



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2010

Сыктывкар 2011

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2011. – 72 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2010 г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН – самостоятельное государственное научное учреждение, образован Постановлением Президиума РАН № 258 от 19.12.1995 г. Основные направления научной деятельности Института химии Коми НЦ утверждены Постановлениями: Президиума РАН № 82 от 14.03.2006 г.; Президиума УрО РАН № 10-2 от 16.11.2006 г.

Научно-исследовательские работы в 2010 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН велись в соответствии с «Основами политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу», «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН», «Планом фундаментальных исследований РАН на период до 2025 г.» и «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 гг.». Научно-исследовательские работы были направлены на решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с изучением структуры, свойств химических соединений и материалов, получаемых из природных и синтетических компонентов, а также на разработку новых направлений химической переработки и рационального использования природных ресурсов региона.

Редакционная коллегия:

член-корр. РАН, доктор хим. наук А.В. Кучин – главный редактор
кандидат геол.-мин. наук В.Э. Грасс – научный редактор
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
кандидат хим. наук Е.В. Удоратина – научный редактор
кандидат хим. наук И.В. Клочкова – ответственный секретарь
Н.В. Андреева – технический редактор

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА.....	4
СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ	5
ИТОГИ ГОДА	6
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2010 г.	6
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РА- БОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2010 г. И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ.....	10
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ.....	10
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	11
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ.....	14
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАН	14
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН	16
РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ.....	18
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2010 г.....	25
ПУБЛИКАЦИИ	27
ИННОВАЦИИ.....	27
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	27
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ.....	29
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	30
СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ.....	31
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	33
СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ.....	33
СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ: НОВЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ	38
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕЛЕКТИВНЫХ СЛОЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЛЮМИНИЯ	43
О ВЫБОРЕ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ.....	47
ПРОЦЕССЫ СИЛИЦИРОВАНИЯ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЛЕЙКОКСЕНА	49
ОДНОСТАДИЙНЫЕ СИНТЕЗЫ И АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-НИТРО-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗОЛ СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ.....	55
РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКОГО ТЕРПЕНОФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИРАЛЬНЫХ ПОМОЩНИКОВ	59
СРАВНИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА БОРНЕОЛОМ И ИЗОБОРНЕОЛОМ.....	61
СОБЫТИЯ	65
ЮБИЛЯРЫ	67
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ	69
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ.....	70

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



АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Главный бухгалтер:

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

Ведущий экономист:

Елена Ивановна ЭЙХМАН

Бухгалтер I категории:

Светлана Александровна КУТЕПОВА

Главный специалист по кадрам и аспирантуре:

Евгений Степанович ЮРКИН

Ведущий инженер по патентной и изобретательской работе:

Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Ведущий инженер

по материально-техническому снабжению:
Ольга Николаевна ГРИБОВА

Ведущий инженер по охране труда:

Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Ведущий инженер по организации эксплуатации и ремонта здания:

Виктор Егорович ЖЕРОНКИН

Документовед I категории:

Наталия Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией:

Марина Владимировна ДРУГОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз

Председатель: Ирина Валериановна ЛОГИНОВА

Совет молодых ученых

Председатель: Петр Александрович СИТНИКОВ

НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Отдел органического синтеза, химии и технологии растительных веществ

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория химии окислительных процессов

Заведующая: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии растительных полимеров

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Технологическая группа

Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

Отдел химии и физики материалов

Заведующий: Борис Алексеевич ГОЛДИН

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория ультрадисперсных систем

Заведующий: Борис Николаевич ДУДКИН

Группа технологии композиционных материалов

Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследования

Заведующий: Раис Асхатович САДЫКОВ

СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

Научно-экспериментальная база Института включает следующее оборудование:

- Фурье ЯМР спектрометр модели «AVANCE 300» производства фирмы «Bruker BioSpin GmbH» с градиентной приставкой;
 - Спектрофотометр UV-1700 «Shimadzu» УФ/видимого диапазона;
 - Рентгеновский дифрактометр фирмы «Shimadzu» XRD – 6000;
 - Газовый хромато-масс-спектрометр QP2010 Plus фирмы «Shimadzu»;
 - Газовые хроматографы GC-2010AF фирмы «Shimadzu», «Кристалл 2000 М»;
 - Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ «SURVEYOR» LC фирмы «Textronica AG (Termo Finnigan)» с масс-спектрометром Finnigan LCQ Fleet;
 - Препаративная ВЭЖХ система Knauer с рефрактометрическим детектором;
 - Прибор синхронного термического анализа (ТГ-ДСК/ДТА) STA 409 PC/4/H фирмы «Netzsch Geratcbau GmbH» (Германия);
 - ИК Фурье спектрометры «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
 - Сканирующий фотоседиментограф Analysett - 20;
 - Установка для производства жидкого азота LNP-10 (США);
 - Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
 - Автоматический цифровой поляриметр P3002 RS;
 - Дериватограф Q – 1500 D;
 - Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
 - Ультрацентрифуга MOM – 3180;
 - Машина разрывная ИР5057 – 50;
 - Испытательный пресс ИП – 100;
 - Препаративная флеш-хроматографическая система;
 - Аналитические жидкостные хроматографы «Орланд модель 122»;
 - Центрифуга УО – 01.00