновой кислоты. *Т* пл. 105…109°С [29]. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1040, 1130, 1220, 1240.

***п*-Толуолсульфонилхлорид (8d).** 4-Метилтиофенол (0.5 г, 4 ммоль) окисляли диоксидом хлора (1.08 г, 16 ммоль) в дихлорметане (170 мл) по способу 2. Получили 0,35 г *п*-толуолсульфонилхлорида (45% от теоретического). *Т* пл. 68…70°С [30a]. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1178, 1378 (O=S=O).

Из 8d по известной методике [26a] был получен *п*-толуолсульфамид. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1168, 1315 (O=S=O); 1535, 3278, 3380 (N-H). *Т* пл. 136ºС [30б].

***п*-Толуолсульфоновая кислота (8c).** 4-Метилтиофенол (0.5 г, 4 ммоль) окисляли диоксидом хлора (1.08 г, 16 ммоль) в дихлорметане (170 мл) по способу 2. Образовавшаяся кислота выпала в осадок, который отфильтровали. Реакционную смесь дополнительно промывали водой для полной экстракции кислоты. Получили 0.46 г *п*-толуолсульфоновой кислоты (30% от теоретического). *Т* пл. 90…92°С [30в]. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 1010, 1040, 1128, 1184, 1230.

Литература

1. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.
2. *Kasperek G.J., Kasperek J.G.* // J.Org. Chem. 1978. V. 43, P. 3393.
3. *Bhattacharva A., Hortmann A.G.* // J.Org.Chem. 1978. V. 43, P. 2728.
4. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. М.: Высшая школа, 1989.
5. *Баррет Дж.К.*, в кн. Общая органическая химия, под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. 5. С. 130–151.
6. *Оаэ С.* Химия органических соединений серы / Под ред. Е. Н. Прилежаевой. М.: Химия, 1975. С. 63-105.
7. *Тараканова А.В, Анисимов А.В.* // Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия, 1996.
8. *Rosenblatt D.H., et al.* // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2790.
9. *Rosenblatt D.H., Hull L.A., De Luca D.C., Davis G.T., Weglein R.C., and Williams H.K.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 1158.
10. *Hull L.A., Davis G.T., Rosenblatt D.H., Williams H.K.R., Weglein R.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 1163.
11. *Grimley E., Gordon G.* // J. Inorg. nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 2383.
12. *Alfassi Z.B., Huie R.E., Neta P.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4156.
13. *Lindgren B.O., Svahn C. M.* // J. Acta Chem. Scand. 1965, V. 19. P. 7.
14. *Rav-Acha C., Choshen E., and Sarel S.* // J. Acta Chem. Helv. 1986. V. 69. P. 1728.
15. *Gordon B.G., Kieffer R.G., Rosenblatt D.H.* // J. Prog. Inorg. Chem. 1972. V. 15. P. 201.
16. *Кучин А.В., Рубцова С.А., Логинова И.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 3. С. 813.
17. *Кучин А.В., Рубцова С.А., Логинова И.В., Субботина С.Н.* // Журн. орган. химии. 2000.№12. С. 1873.
18. *Кучин А.В., Рубцова С.А., Карманова Л.П., Субботина С.Н., Логинова И.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 10, С. 2110.
19. *Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В.* // Изв. АН, Сер. хим., 2003. № 8, С. 1779.
20. *Андерсен К.К.*, в кн. Общая органическая химия, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. 5. С. 519–521.
21. *Якупов М.З., Шерешовец В.В., Имашев У.Б., Исмагилов Ф.Р.* // Изв. АН, Сер. хим. 2001. № 12, С. 2244.
22. *Якупов М.З., Ляпина Н.К., Шерешовец В.В., Имашев У.Б.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 5. С. 673-676.
23. *Туманова Т.А., Флис И.Е.* Физико-химические основы отбелки. М.: Лесная промышленность, 1972. С. 236-237.
24. *Pintye J.* // Acta Chimica Akademiae Scientiarum Hungaricae. 1980. V.7 (3).
25. Beilst.E.V., H. 11, 116.
26. *Губен-Вейль*. Методы органической химии. М.: Химия, 1967. 2, а) 612, б) 610.
27. Pat. DE 1139738; Chem. Abstr. 1959.
28. Beilst.E.V., H. 4, 8.
29. *Burton, Hoggarth.* // J. Chem. Soc. 1945. P. 468.
30. Beilst.E.V., H. 11, а)103; б) 104; в) 98.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА pK-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНИТА

Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Механообработка каолинита является эффективным способом его активации, способствующим переводу оксида алюминия в растворимое состояние в результате совместной или последующей обработки его серной кислотой.

В работе использовался каолинит Пузлинского месторождения Республики Коми, расположенного в верховьях реки Вычегды. Химический состав каолинита был установлен по результатам количественного элементного анализа (выполнен в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН). На основе полученных результатов можно утверждать, что основными компонентами данного минерального сырья являются оксиды SiO_2 и Al_2O_3, содержание которых в сумме составляет 80.6% от анализируемой навески. Содержание красящих оксидов (TiO_2, Fe_2O_3, FeO) в сырье около 3%, щелочных и щелочно-земельных элементов не превышает 1%, летучих компонентов – около 15%. Изученный каолинит был охарактеризован на основании рентгенофазового, ИКС и дериватографического исследований. Электронная микроскопия каолинита была проведена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6400 «Jeol», обеспечивающем одновременно проведение элементного анализа состава образца на встроенном энергодисперсионном спектрометре Link-ISIS-300. По результатам СЭМ исходный каолинит представляет собой полидисперсный порошок, поперечные размеры частиц которого лежат в пределах от 0.6 до 13.6 мкм. При этом в образце преобладают частицы с поперечными размерами 2…3 мкм и менее. Форму частиц каолинита можно условно охарактеризовать как псевдогексагональную.

Изучение кислотно-основных свойств каолинита проводили методом pK-спектроскопии [1–5], который сводится к компьютерной обработке кривой потенциометрического титрования изучаемых образцов и последующем построении гистограмм, названных pK-спектрами. Предварительно, методом седиментации, отбирали образцы суспензий с размером частиц 1…2 мкм. pH аликвот суспензий доводили до величины 2…3. Ионная сила в процессе титрования поддерживалась равной 0.1 М (по KCl). Перед титрованием аликвоты суспензии каолинита выдерживали при начальном значении pH от 1 до 12 суток. Обычно проводили два параллельных титрования, на основании которых оценивали погрешность кривой титрования, учитываемую в дальнейшем при расчете pK-спектров.

На основе уравнения материального баланса полная адсорбция ионов водорода на поверхности частиц суспензии определяется уравнением:

$$\Gamma_H = n_b(pH) + n^0_H = \frac{(c_{HA}V_0 - c_{BOH}V) - [H^+](V_0 + V)}{m} + n^0_H, \quad (1)$$

где n^0_H – количество ионов водорода (*ммоль/г*), которое адсорбировано на частицах суспензии в точке pH_0, отвечающей равенству $n_b(pH_0) = 0$ (в случаях, когда положение этой точки не зависит от концентрации фонового электролита, можно говорить об отсутствии специфической адсорбции ионов на поверхности частиц суспензии [6, 7]). Эта величина, очевидно, равняется числу ионов водорода, вносимых в исходный раствор вместе с частицами дисперсной фазы при его приготовлении. Величина $n_b(pH)$ рассчитывается из кривой потенциометрического титрования исследуемой суспензии и может быть названа [8] относительной адсорбцией ионов водорода (относительно n^0_H), c_{HA} и c_{BOH} – концентрации кислоты, добавленной перед титрованием, и щелочи, добавленной при титровании, V_0 и V – их объемы в $см^3$, m – масса каолинита в аликвоте в *г*. Расчеты pK-спектров проводили с помощью компьютерной программы [4] из экспериментальной зависимости $n_b(pH)$.

pK-спектр представляет собой зависимость мольной доли q кислотно-основной группы от характеризующей ее величины pK и выглядит как набор дискретных линий или пиков, соответствующих имеющимся на поверхности частиц суспензии дискретным кислотно-основным группам. Минимальная ширина линии, которая задает неопределенность соответствующего значения pK и является параметром программы компьютерной обработки кривой титрования, была выбрана равной 0.2. Таким образом, pK-спектр позволяет не только определить число кислотно-основных групп различного вида на поверхности частиц дисперсной фазы, но и охарактеризовать их величинами pK.

Ранее нами были изучены pK-спектры α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и золя гидратированного оксида алюминия (рис. 1) [3–5]. Во всех трех случаях на pK-спектрах наблюдаются две довольно интенсивные линии, приходящиеся на значения pK, равные примерно 4 и 10, которые могут быть отнесены к реакциям [4]:

$$>S–OH_{2,s}^+ \leftrightarrow >S–OH_s^0 + H^+ \qquad (pK_1), \quad (2)$$

$$>S\text{-}OH_s^0 \leftrightarrow >S–O_s^- + H^+ \qquad (pK_2), \quad (3)$$

протекающим соответственно при pH < 4.5 и pH > 9.2. Здесь символ >S используется для обозначения поверхности. Линии, присутствующие в пределах данного интервала, могут быть интерпретированы либо как относящиеся к кислотно-основным группам, связанным с образованием на поверхности дисперсной фазы соответствующих ионных пар [8], либо как результат смещения величин pK_1 и pK_2, которое вызывается различным окружением рассматриваемых кислотно-основных групп [5, 9] и оказывается наиболее существенным и разнообразным в случае более окристаллизованной фазы (α-Al_2O_3).

Механическую обработку каолинита проводили в центробежно-планетарных мельницах марки АГО-2. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение массы навески к массе шаров составляло 1:20. Продолжительность обработки каолинита варьировали от 0.5 до 10 мин. Из механообработанного каолинита по описанной выше методике приготовляли суспензию, которую титровали после однодневной выдержки.

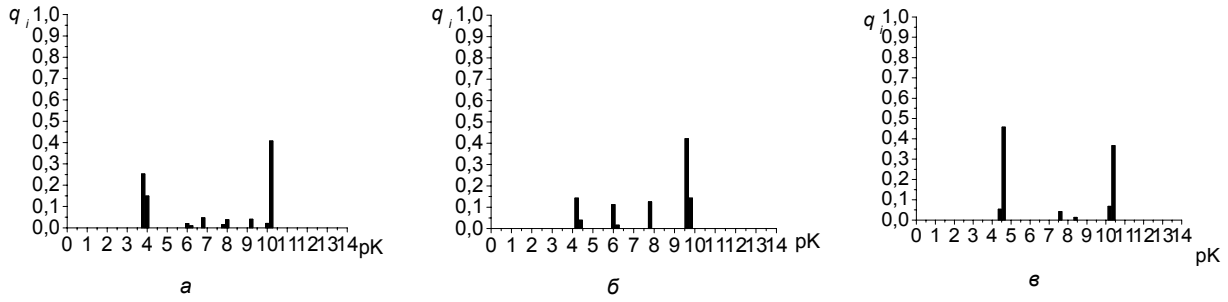


Рис. 1. *pK-спектры суспензий α-Al_2O_3 (а), γ-Al_2O_3 (б), золя гидратированного оксида алюминия (в) в 0.1 М растворе KCl.*

Рассчитанные из кривых потенциометрического титрования суспензий каолинита типичные зависимости n_b(pH) представлены на рис. 2. Небольшие смещения в сторону низких величин адсорбции ионов водорода при низких и высоких значениях pH, когда время выдерживания суспензии в растворе с начальным значением pH (2…3) увеличивается, можно связать в основном с частичным растворением каолинита. По-видимому, этой причиной объясняется расхождение кривых титрования каолинита в работах разных авторов [10, 11]. Смещение точки pH_0 в область относительно более высоких значений pH ($pH_0 \approx 8.5$) по сравнению с $pH_0 = 5.5$ для чистого каолинита из Джорджии [10, 11], возможно, связано с присутствием в изученном нами природном каолините примесей посторонних минералов.

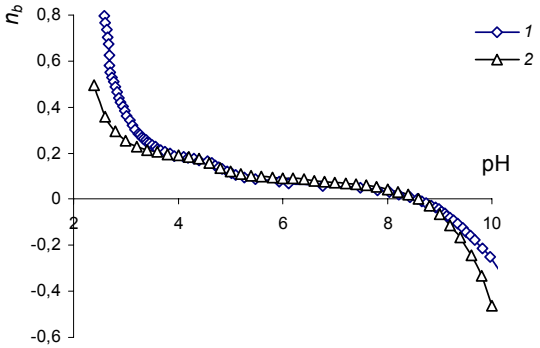


Рис. 2. *Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности каолинита от pH. Время выдержки суспензии 1 (1) и 10 суток (2).*

pK-спектры каолинита представлены на рис. 3. Особенностью pK-спектров является смещение линии, соответствующей равновесию (2), на значение $pK_1 \approx 2$. В целом, полученные нами pK-спектры, соответствуют представлениям, сформулированным в работе [10]. Особенность структуры каолинита заключается в существовании двухслойных пакетов, каждый из которых содержит кремнекислородные тетраэдры и октаэдрический слой, образованный атомами алюминия, кислорода и гидроксильными группами (рис.1). Сетки кремнекислородных тетраэдров [SiO_4], сложенные в шестичленные кольца, соединяются со стороны свободных вершин тетраэдров с октаэдрическим слоем [$Al(O,OH)_6$].

Положительный заряд поверхности каолинита при pH < 5…7 обусловлен, во-первых, присоединением ионов водорода к алюминольным группам, находящимся на гранях кристалла каолинита, с образованием комплексов вида $>AlOH_2^+$ и, во-вторых, присоединением ионов водорода к группам вида $>Al_2OH$, расположенным на октаэдрической поверхности, с образованием комплексов вида $>Al_2OH_2^+$. При более высоких значениях pH (> 7…8) заряд поверхности каолинита отрицателен и обусловлен наличием групп вида $>AlO^-$ и $>SiO^-$. Присоединение ионов водорода к группам >SiOH тетраэдрической поверхности возможно только при очень низких значениях pH (pK_1(>SiOH) = -2) и им обычно пренебрегают. Величины pK_2 практически не зависят от природы кислотно-основной группы. В то же время, как отмечается в работе [10], протонирование групп $>Al_2OH$ имеет место в более кислой области pH, чем протонирование алюминольных групп граней кристалла каолинита [10], и этому процессу соответствует величина $pK_1 \approx 2$.

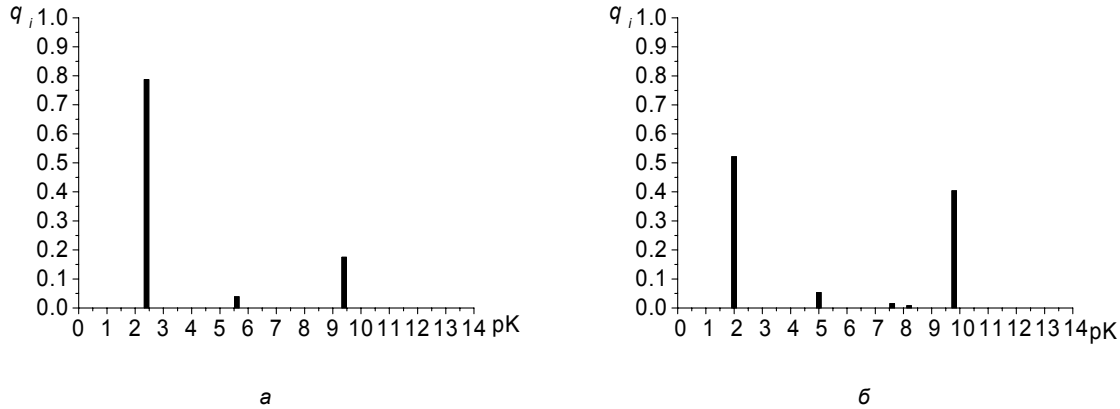


Рис. 3. *pK спектры каолинита, выдержанного в кислоте 1сутки (а), 10 суток (б).*

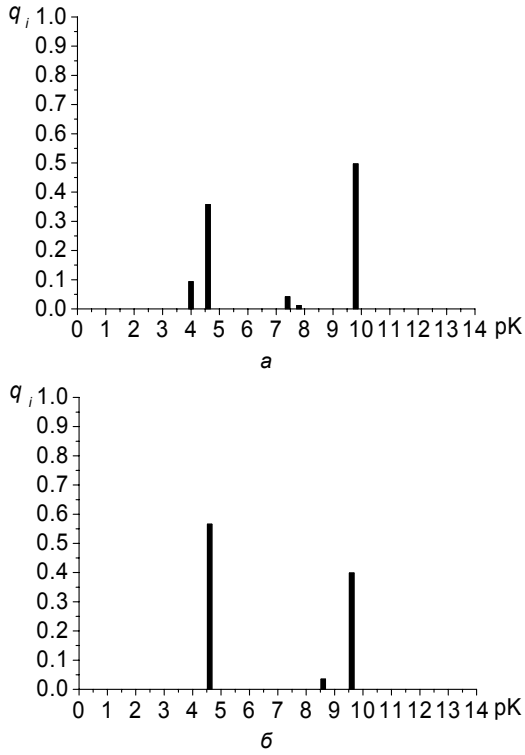


Рис. 4. *pK-спектры суспензий механообработанного каолинита в течение 0.5 (а) и 3 минут (б).*

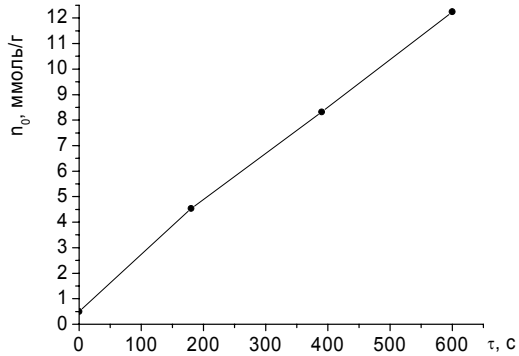


Рис. 5. *Влияние продолжительности механоактивации на обменную емкость каолинита.*

Вероятно, это связано с влиянием тетраэдрической поверхности и поляризующим действием ионов кремния. В связи с этим предположением можно ожидать, что разрушение связей между тетраэдрической и октаэдрической поверхностями каолинита должно привести к исчезновению на pK-спектре линии, соответствующей величине $pK_1 = 2$. Действительно, даже кратковременная механическая обработка каолинита существенно меняет вид pK-спектров (рис. 4).

Таким образом, механическая обработка каолинита сопровождается существенным изменением его структуры, что и обуславливает дальнейшую возможность перевода присутствующего в нем оксида алюминия в раствор. Разрушение структуры каолинита при его механообработке находит свое подтверждение в возрастании его обменной емкости (рис. 5), которая определяется как суммарная обменная емкость всех кислотно-основных групп, присутствующих на поверхности каолинита.

Литература

1. *Hunston D.N.* // Anal. Biochem. 1975. V. 63. № 1. P. 99.
2. *Рязанов М.А., Рязанов А.М., Злобин Д.А.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 150.
3. *Рязанов М.А., и др.* // Доклады IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. сырье, синтез, свойства». Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2002. С. 196.
4. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.
5. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* // Коллоид. журн.. 2004. Т.66. № 6. С. 831.
6. *Parks G.A., de Bruyn P.L.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 967.
7. *Жуков А.Н.* // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 280.
8. *James R.O., Parks G.A.* // Surface and Colloid Science. Ed. by Matijevic. E New-York: London: Plenum Press, 1982. V. 12. P. 116.
9. *Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H.* // J. Colloid. Interface Sci. 1989. V. 133. № 1. P. 91.
10. *Huertas F. J., Chou L., Wollast R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 3. P. 417.
11. *Ganor J., Cama J., Metz V.* // J. Colloid. Interface Sci. 2003. V. 264. № 1. P. 67.

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН 2005 ГОДА

ВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ГИБРИДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Кривошапкин П.В.
Научный руководитель: Дудкин Б.Н.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Композиционные материалы обладающие повышенными механическими или термическими свойствами, как правило, получают путем армирования неорганической или органической матрицы частицами или волокнами, состав которых отличается от состава матрицы. Наиболее эффективно использование субмикроразмерных частиц и ультратонких волокон, толщина которых не превышает 1 мкм, что позволяет достичь многократного увеличения прочностных свойств исходной матрицы.

Армирование матрицы ультратонкими волокнами не только приводит к увеличению прочности, но изменяет характер разрушения материалов, то есть приводит к вязкому разрушению керамики и увеличивает прочность полимеров [1].

В настоящее время производство субмикроразмерных волокон чистого алюмооксидного состава возможно только методом конденсации из газовой фазы, при котором трудно контролировать качество получаемого волокна. Технология получения волокон методом раздува капель расплава для оксида алюминия практически не реализуема в силу большой величины поверхностного натяжения расплава. В силу данного обстоятельства производят алюмосиликатные волокна, в которых содержание оксида алюминия не превышает 60…65 % [2].

Нами разработан и опробован оригинальный способ получения чистого алюмооксидного волокна, основанный на использовании золь-гель состояния. На первой стадии осуществляется синтез гибридного органно-неорганического нанокомпозита, в состав которого входят гексаметилентетрамин, параформальдегид, раствор аммиака и наночастицы оксида алюминия, синтезированные методом *in situ*.

Синтез проводили при повышенных температурах до 90°С до получения твердого продукта, через стадии образования золя и геля.

Полученный твердый продукт представляет собой вещество с высокой концентрацией оксида в органической матрице, которое не изменяет своих свойств в течение длительного времени. Анализ на содержание оксида алюминия, проведенный методом гравиометрии, показал, что концентрация оксида алюминия в продукте составляет $\omega \geq 30$ %. Полученный продукт самопроизвольно диспергирует в воде, образуя опалесцирующий золь или гель оксида. Размеры частиц дисперсной фазы образующихся золя и геля лежат в пределах 5…10 нм.

В процессе старения происходит процесс самоорганизации структуры продукта и наблюдается самопроизвольный рост волокна органо-неорганического состава. Толщина волокна составляет 1…3 мкм при длине 2…2,5 см. Рост волокон характеризуется индукционным периодом, составляющим 10…12 часов с момента приготовления исходной системы. Облучение системы ультрафиолетовым или инфракрасным излучением оказывает ингибирующее воздействие на рост волокна. Рост волокон протекает в автоколебательном режиме в течение 48…72 часов. На рисунке 1 представлены фотографии полученных волокон.

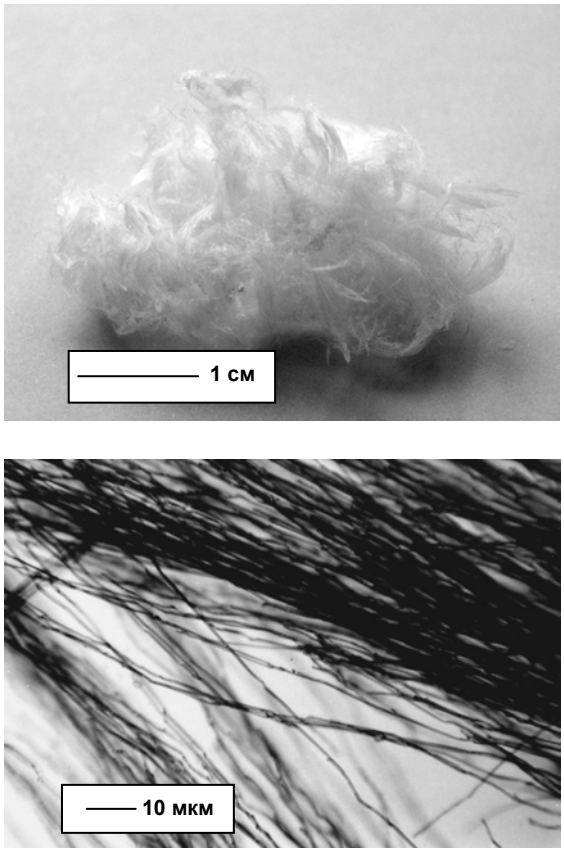


Рис.1. *Органо-неорганические волокна*

Рентгенофазовый анализ (рис.2.) волокон показал присутствие в составе волокна солей аммония, в частности хлорида, и олигомеров полиформальдегида.

Расшифровка ИК-спектров (рис.3.) волокон свидетельствует о присутствии в волокнах аминной группы – NH_2 (полоса при 3056 $см^{-1}$), полосы характерные колебаниям гидроксильной –ОН группы, наблюдаются при 3140 $см^{-1}$ и 1768 $см^{-1}$, полосы характерные колебаниям групп солей аминов $-NH_4^+$ 2000 $см^{-1}$. Валентным и деформационным колебаниям группы $-CH_2$ соответствуют сигналы при 2812 и 1408 $см^{-1}$. Полоса при 1078 $см^{-1}$ отвечает колебаниям эфирной связи С-О-С олигомерных форм полиформальдегида [3, 4].

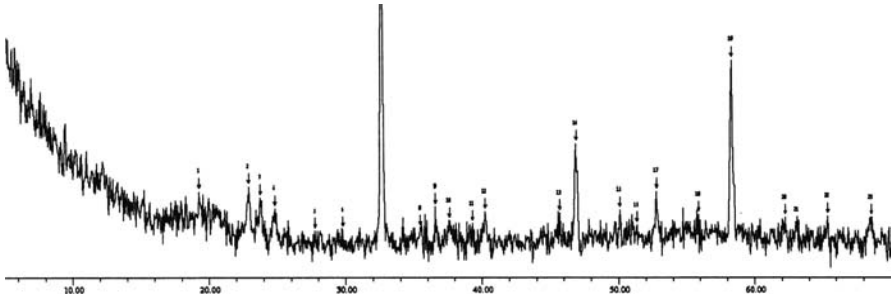


Рис. 2. *Рентгенограмма органо-неорганических волокон*

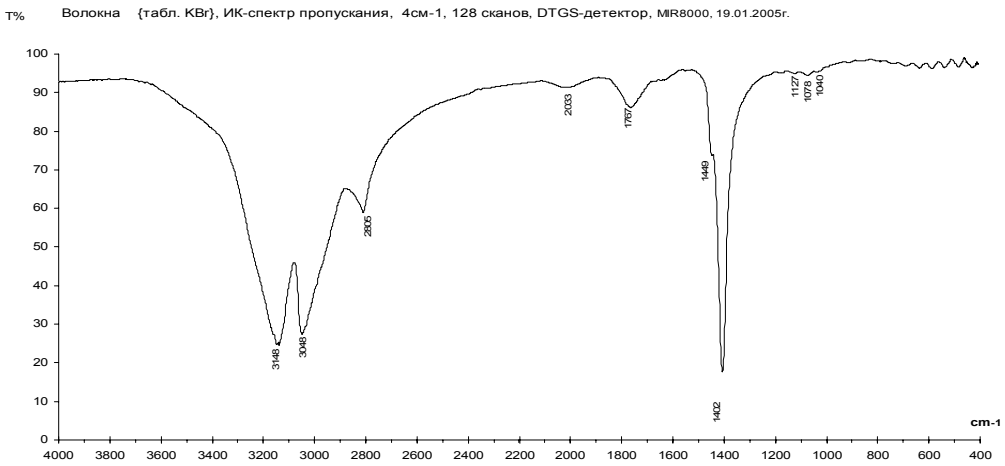


Рис. 3. *ИК-спектр органо-неорганических волокон*

Химический анализ состава волокон проведен с использованием метода атомной адсорбции в индукционно связанной плазме. По результатам анализа основными компонентами волокна являются азот (26%), водород (9.63%), углерод (0.47%). Хлор не определялся из-за отсутствия стандарта. Определение содержания алюминия в образце проведено методом гравиметрии.

На дериватограмме органо-неорганических волокон (рис. 4.) при Т = 110 и 185°С наблюдаются два небольших эндоэффекта, характерные удалению воды и легко летящей органической фазы.

При Т = 330°С также наблюдается эндоэффект, сопровождающийся основной потерей массы образца. Это связано с удалением органических молекул и разложением солей аммония. Общие потери массы образца составляют 99%.

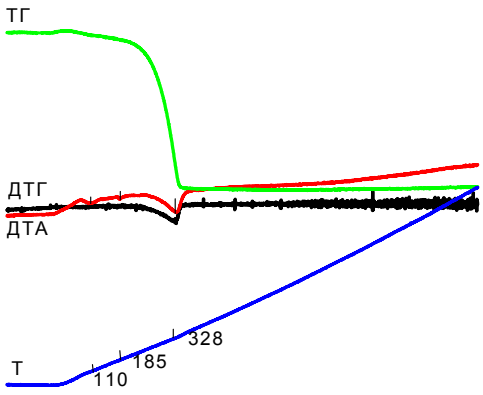


Рис. 4. *Дериватограмма волокон*

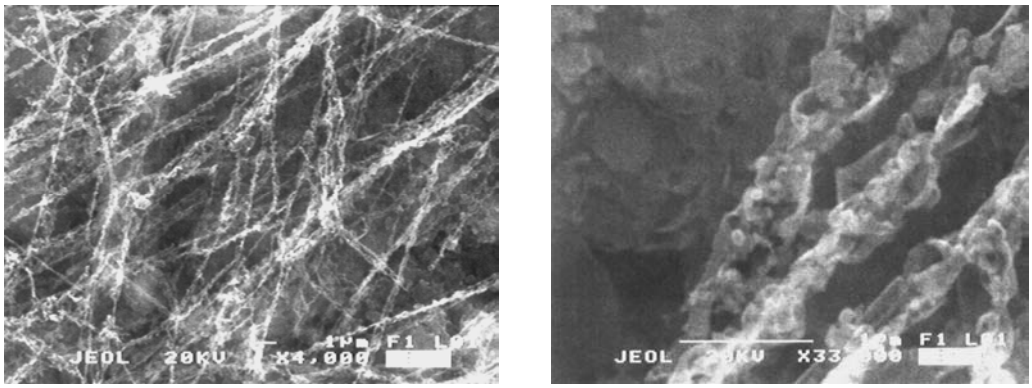


Рис. 5. *Электронные микрофотографии волокон алюмооксидного состава*

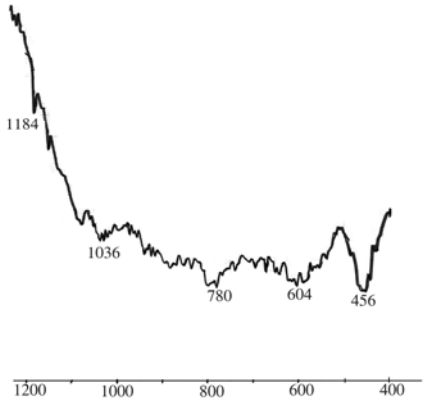


Рис. 6. *ИК-спектр волокон алюмооксидного состава*

Обжиг полученных волокон до 700°С приводит к образованию субмикроразмерных волокон алюмооксидного состава с толщиной 50…100 нм. На рисунке 5 представлены электронные микрофотографии обожженных волокон.

Анализ ИК-спектра волокон (рис. 6.) с использованием оригинальной методики пробоподготовки, включающей перемешивание порошка KBr и органо-неорганических волокон и обжиг полученной смеси при 700°С, позволила выделить колебания в области 1200…400 $см^{-1}$, соответствующие основным полосам поглощения, характерным γ-Al_2O_3.

Полученные результаты позволяют сказать следующее: рост волокон органо-неорганического состава обусловлен процессом самоорганизации структуры синтезированного нанокомпозита, в качестве движущей силы процесса самоорганизации, вероятно, следует рассматривать лиофильно-лиофобные взаимодействия компонентов нанокомпозита.

Таким образом, разработан способ получения нано- и субмикроразмерных волокон алюмооксидного состава из раствора при комнатной температуре, что весьма актуально для снижения энергозатрат в их производстве.

Литература

1. *Уолтон Дж., Корбетт У.* Керамика армированная керамическим волокном // Волокнистые композиционные материалы: сб. материалы семинара 17 – 18 октября 1964. Охойо США. Под ред. Бокштейна С.З., М.: Мир, 1967. С. 283.
2. *Ермоленко И.Н., и др.* Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Мн.: Наука и техника, 1991. 255 с.
3. *Юхневич Д.В.* // Успехи химии. 1963. Т.32 (11). 1397.
4. *Рябова Р.С., и др.* // ЖПХ. 2002. Т.75 (1). С. 23.

НЕКОТОРЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ *ОРТО*-ИЗОБОРНИЛФЕНОЛА

Е.В. Буравлёв

Лаборатория лесохимии

Для предотвращения термического окисления в полимерах используют антиоксиданты – вещества, которые замедляют или предотвращают окислительные процессы, приводящие к старению полимеров. Применение антиоксидантов продлевает период эксплуатации полимерных изделий, повышает качество продукции и способствует охране окружающей среды вследствие уменьшения отходов.

Эффективность действия антиоксидантов достаточно высока, хотя их содержание в полимерах составляет обычно 0.5…3%. Действие антиоксидантов основано на их способности образовывать разветвленные радикальные реакции окисления. При этом возможны два механизма.

По первому молекула антиоксиданта взаимодействует с промежуточным продуктом окисления гидропероксидом, распад которого приводит к разветвлению цепи с образованием стабильных соединений – спиртов:

$$ROOH + AO\text{-}H \rightarrow ROH + AO\text{-}OH$$

По второму механизму молекула антиоксиданта, содержащая подвижный атом водорода, реагирует с активной частицей окисляющего соединения – радикалом RO_2, с образованием малоактивного радикала:

$$RO_2^{\bullet} + AO\text{-}H \rightarrow ROOH + AO^{\bullet}$$

По этой схеме реагируют производные вторичных ароматических аминов и фенолов. Среди антиоксидантов различают антиоксиданты фенольного типа – малолетучие высококипящие пространственно затрудненные фенолы и полифенолы. Также ранее было показано, что терпенофенолы являются хорошими стабилизаторами для синдиотактических полимеров. Антиоксиданты аминного типа – это пространственно затрудненные производные ароматических аминов [1]. Совместное применение антиоксидантов, действие которых основано на различных механизмах, иногда приводит к синергическому эффекту, то есть отмечается взаимное усиление действия каждого соединения. Кроме того, производные аминофенолов, как и многие другие синтетические и природные антиоксиданты могут быть эффективны в предотвращении ряда заболеваний, включая вирусные инфекции и онкологические заболевания [2].

Данная работа посвящена получению полифункциональных производных на основе фенола с затрудненным терпеновым заместителем.

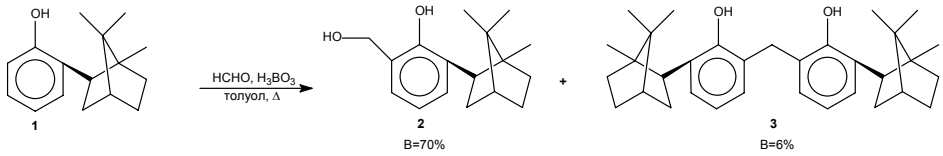


Рис. 1. *Получение терпеносалицилового спирта 2.*

Из исходного *орто*-изоборнилфенола 1 [3] был получен терпеносалициловый спирт 2 (рис. 1). Выход спирта составил 70% [4]. Строение терпеносалицилового спирта подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом (рис. 2).

При исследовании продуктов этой реакции был выделен 2,2'-дигидрокси-3,3'-диизоборнилдифенилметан 3, в котором фенольные ядра связаны метиленовым мостиком в *орто*-положении относительно фенольных гидроксилов. Структура этого соединения была подтверждена ЯМР-спектральными данными. Отсутствует сигнал водорода спиртовой ОН-группы, и в области 6 м.д. присутствуют сигналы фенольных гидроксилов в области 5.8…6.2 м.д. Также методом ЯМР ^{1}H было установлено [5], что продукт 3 представляет собой смесь диастереомеров 3a и 3b в соотношении 2:1 (рис. 3).

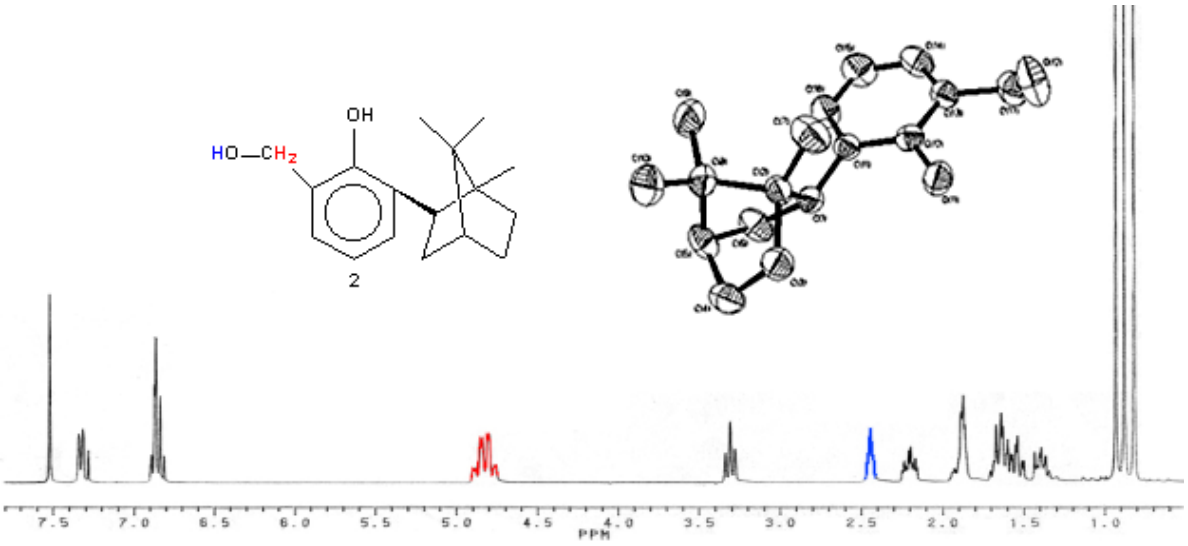


Рис. 2. *Структура терпеносалицилового спирта 2.*

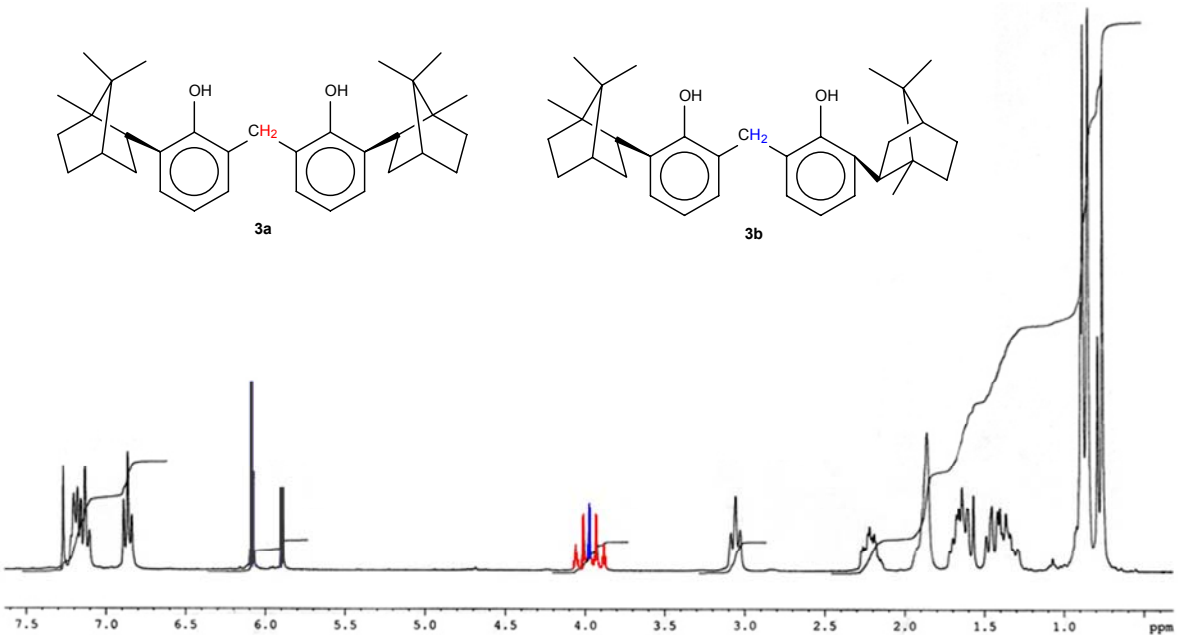


Рис. 3. *Спектр ЯМР ^{1}H 2,2'-дигидрокси-3,3'-диизоборнилдифенилметана 3.*

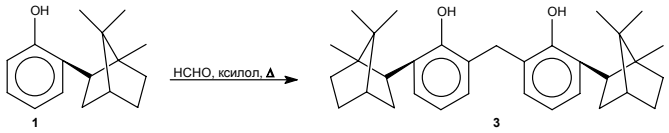


Рис. 4. *Встречный синтез 2,2'-дигидрокси-3,3'-диизоборнилдифенилметана 3.*

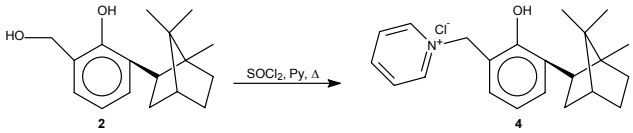


Рис. 5. *Синтез соли пиридиния 4.*

Подобные 2,2'-дигидроксифенилметаны интересны тем, что они также являются эффективными антиоксидантами и стабилизаторами для полимеров, резин и других материалов [6]. Поэтому было интересно целенаправленно получить подобное соединение. Был проведен встречный синтез (рис. 4) и получено соединение 3 с аналогичными спектральными характеристиками.

На следующей стадии в результате реакции терпенсалицилового спирта 2 с хлористым тионилом в пиридине была получена соль пиридиния 4 с выходом 98% (рис. 5).

В спектре ЯМР ^{13}C соединения 4 в области ароматических атомов углерода присутствуют дополнительные сигналы (127.58, 144.59, 144.70 м.д.), которые были отнесены к ароматическому кольцу пиридиния. В спектре ЯМР ^{1}H в области 8…9 м.д. присутствуют сигналы атомов водорода кольца пиридиния. Сигнал бензильных атомов водорода смещен в слабое поле, в область 6 м.д. (рис. 6). При нагревании соли пиридиния и дибутиламина в метаноле был получен третичный амин *орто*-изоборнилфенола 5 с выходом 38% (рис. 7).

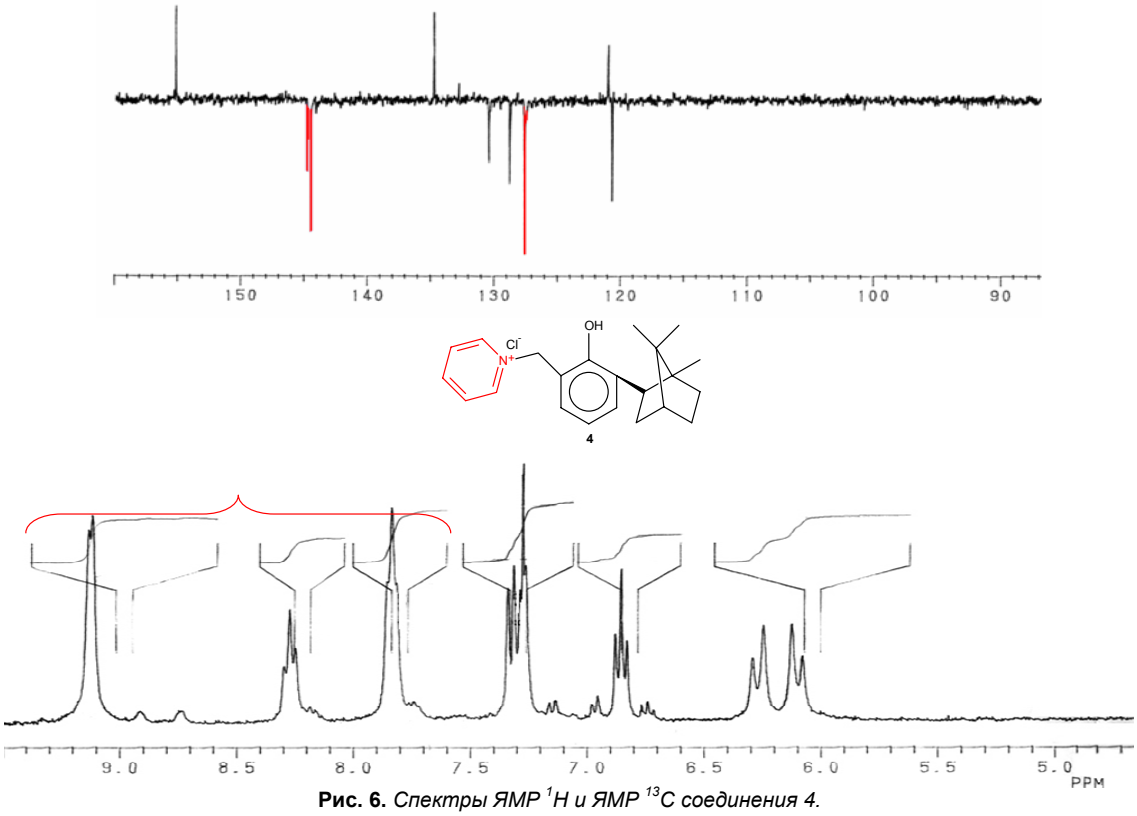


Рис. 6. *Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C соединения 4.*

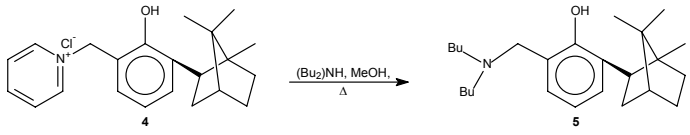


Рис. 7. *Синтез третичного амина орто-изоборнилфенола 5.*

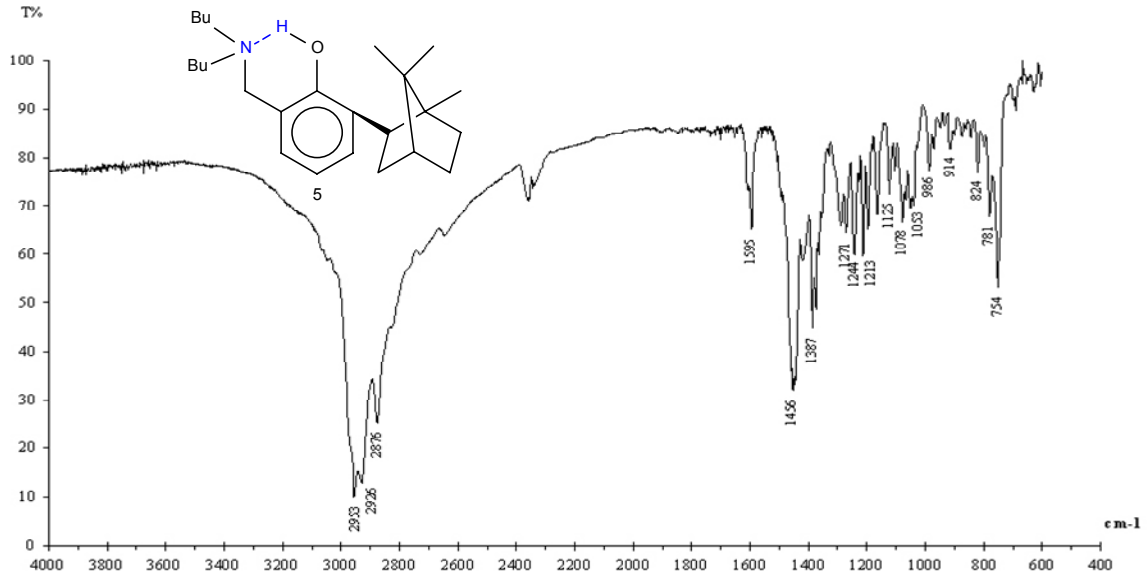


Рис. 8. *ИК спектр аминотерпенофенола 5.*

В ИК спектре амина 5 отсутствует полоса колебаний свободной гидроксильной группы, что объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи [7] через азот и протон фенольного гидроксила (рис. 8).

В спектре ЯМР ^{1}H (рис. 9) протон фенольной гидроксильной группы наблюдается в виде уширенного синглета и сильно смещен в слабое поле. Также появляется сигнал метиленовой группы. В ЯМР ^{13}C (рис. 10) в области ароматических атомов углерода присутствуют сигналы атомов углерода, связанных с ОН-группой, терпеновым фрагментом и азотом.

Аминометилирование ароматических соединений с подвижным атомом водорода (реакция Манниха) имеет большое значение для синтеза и модификации природных веществ и фармакологических препаратов. И, кроме того, она обеспечивает удобный подход ко многим синтетическим строительным блокам, так как аминогруппа может быть легко переведена в другие функциональные группы [8].

Была проведена реакция Манниха с рядом вторичных аминов [9] (диэтиламином, дибутиламином и морфолином) и были получены третичные амины *орто*-изоборнилфенола 5-7. Реакция идет региоселективно в *орто*-положение относительно фенольного гидроксила и с хорошими выходами (более 90%). В случае проведения реакции с 6-метил-2-изоборнилфенолом, получен *пара*-замещенный амин 8 с выходом около 30% (рис. 11).

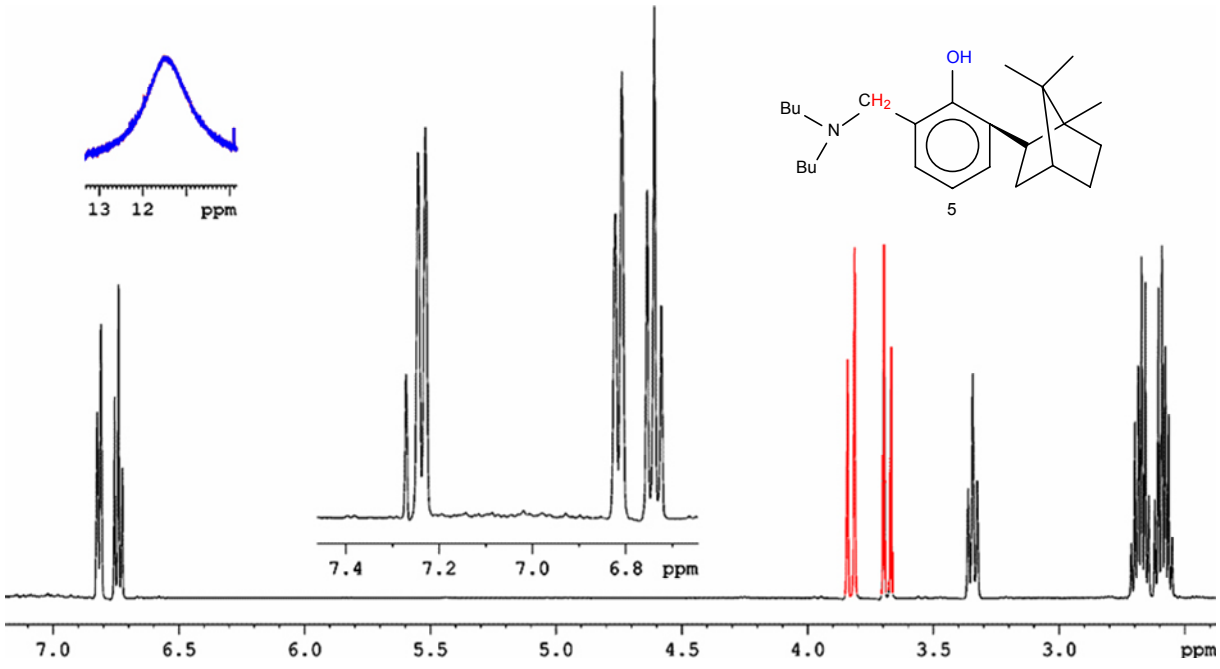


Рис. 9. *Спектр ЯМР ^{1}H аминотерпенофенола 5.*

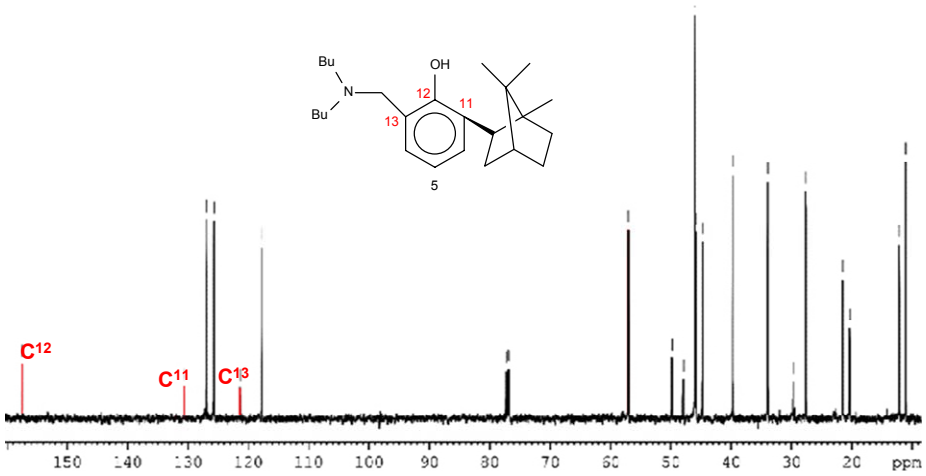


Рис. 10. *Спектр ЯМР ^{13}C аминотерпенофенола 5.*

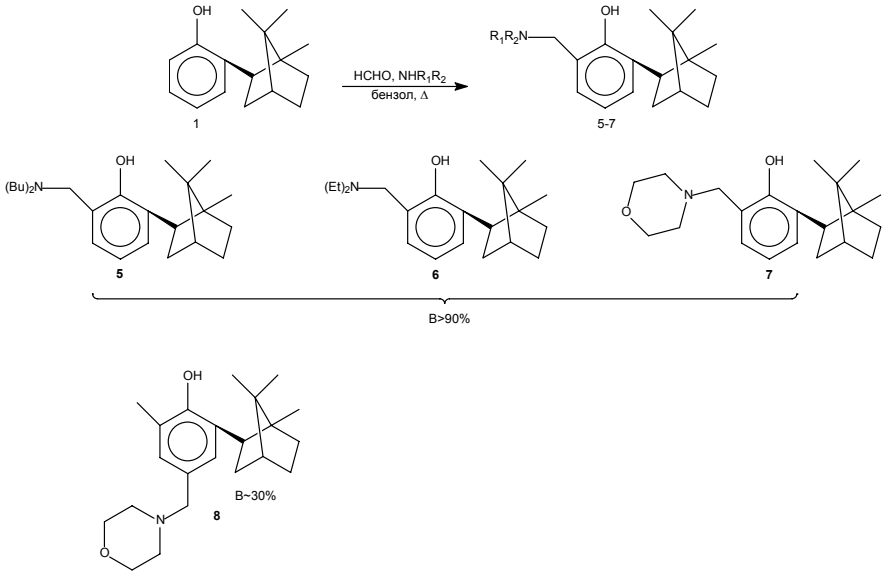


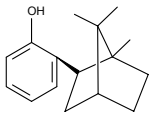
Рис. 11. *Аминометилирование терпенофенолов по реакции Манниха.*

Структуры синтезированных аминов 5-8 подтверждены данными ИК и ЯМР спектроскопии. Спектры соединения 5, полученного разными путями – по реакции Манниха и через соль пиридиния 4, совпадают.

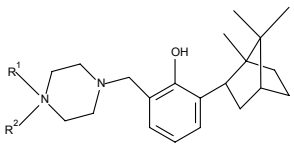
Если рассматривать пути синтезов, то при целенаправленном получении аминотерпенофенолов реакция Манниха является, несомненно, более удобной (одна стадия против трех) и протекает с большими выходами (более 90% против 26%).

Синтезированные нами соединения были подвергнуты скринингу на биологическую активность по компьютерной программе, разработанной в Институте биомедицинской химии им. Ореховича. Программа показала, что аминотерпенофенолы потенциально могут проявить себя как антиоксиданты и как вещества с противовирусным и противовоспалительным действием.

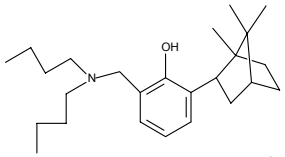
Антиоксиданты



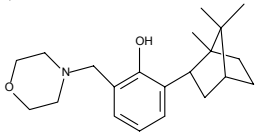
Кардиососудистые и дыхательные аналептики



Противовоспалительное и противовирусное действие



Антиаритмическое средство



Литература

1. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
2. *Шадыро О.И., и др.* // Химико-фармацевтический журнал, 2002, 36, 8, 17.
3. *Чукичева И.Ю., и др.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 9.
4. *Белянин М.Л., Филимонов В.Д., Краснов Е.А.* // ЖПХ, 2001. Т. 74. С. 100.
5. *Потапов В.М.* Стереохимия. М.: Химия, 1988. 464 с.
6. *Casiraghi G., et al.* // Synthesis. 1981. № 2. P.144.
7. *Guo Y-M., Du M., Bu X-H* // J. Mol. Struct. 2003. V. 646. P. 195.
8. *Tramontini M.* // Synthesis. 1973. № 12. P. 703.
9. *Chi K-W., et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20. P. 973.

СИНТЕЗ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБУ

Е.И.Истомина, Б.Н.Дудкин

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

В настоящее время экспериментальная минералогия силикатов является хорошо оформившимся научным направлением. Синтез различных силикатов магния, аналогов природных минералов методом гидротермальной обработки исходных препаратов, как правило, приводит к положительному результату. Недостатком такого метода являются высокая технологическая опасность процесса и длительность синтеза.

Развитие золь-гель способа синтеза различных соединений, в частности оксидов сложного состава, позволяет надеяться, что подобный подход к синтезу аналогов природных минералов может дать положительный результат.

В основу работы положен метод *in situ* синтеза сложной системы по золь-гель способу. Интерес к синтезу искусственных минеральных объектов обусловлен некоторыми свойствами таких систем, благодаря чему они находят применение в различных областях промышленности, например, нефтедобывающей, электронной, машиностроительной, а также могут быть использованы для решения задач, связанных с экологическими проблемами.

Цель данной работы – разработать методику синтеза слоистого силиката магния, аналога природного гекторита, используя золи сложного состава, и изучить свойства полученных образцов.

Гекторит входит в группу смектитов и является триоктаэдрическим, Al- – Mg-монтмориллонитом. Это уникальный и редкий минерал, не содержащий в своем составе алюминия, но в то же время для него возможны замещения октаэдрических атомов Mg на атомы Li, что приводит к формуле $(Si_8)^{IV}(Mg_{5,33}Li_{0,67})^{VI}O_{20}(OH)_4$. Гекторит имеет трехслойный пакет, состоящий из двумерно-бесконечных слоев, образованных комбинацией двух тетраэдрических кремнеоксидных сеток и расположенной между ними октаэдрической сетки, содержащей в основном атомы магния, по закону 2:1, такая структура обладает свойством набухания. Трехсеточные слои связаны гидратированными катионами и водой [1 – 4].

В структуре слои почти всегда по-разному развернуты относительно друг друга, упорядоченное наложение слоев отсутствует – турбостратическая структура (рис. 1). Степень турбостратичности может меняться в довольно широких пределах и зависит от кристаллохимических особенностей, степени гидратации и сольватации, а также от состава межслоевых промежутков. На

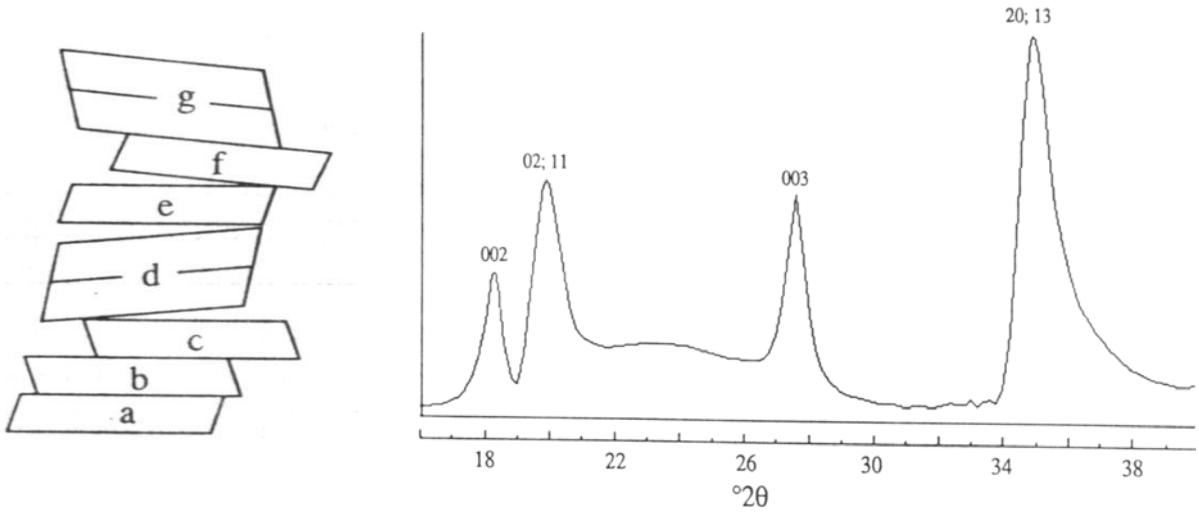


Рис. 1. *Схематическая модель и рентгенограмма турбостатической структуры с дефектами.*

рентгенограмме можно оценить степень турбостратичности, наблюдая асимметрию пиков [4, 5].

Сложная организация структуры гекторита указывает на трудности синтеза подобных структур. Однако с развитием нанотехнологий интерес к подобным структурам значительно возрос.

Одна из первых наших попыток синтезировать подобную структуру опиралась на работы авторов Барера и Дженеса [6], которые проводили синтез водонабухающих фторогекторитов из 3-х, 4-х компонентных систем, содержащих SiO_2, MgO, LiF, NaF, при t = 1400°C. Мы попробовали провести синтез при более низких температурах (900…1000°C), используя на первой стадии получения золь-гель технологию.

На первой стадии получали золи сложного состава, проводя гидролиз тетроэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовых растворах в присутствии солей щелочных металлов. Температура синтеза составляла 70°C, процесс протекал в условиях непрерывного перемешивания, в колбе с обратным холодильником. Золи в процессе обработки самопроизвольно переходили в гель, и далее подвергались сушке на водяной бане до состояния ксерогеля. По изложенной выше методике были синтезированы два образца, отвечающих формульной единице $Na_2Mg_4Li_2Si_8O_{20}F_4$ и молярному отношениею компонентов:

1. $8SiO_2$: 4MgO: 2NaCl: 2LiCl;
2. $8SiO_2$: 4MgO: 2NaCl: 2LiCl: $8NH_4F$.

По результатам термогравиметрического анализа был разработан температурный режим синтеза силиката, который проводился ступенчато. Время прокаливания при определенных температурах – 6 часов.

На каждой температурной ступени определяли потерю по массе и проводили рентгенофазовый анализ (схема 1, рис. 2, 3). Установлено, что ксерогель, не содержащий фторид аммония, содержит большее количество воды.

На участке температур от 70…320°C пики рентгенограмм образцов соответствуют кристаллическим решеткам солей металлов. При 800°C рентгенограммы образцов претерпевают некоторые изменения, что можно рассматривать как переходное состояние, которое сохраняется до температуры 1000°C, дальнейший подъем температуры до 1200°C приводит к получению рентгеноаморфной фазы. Присутствие щелочных металлов приводит к плавлению образцов выше 1200°C.

Прокаливание образцов при температурах 800…1000°C приводит к формированию кристаллических фаз, что указывает на влияние размеров частиц на реакционную способность. Установлено, что фторид аммония повышает температуру формирования фазы на 100…200 градусов. В порошках, полученных длительным механическим помолом смеси исходных веществ, при указанных температурах, формирование аналогичной кристаллической фазы не наблюдалось.

Полученные в процессе синтеза золь-гель способом образцы силиката магния, прокаленные при t = 1000°C в течении 6 часов, обладают упорядоченной кристаллической структурой, натриевых силикатов магния, далеких от слоистого гекторита и турбостратической структуры.

Вторая попытка синтеза силиката с турбостратической структурой проводилась с учетом работ [7 – 10]. Прежде всего была изменена схема синтеза (схема 2).

Схема 1

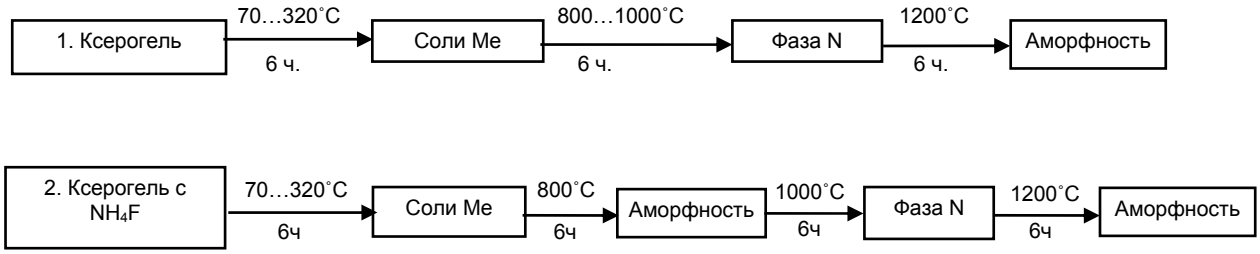
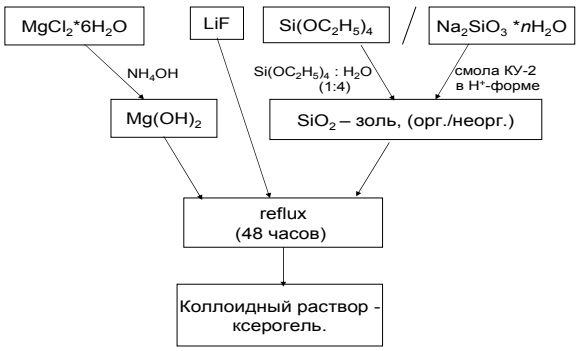


Схема 2

Схема синтеза образцов гекторита состава $Ex_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_8O_{20}(OH)_4]$



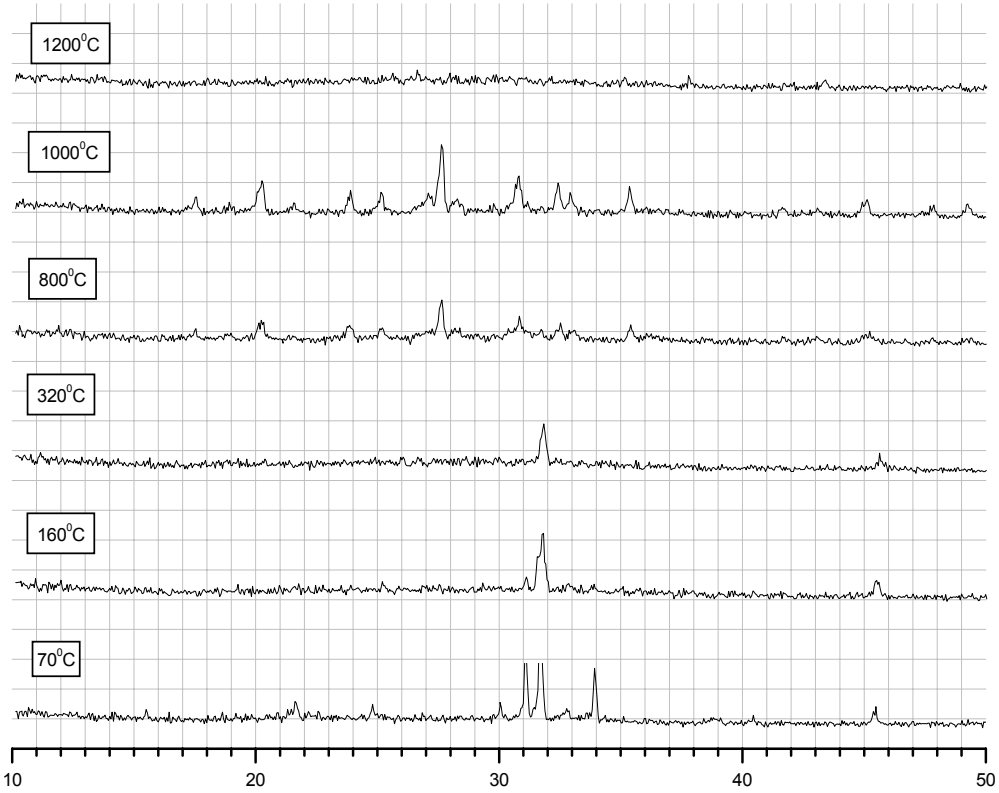


Рис. 2. *Рентгенограммы образца ксерогеля состава 1.*

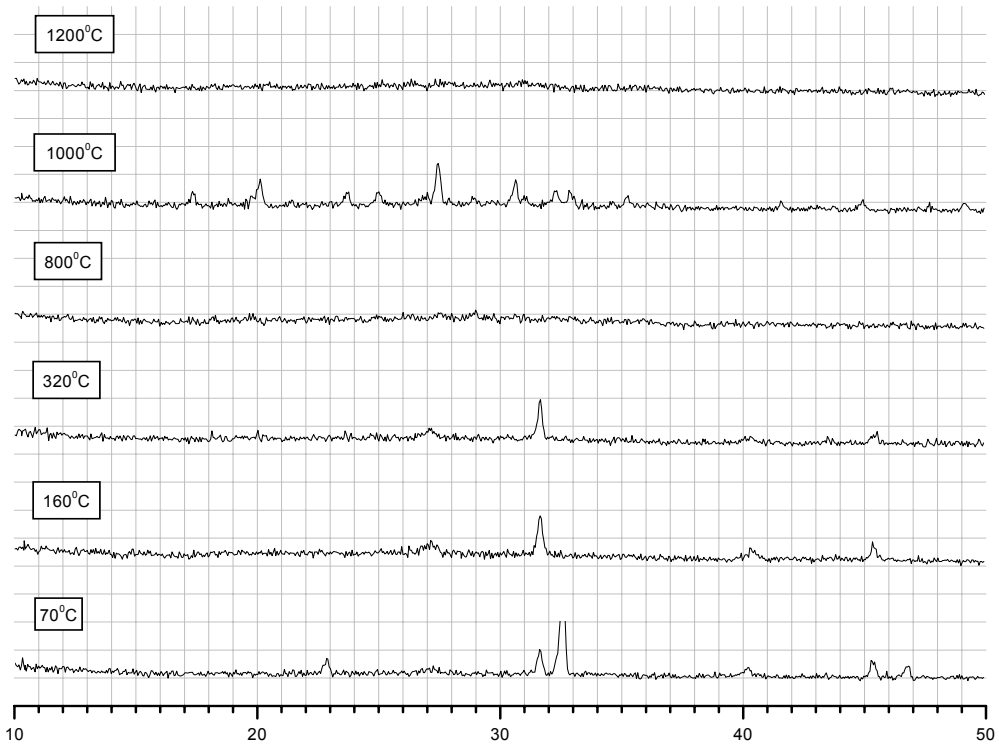


Рис. 3. *Рентгенограммы образца ксерогеля состава 2.*

В качестве исходных материалов для синтеза использовали высокореакционные вещества: золи оксида кремния, полученные гидролизом ТЭОС и метасиликата натрия, свежеприготовленный гидрооксид магния, растворы фторида лития и органического компонента – акриламида (АА). Наиболее простым и доступным широкому кругу экспериментаторов является низкотемпературный синтез, протекающий при нормальном давлении и температуре ниже 100°С, но в этом случае длительность эксперимента может достигать нескольких лет и не всегда приводит к образованию достаточно крупных, поддающихся рентгеновскому дифракционному анализу кристаллитов.

По соответствующей схеме был проведен синтез трех образцов «гекторитов», где в качестве исходных материалов были взяты прекурсоры органической и неорганической природы. Было подобрано мольное соотношение компонентов [10]. При постоянном перемешивании и нагревании проводили непрерывный синтез в течение 48 часов.

Продукты синтеза представляли собой золи сложного состава – в случае использования метасиликата натрия, и тонкую суспензию – в случае ТЭОС. Размер частиц золя оценивали методом турбидиметрии, по результатам измерений они составляли 100…150 нм. Золи в процессе сушки переходили в состояние ксерогеля.

Диспергирование ксерогеля в водной фазе приводит на первой стадии к его набуханию с образованием геля, а при избытке воды – золя. Полученные суспензии подобными свойствами не обладали, вероятной причиной различия систем является отсутствие натрия в дисперсиях, полученных гидролизом ТЭОС, что нельзя утверждать в отношении золей, полученных методом ионного обмена из водных растворов метасиликата натрия.

Анализ реологических характеристик золей состава $Na_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_8O_{20}(OH)_4]$, которые по результатам исследований обладают свойствами неоднократной обратимости, показал, что содержащие в своем составе олигомеры полиакриламида золи, несмотря на достаточно большой размер частиц дисперсной фазы, обладают меньшей вязкостью (табл. 1).

Снижение вязкости золя доказывает увеличение гидрофильности поверхности частиц, вследствие присутствия полиакриламида в составе твердой фазы. В изученном интервале температур вязкость изменяется незначительно.

Важной характеристикой гелей, образующихся в процессе концентрирования золя, является их тиксотропность. Изучение тиксотропных свойств гелей, отвечающих различным составам, показало, что присутствие полиакриламида повышает вязкость геля за счет желатинизации олигомеров полиакриламида, однако этот эффект никак не сказывается на тиксотропность геля (табл. 2).

Вязкость гелей измеряли в начальный момент времени (η_1) при полной структурилизации, и через 30 минут после разрушения (η_2). В идеальном варианте, при полном восстановлении структурных характеристик гелей, число тиксотропности χ^* равно единице. В нашем случае числа тиксотропности близки к единице. При большем интервале времени, порядка 24 часов, происходит полное восстановление структурных характеристик гелей.

Выводы:

1. Подобраны условия синтеза слоистого силиката магния, аналога природного гекторита:

а) непрерывно, продолжительностью – не менее 48 часов;

б) РТ-условия: P = 1 атм, T = 100°C;

в) в качестве прекурсоров необходимо использовать ультрадисперсные, высокореакционные компоненты в мольном соотношении –

2%-ный золь-SiO_2(неорг.) : $Mg(OH)_2$: LiF

1,52 : 1,00 : 0,20.

2. Исследованы реология и обратимое гелеобразование полученных образцов.

Таблица 1. Реологические характеристики золей.

Состав золя	Динамическая вязкость золей, η, мПа·с
$Na_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_8O_{20}(OH)_4]$	7,3±0,3
$Na_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_8O_{20}(OH)_4]$ + АА	3,9±0,2

Таблица 2. Тиксотропность гелей.

Состав геля	η_1, мПа·с	η_2, мПа·с	χ^*
$Na_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_{8.11}O_{20}(OH)_4]$	175,8	144,2	0,82
$Na_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.34}Si_{8.11}O_{20}(OH)_4]$+АА	213,9	176,7	0,83

*- число тиксотропности

Литература

1. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наука думка, 1988. 248 с.
2. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. М.: Мир, 1965. 600 с.
3. *Брэгг У., Кларинбулл Г.* Кристаллические структуры минералов. М: Мир, 1967. 390 с.
4. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты.) / Под ред. В.А. Франка-Каменского. Л.: Недра, 1983. 360 с.
5. *Reynolds R.C., Jr.* // Mineral. Soc. Am. Rev. in mineralogy. Modern powder diffraction, 1989. V. 20. P. 144–181.
6. *Barrer R.M., Jones D.L.* // J.Chem.Soc. 1969. V. 9. P. 1531–1537.
7. *Carrado Kathlen A., Xu Langqiu* // Chem. Mater. 1998. V. 10 (5). P. 1440–1445.
8. *Carrado Kathlen A., et al.* // Inorganic chemestry. 1991. V. 30 (4). P. 794–799.
9. *Carrado Kathlen A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31(7). P. 1654–1659.
10. *Barrer R.M., Dicks L.W.R.* // J.Chem.Soc. (A). 1967. P. 1523–1529.

УСЛОВИЯ КОНКУРСА ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН

Конкурс на лучшие фундаментальные и прикладные работы, выполненные в Институте, проводится на общем собрании Института по окончании отчетного года.

Конкурс проводится по трем номинациям: органическая химия, неорганическая химия, прикладные исследования.

На конкурс подаются работы в виде тезисов, подписанные авторами, рассмотренные на заседаниях (семинарах) лабораторий с визой заведующего лабораторией и указанием номинации. К работам прикладного характера желательно приложить акты, справки и др. Тезисы докладов подаются ученому секретарю Института не позднее, чем за 5 дней до конкурса.

К участию в конкурсе допускаются ранее не заявленные работы.

От каждой лаборатории на конкурс выдвигаются не более двух работ. В конкурсе могут участвовать объединенные работы нескольких лабораторий в виде одного обобщающего доклада. От лаборатории допускается одна внеконкурсная работа.

Докладчиком может быть любой из авторов работы. Один автор может участвовать не более, чем в двух работах. Регламент докладов – не более 20 минут.

Для оценки работ Ученым советом Института выбирается конкурсная комиссия, которая по окончании конкурса подводит итоги и представляет свое решение на утверждение Ученому совету. Подведение итогов конкурса проводится в обязательном присутствии всех членов конкурсной комиссии. В число членов комиссии могут входить ведущие специалисты из других научных и учебных учреждений.

Окончательное решение по итогам конкурса (присуждение мест и премий) принимается Ученым советом Института путем открытого голосования. При расхождении мнений проводится совместное заседание Ученого совета и конкурсной комиссии.

УСЛОВИЯ КОНКУРСА ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН

Конкурс производится ежегодно и приурочен к профессиональному празднику «День химика».

В конкурсе участвуют молодые ученые и аспиранты в возрасте до 33 лет включительно.

В конкурсе участвуют научно-исследовательские работы, выполненные самостоятельно или работы-проекты.

На конкурс подаются работы в виде тезисов, подписанные автором, рассмотренные на заседаниях или семинарах лаборатории, с визой зав. лабораторий.

Для оценки работ Ученым советом Института выбирается конкурсная комиссия, которая по окончании конкурса подводит итоги и представляет свое решение на утверждение Ученому совету. Подведение итогов конкурса проводится в обязательном присутствии всех членов конкурсной комиссии. В комиссию могут быть приглашены специалисты из других научных и учебных заведений.

Окончательное решение по итогам конкурса (присуждение мест и премии) принимается Ученым советом Института путем открытого голосования. При расхождении мнений проводится совместное заседание Ученого совета и конкурсной комиссии.

События

В июне 2004 года Сыктывкар в пятый раз принимал участников Всероссийской конференции по проблемам керамического и композиционного материаловедения. Результаты исследований оксидных и бескислородных керамических материалов, композиционных материалов с керамическими и полимерными матрицами, гибридных органо-неорганических материалов, ультрадисперсных систем представляли и авторитетные ученые, и только начинающие научную карьеру аспиранты. Впервые в рамках конференции была организована работа Школы молодых ученых «Новые композиционные материалы».

В работе научных сессий приняли участие представители академической, вузовской и отраслевой науки из различных регионов России, а также Украины, Беларуси, Кыргызстана, Германии; со специальным визитом посетил конференцию секретарь отдела по науке и технике Посольства Китайской Народной Республики в Российской Федерации.

Основным организатором конференции традиционно выступал Институт химии Коми научного центра УрО РАН. В этом году бремя проведения конференции Институт химии разделил с Сыктывкарским государственным университетом, благодаря чему очень удачно были решены многие «бытовые» вопросы. Комфорт аудиторий главного корпуса СыктГУ, где проходили пленарные и секционные заседания, как нельзя лучше способствовал продуктивному общению. Многие участники конференции были размещены в недорогих, но достаточно уютных номерах профилактория СыктГУ. Очень полезным оказалось подключение студентов университета к волонтерской работе.

Конференция проводилась при участии Российского химического общества им. Д.И.Менделеева, а также финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ОАО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» и NETZSCH-Gerätebau GmbH.

Участники V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004»

Конференцию открывают председатель оргкомитета чл.-корр. РАН А.В.Кучин и ректор СыктГУ В.Н.Задорожный

Научная программа Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004» включала обсуждение актуальных проблем в области исследования керамических материалов, наноструктурных и гибридных органо-неорганических материалов. Участниками конференции было представлено 40 пленарных и секционных докладов.

Как всегда, большое количество работ было посвящено *физико-химическим основам технологий оксидных и бескислородных керамических материалов*. Результаты своих исследований представили В.Ф.Балакирев (Екатеринбург), Н.В.Чежина (Санкт-Петербург), С.И.Шорников (Санкт-Петербург), Ю.И.Рябков (Сыктывкар), В.В.Алисин (Москва), А.Е.Билан (Москва), В.И.Кулик (Санкт-Петербург), Ш.Ш.Шабанов (Махачкала), П.В.Истомин (Сыктывкар), Б.Я.Брач (Сыктывкар), А.М.Калинкин (Апатиты), М.К.Дамбис (Москва), А.Н.Айтимбетова (Бишкек), Н.А.Жук (Сыктывкар).

Исследованию *строения, свойств и применения композиционных материалов с керамической матрицей* были посвящены доклады В.Г.Бамбурова (Екатеринбург), П.Е.Панфилова (Екатеринбург), Ю.Н.Дятловой (Новосибирск). Н.Ф.Солодкий (Южноуральск) продемонстрировал образцы высокопористых керамических ячеистых материалов – совместные разработки ЗАО «Уральский фарфор» (Южноуральск) и Научного центра порошкового материаловедения (Пермь).

О *новых и традиционных источниках сырья для современных керамических материалов* сообщили в своих докладах Н.Ф.Солодкий (Южноуральск), И.В.Лоухина (Сыктывкар).

Важные результаты исследований *ультрадисперсных систем* представили Д.Г.Клещев (Челябинск), Б.Н.Дудкин (Сыктывкар), М.А.Рязанов (Сыктывкар), С.Г.Шуклин (Ижевск), С.А.Макаров (Сыктывкар), О.А.Ефремова (Челябинск), Г.Г.Зайнуллин (Сыктывкар).

Современные технологии получения наноматериалов были рассмотрены в докладах С.Н.Кулькова (Томск), Г.Д.Семченко (Харьков), Ю.В.Фроловой (Новосибирск), С.П.Андриеца (Северск), Л.Г.Каракчиева (Новосибирск), А.Б.Антипова (Москва), В.С.Спиридонова (Москва), В.Н.Кукина (Москва), П.С.Барбашовой (Омск), О.А.Чирковой (Омск).

Результаты исследований *композиционных материалов с полимерной матрицей* содержали доклады О.А.Севбо (Сыктывкар), Т.А.Марченко (Сыктывкар), А.Г.Белых (Сыктывкар).

Работы, посвященные изучению гибридных органо-неорганических материалов, по численности несколько уступали перечисленным выше исследованиям. Тем не менее с появлением этого нового направления связываются перспективы дальнейшего развития конференции.

Динамичность научной сессии была обеспечена удачным сочетанием самых разнообразных, и по содержанию, и по форме, выступлений. Так, с большим интересом были приняты аудиторией и фундаментальная работа А.М.Асхабова (Сыктывкар) «О связи между кватаронами и фуллеренами», и очень полезный доклад Т.И.Ветровой «Термический анализ для тестирования керамических и композиционных материалов», сопровождавшийся презентацией аналитических приборов NETZSCH-Gerätebau GmbH.

Одновременно с пленарными и секционными заседаниями проходила работа постерной сессии. Участниками конференции было представлено более 30 стендовых докладов.

Завершала научную программу конференции Школа молодых ученых «Новые композиционные материалы», в рамках которой лекции прочли В.Я.Рочев «Самоорганизующиеся наносистемы», Л.Я.Трахтенберг «Новые нанокомпозиционные металл-полимерные материалы: синтез, структура и физико-химические свойства» и С.И.Шорников «Масс-спектрометрическое исследование областей твердых растворов шпинели и муллита». К сожалению, по объективным причинам не все приглашенные лекторы смогли приехать в Сыктывкар. Тем не менее, начало положено. Школа молодых ученых, по общему мнению, может стать интересным и важным сателлитом конференции.

Обсуждение пленарных докладов, выступает д.х.н. Н.В.Чежина.

В Национальной галерее Республики Коми

Культурную программу конференции открывала увлекательная экскурсия в Музей истории просвещения Коми края. Экспонаты этого музея наглядно отражают развитие науки, культуры и образования в Коми крае от создания коми-зырянской письменности (1472 г.) до основания Сыктывкарского университета (1972 г.). В геологическом музее им.А.А.Чернова участники конференции смогли воочию оценить минерально-сырьевой потенциал европейского Северо-Востока России, познакомиться с геологическим строением нашего региона. Завершалась культурная программа посещением Национальной галереи Республики Коми. Уникальные экспозиции сыктывкарских музеев и замечательный концерт классической музыки, устроенный в купольном зале Национальной галереи, великолепно дополнили букет приятных воспоминаний о конференции «Керамика и композиционные материалы – 2004».

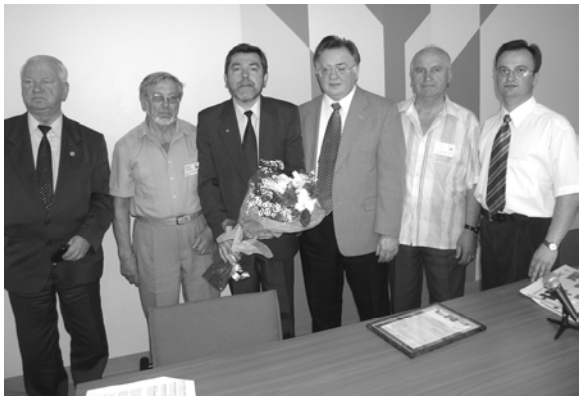
На церемонии закрытия многих ожидал приятный сюрприз. Памятные подарки и благодарности организационного комитета за активное участие и помощь в проведении конференции были вручены чл.-корр. РАН В.Н.Бамбурову (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург), чл.-корр. РАН В.Ф.Балакиреву (Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург), Г.Д.Семченко (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина), В.Я.Рочеву (Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН, Москва), Д.Г.Клещеву (Южно-Уральский государственный университет, Челябинск), Н.Ф.Солодкому (ЗАО «Уральский фарфор», Южноуральск). Памятными подарками от Главы Республики Коми по представлению оргкомитета были отмечены молодые ученые, авторы лучших докладов.

Конференция «Керамика и композиционные материалы – 2004» была подготовлена и проведена на очень высоком уровне. Подобные встречи крайне необходимы для восстановления и укрепления связей между академическими институтами, научно-производственными предприятиями и высшей школой. Очень важным элементом научных форумов является активное общение молодых ученых со старшими коллегами, поскольку преломление новых, смелых, часто неожиданных идей сквозь призму опыта, пожалуй, наиболее продуктивный метод решения самых сложных задач. Традицию проводить конференцию «Керамика и композиционные материалы» в Сыктывкаре необходимо поддерживать и развивать. Эти выводы звучали практически во всех выступлениях заключительного заседания.

Алешинские прения

Неофициальное закрытие конференции состоялось под открытым небом в м. Алешино на живописном берегу р. Вычегды. На зеленой поляне были развернуты «Алешинские прения». Ни капризы погоды, ни атаки комаров не могли омрачить прелесть загородного уик-энда с неповторимым вкусом нашего фирменного барбекю и традиционным футбольным матчем.

Вручение благодарностей за активное участие и помощь в проведении конференции



На закрытии конференции: Б.Я.Брач, В.Н.Бамбуров, А.В.Кучин, Н.Ф.Задорожный, В.Н.Балакирев, Д.В.Милохин

Из решения конференции

В настоящее время в России сохраняется тенденция к расширению работ по исследованию химического строения, стабильности свойств и эксплуатационных характеристик керамических и композиционных материалов.

На конференции обсуждались важные результаты исследований в области современного керамического и композиционного материаловедения, касающиеся как теории процессов фазообразования при получении керамики и композитов с керамической и полимерной матрицей, так и экспериментальных методов исследования структуры и свойств этих материалов. В числе наиболее актуальных направлений научных исследований признано создание материалов с анизотропным распределением структурных элементов, а также комбинированных с керамическими порошками и волокнами полимерных композиций.

В области нанотехнологий актуальными направлениями остаются разработка и создание материалов, устройств и систем, на основе которых формируются более крупные структуры, обладающие принципиально новой надмолекулярной организацией. В докладах участников конференции прозвучали теоретические аспекты изучения формирования и строения наночастиц различного состава, а также строения гибридных органо-неорганических нанокомпозитов. Большое число работ было посвящено вопросам синтеза наночастиц и изучению их в компактном состоянии. Перспективы использования наноструктурных материалов рассматривались в докладах представителей производственных предприятий.

В вопросах теоретического рассмотрения обозначенных проблем российскими учеными получены важные результаты, отвечающие мировому уровню. Однако, в связи с дефицитом исходных реактивов требуемой чистоты, труднодоступностью приборов с высокой разрешающей способностью, в области экспериментальных работ существует определенное отставание России от США, Японии, Южной Кореи, стран Европейского Союза. Выход из сложившейся ситуации возможен только при условии увеличения финансирования российской науки.

Кроме того, недофинансирование является серьезным фактором, препятствующим притоку молодых специалистов в науку. Несмотря на это, активность и интерес молодежи к научным изысканиям повышается, о чем свидетельствует статистика состоявшейся конференции – более 40% от общего числа участников пришлось на долю молодых специалистов и аспирантов.

Интеллектуальный потенциал российских ученых при адекватной государственной поддержке вполне способен обеспечить прорыв отечественной науки на передовые позиции.

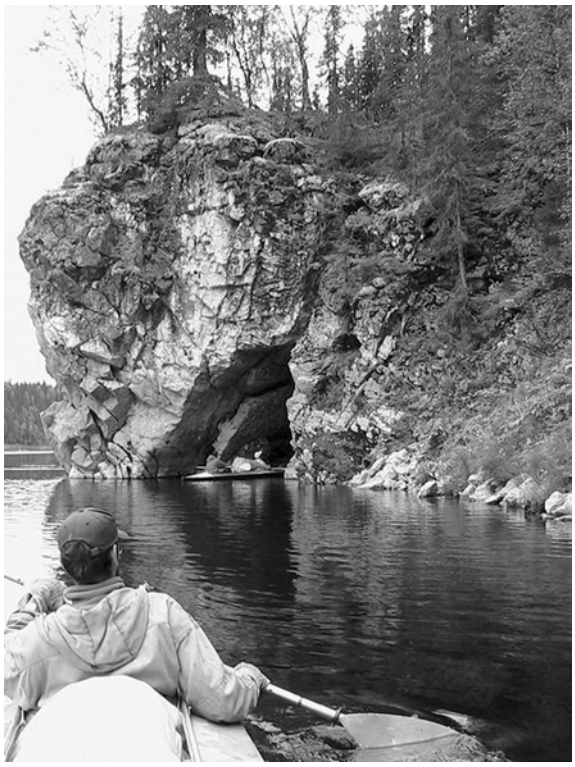
***

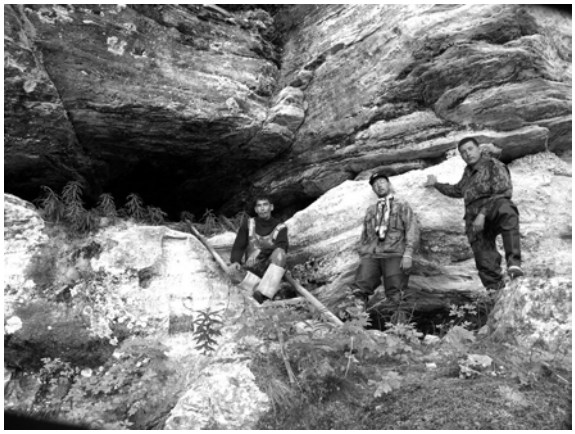
Подробную информацию о конференции читайте
на информационном веб-сайте конференции
www.keram-inform.narod.ru

Экспедиции

В 2004 – 2005 гг. проведены полевые экспедиционные работы по плановой теме «Новые материалы на основе природного сырья».

Июль 2004 г.
Состав отряда: Д.В.Кузьмин, С.А.Патов, Г.Г.Зайнуллин, С.П.Кузнецов.
Район работ: бассейн р. Вишера (Княжпогостский и Корткеросский районы РК).
Итоги экспедиции:
отобраны образцы синей глины по руслу р.Вишера.





Июль 2005 г.
Состав отряда: Д.В.Кузьмин, И.Н.Алексеев, С.П.Кузнецов, С.А.Патов.
Район работ: бассейн р.Пижма (Печорская).
Итоги экспедиции:
1) на территории бокситового рудника, расположенного в бассейнах рек Мезень, Вымь и Пижма, отобраны образцы белых бокситов из карьера, а также керны белых бокситов из кернохранилища;
2) в трех километрах от р. Павьюга отобраны образцы белой глины;
3) на р. Умба (в двух километрах выше устья), и в нижнем течении р. Пижма отобраны образцы синей глины.

Август 2005 г.
Состав отряда: А.В.Кучин, И.Н.Алексеев, С.П.Кузнецов, С.А.Патов.
Район работ: Княжпогостский район РК.
Итоги экспедиции:
1) собраны образцы сапропеля из оз.Синдорское и р.Вис;
2) отобраны образцы хвойных пород для изучения распределения терпеноидов среди растений, произрастающих на территории Республики Коми.

Людмила Павловна Карманова

19 марта 2005 г. отметила юбилей Людмила Павловна Карманова, ведущий научный сотрудник лаборатории лесохимии, кандидат химических наук.

В 1968 году Людмила Павловна окончила Ивановский химико-технологический институт, а в 1975 году – там же аспирантуру. В июле 1975 года Л.П.Карманова приняла предложение работать в Отделе химии Коми филиала АН СССР.

Людмила Павловна Карманова – высококвалифицированный специалист в области органической химии природных соединений, ее исследования вносят существенный вклад в разработку научных основ новых технологий и рационального использования природного сырья Республики Коми. Проведенное Л.П.Кармановой фундаментальное изучение тяжелых и вязких нефтей Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции позволило впервые установить структурно-групповой состав сульфидов, тиофенов, насыщенных и ароматических углеводородов, показать генетическое сродство и закономерности концентрационного распределения типов структур по фракциям нефтей различной природы. Полученные данные легли в основу создания механизмов эффективного использования свойств нефти в процессе ее добычи, транспорта и переработки.

В области лесохимии Л.П.Кармановой исследованы процессы десульфатизации, получены чистый сульфатный скипидар (аналог живичного), биологически активные вещества профилактического значения для населения, работающего в условиях Крайнего Севера.

Проведенные Л.П.Кармановой фундаментальные исследования состава, структуры и свойств природных органических соединений позволили создать научные основы переработки растительного сырья и его компонентов. Заслуживают внимания результаты выделения и исследования ею структурно-группового состава низкомолекулярных соединений фитомассы хвойных пород и лекарственных растений. Л.П.Кармановой впервые разработаны и запатентованы основы эмульсионной экстракции с использованием водных систем, что позволило получить серию биопрепаратов, повышающих иммунитет организма и поставляющих комплекс витаминов из хвои. Разработаны способы выделения и модификации производных хлорофилла, что является основой для создания фотосенсибилизаторов нового поколения (терапия рака и гепатита). Установлены закономерности экстракции водными растворами основания из древесной зелени *Abies* для создания технологии получения стимуляторов роста и фунгицидов, на основании анализа полученных закономерностей выявлены факторы, способствующие интенсифицировать процесс экстракции. Получены препараты, которые проявляют ростстимулирующую, фунгицидную, инсектицидную и бактерицидную активности. Испытания показали их высокую эффективность в защите растений от стрессов и болезней и в увеличении (на 20…40%) урожайности овощных и злаковых культур. Биопрепарат «Вэр'ва» из древесной зелени пихты получил диплом на Неделе высоких технологий в Санкт-Петербурге, Золотую медаль на IV Московском Международном салоне инноваций и инвестиций и диплом участника Республиканского конкурса «Инновация-2004».

Л.П.Кармановой опубликовано около 150 научных работ, из них 10 патентов. Она регулярно принимает участие на всероссийских и международных совещаниях, конференциях и симпозиумах.

Людмила Павловна успешно совмещает научно-исследовательскую работу с преподавательской деятельностью в Сыктывкарском лесном институте. За восемь лет работы под ее непосредственным руководством выполнено более 10 дипломных работ, защищены пять кандидатских диссертаций.

Заслуги Л.П.Кармановой отмечались в 1994 году – Почетной грамотой Президиума Верховного Совета Республики Коми, в 1999 году – Почетной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников Российской академии наук, в 2005 году ей присвоено Почетное звание «Заслуженный работник Республики Коми».

Лариса Леонидовна Фролова

14 мая 2005 г. отметила юбилей Лариса Леонидовна Фролова, научный сотрудник лаборатории лесохимии, кандидат химических наук.

В Отдел химии Коми филиала АН СССР Л.Л.Фролова была направлена в 1977 году после окончания Сыктывкарского государственного университета. До 1981 года Лариса Леонидовна работала в должности старшего лаборанта по теме «Исследование неуглеводородных компонентов бензиновых и дизельных дистилляторов нефтей Коми АССР». По результатам исследований ею в соавторстве опубликовано семь работ в центральной и региональной печати, получено авторское свидетельство на способ выделения алкилтиаинданов из нефтяных дистиллятов.

В 1981 – 1986 гг. Фролова Л.Л. прошла обучение с отрывом от производства в целевой аспирантуре Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева АН СССР в Москве. Успешно освоила технику эксперимента процесса гидрокрекинга тяжелой нефти, получила новые данные по углублению ее переработки. После аспирантуры в 1986 г. продолжила работу в Отделе химии Коми филиала АН СССР, занимаясь изучением сверхпарафинистой нефти с целью создания физико-химических основ переработки и транспорта высоковязких нефтей в условиях низких температур.

В настоящее время Лариса Леонидовна Фролова является научным сотрудником лаборатории лесохимии Института химии Коми научного центра УрО РАН. Ее исследования посвящены решению актуальных задач синтеза производных низкомолекулярных компонентов из растительного сырья и связаны с получением новых биологически активных соединений на основе терпеноидов, а также изучением их физиологических свойств. В рамках этой тематики Лариса Леонидовна занимается проблемой синтеза энантиомерно чистых полифункциональных производных монотерпеноидов, которые широко используются в асимметрическом синтезе (хиральные восстанавливающие реагенты и катализаторы). С ее участием выполняются оригинальные разработки, основанные на использовании веществ природного происхождения с уже имеющейся биологической активностью, которая может быть увеличена за счет химической модификации структуры и функциональных групп.

Среди наиболее важных разработок Л.Л.Фроловой следует отметить простой и удобный способ получения цис-вербенола – основного компонента феромонов жуков-короедов. По разработанному способу в Институте органической химии РАН (Москва) получена большая партия этого соединения, которая была успешно испытана в средней полосе России в 2001 году.

Лариса Леонидовна участвует в выполнении международного проекта INTAS «Новые подходы к каталитическому асимметрическому присоединению к ненасыщенным связям, используя хиральные Н-доноры и хиральные катализаторы переходных металлов». По результатам исследований Л.Л.Фроловой опубликовано более 30 научных статей, представлены доклады на российских и международных совещаниях и конференциях.

Являясь признанным специалистом в области органической химии, Лариса Леонидовна регулярно рецензирует дипломные и диссертационные работы, осуществляет руководство дипломными проектами студентов-химиков.

Пользуясь заслуженным авторитетом, Лариса Леонидовна много лет является председателем профсоюзного комитета института. В 2003 году ее научная и общественная деятельность была отмечена Почетной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников Российской академии наук, а в 2005 г. – Почетной грамотой Уральского отделения РАН.

Юрий Сергеевич Матвеев

12 ноября 2005 г. отметил юбилей Юрий Сергеевич Матвеев, старший научный сотрудник лаборатории лесохимии, кандидат химических наук.

В 1978 году Ю.С.Матвеев окончил Московский государственный университет по специальности «химия», а в 1983 году – там же очную аспирантуру. В 1986 году защитил кандидатскую диссертацию. В 1992 году принял приглашение работать в Отделе химии Коми научного центра УрО РАН.

Юрий Сергеевич заслуженно пользуется репутацией высокоэрудированного специалиста, хорошего экспериментатора. Область его научных интересов – металлоорганические и комплексные соединения поливалентных металлов (алюминия, титана, циркония). К числу наиболее удачных работ следует отнести синтез алкоголятов алюминия и титана с использованием терпеновых спиртов (ментола и борнеолов). Алкоголяты титана и алюминия с оптически активными спиртами имеют большое практическое значение для препаративной органической химии в качестве катализаторов. Ю.С.Матвеев активно участвует в выполнении научно-исследовательских проектов, в том числе международного проекта INTAS «Новые подходы к каталитическому асимметрическому присоединению к ненасыщенным связям, используя хиральные Н-доноры и хиральные катализаторы переходных металлов» (2000 – 2001 гг.), программы Российского фонда фундаментальных исследований «Синтез новых оптически активных полифункциональных терпеноидов».

Ю.С.Матвеев – автор более 50 научных работ, многие опубликованы в рецензируемых журналах. Разработанный им способ получения алюминиевых производных салициловой и ацетилсалициловой кислот защищен патентом РФ.

С большим энтузиазмом Юрий Сергеевич делится своими знаниями и практическим опытом со студентами – преподает в Сыктывкарском лесном институте курс «Технологии пиролитических производств», рецензирует дипломные и другие научные работы, является руководителем дипломных проектов. В последие годы Юрий Сергеевич занимается со школьниками по программе Малой академии.

В 2005 году работа Юрия Сергеевича Матвеева была отмечена Почетной грамотой Уральского отделения РАН.

17:30

ДЕНЬ АСПИРАНТА – 2004

Команда веселых и находчивых химиков *против* **Команды веселых и находчивых биологов**
Место поединка : актовый зал Института биологии Коми НЦ УрО РАН

НОВЫЙ ГОД - 2005

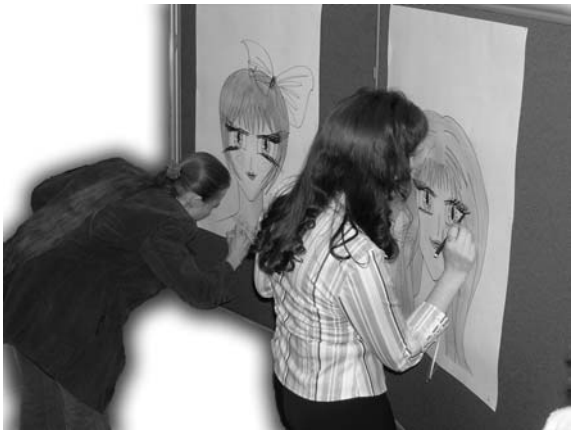
ДЕНЬ ЗАЩИТНИКА ОТЕЧЕСТВА – 2005

М. Торлопов, П. Кривошапкин, С. Патов и А. Надуткин демонстрируют возможности современного защитника Отечества: выполняя упражнения общефизической подготовки в специальном обмундировании – антирадарных головных уборах, бойцы знакомятся с политической ситуацией в мире.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖЕНСКИЙ ДЕНЬ – 2005

Мастер-класс макияжа от Лены Истоминой и Светы Смолевой.

▼



◄ *Результаты генетических экспериментов Светы Смолевой, Иры Логиновой и Светы Субботиной убедительно демонстрируют, что эволюция воздушных шаров способна привести к возникновению новой расы гуманоидов.*

Шедевры кулинарии от Оли Броваровой и Любы Безуглой: гениально вкусно и невероятно просто.

▼

ДЕНЬ ХИМИКА – 2005

Июнь. Алешино.

Многолетняя традиция института – отмечать День химика на природе – бережно хранится и передается от поколения поколению. В последние годы, в результате компромисса с капризной погодой, этот замечательный праздник отмечается нами не в конце мая, а по «старому стилю» – на две недели позже календарной даты.

Свежий воздух, зеленая поляна, река...

Только химик, вырвавшийся из девятимесячного плена лабораторий, может по достоинству оценить прелесть таких простых вещей, как футбол, купание в прохладной Вычегде, а также изумительный вкус приготовленных на костре куриных ножек «барбекю».

НАСТОЛЬНЫЙ ТЕННИС

Теннисные баталии давно уже стали еще одной из самых нерушимых традиций Института химии. Ежегодно, в канун новогодних праздников, сотрудники института, вооружившись ракетками, в свободное от работы время бьются за почетное право весь следующий год носить титул Лучшего Теннисиста. И это звание отнюдь не пустой звук, поскольку высокий уровень игры наши мастера неоднократно доказывали на турнирах более высокого ранга. На чемпионатах Коми научного центра команда Института химии неизменно претендует на самые высокие места.

В 2004 году турнир проходил по круговой системе. Людмила Юрьевна Назарова не оставила соперникам шансов. Для усиления интриги соревнований в 2005 году Л.Ю.Назарова добровольно перешла из категории участников в категорию судей, открыв вакансию первого места. Необычность десятого (юбилейного) турнира была подчеркнута новой формулой его проведения. Швейцарская «двухминусная» система с розыгрышем всех мест заставила участников ответственно подходить к каждому матчу.

РЕЗУЛЬТАТЫ НОВОГОДНИХ ТУРНИРОВ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО НАСТОЛЬНОМУ ТЕННИСУ

Декабрь 2004 г.

1. Л.Ю.Назарова *(лаб. керамического материаловедения)*
2. П.В.Истомин *(лаб. керамического материаловедения)*
3. И.П.Пальшин *(лаб. сероорганических соединений)*
4. В.Э.Грасс *(лаб. керамического материаловедения)*
5. И.Г.Кузнецов *(лаб. керамического материаловедения)*
6. Е.И.Истомина *(лаб. колл.-хим. материаловедения)*
7. Д.М.Судариков *(лаб. сероорганических соединений)*
8. С.П.Кузнецов *(лаб. физ.-хим. методов исследований)*
9. П.В.Кривошапкин *(лаб. колл.-хим. материаловедения)*
10. А.В.Надуткин *(лаб. керамического материаловедения)*
11. Л.С.Кочева *(лаб. физикохимии лигнина)*

Главный судья: П.В.Истомин

Декабрь 2005 г.

1. П.В.Истомин *(лаб. керамического материаловедения)*
2. И.П.Пальшин *(лаб. сероорганических соединений)*
3. А.П.Карманов *(лаб. физикохимии лигнина)*
4. С.П.Кузнецов *(лаб. физ.-хим. методов исследований)*
5. Г.Н.Попова *(лаб. сероорганических соединений)*
6. В.Э.Грасс *(лаб. керамического материаловедения)*
7. О.Н.Шевченко *(лаб. керамического материаловедения)*
8. А.В.Надуткин *(лаб. керамического материаловедения)*
9. И.Г.Кузнецов *(лаб. керамического материаловедения)*
10. П.В.Кривошапкин *(лаб. колл.-хим. материаловедения)*
11. Е.Г.Шахматов *(лаб. химии древесины)*
12. М.В.Миронов *(лаб. физикохимии лигнина)*
13. Д.М.Судариков *(лаб. сероорганических соединений)*
14. В.А.Белый *(лаб. физикохимии лигнина)*
15. Л.С.Кочева *(лаб. физикохимии лигнина)*

Главный судья: Л.Ю.Назарова

Иван Павлович Пальшин
всегда настроен только на победу.

КОНТАКТЫ

✉ 167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел. (8212) 43 66 77, факс (8212) 43 66 77
info@chemi.komisc.ru
http://www.chemi.komisc.ru

Директор Института химии Коми НЦ УрО РАН, заведующий лабораторией лесохимии
Александр Васильевич КУЧИН
член-корр. РАН, доктор химических наук
(8212) 43 66 77
kutchin-av@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по общим вопросам
Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ
(8212) 24 79 18
romanteev-vn@bk.ru

Ученый секретарь
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук
(8212) 43 88 01
klochkova-iv@chemi.komisc.ru

Главный бухгалтер
Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА
(8212) 43 96 47
lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Начальник отдела кадров
Евгений Степанович ЮРКИН
(8212) 24 33 04
yurkin-es@chemi.komisc.ru

Начальник патентно-лицензионного отдела
Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА
(8212) 44 64 98
jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru

Начальник отдела информации
Владислав Эвальдович ГРАСС
кандидат геолого-минералогических наук
(8212) 43 09 44
grass-ve@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией
Марина Владимировна ДРУГОВА
(8212) 43 88 01
chemi@ksc.komisc.ru

Заместитель директора по научным вопросам, заведующая лабораторией сероорганических соединений
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук
(8212) 24 02 00
rutsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией химии древесины
Валерий Анатольевич ДЁМИН
доктор химических наук
(8212) 43 24 27
demin.chemi@ksc.komisc.ru

Заведующий лабораторией физикохимии лигнина
Анатолий Петрович КАРМАНОВ
доктор химических наук
(8212) 43 24 27
apk.chemi@ksc.komisc.ru

Заведующий лабораторией коллоидно-химического материаловедения
Борис Николаевич ДУДКИН
кандидат химических наук
(8212) 43 98 65
dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией керамического материаловедения
Юрий Иванович РЯБКОВ
кандидат химических наук
(8212) 43 09 44
ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Заведующая лабораторией физико-химических методов исследований
Елена Устиновна ИПАТОВА
(8212) 24 33 04
ipatova-eu@chemi.komisc.ru

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН
2004 – 2005

Лицензия №0047 от 10.01.1999.
Издательство Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г.Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

Формат 60 ×84⅛.
Усл. печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 15.

eBook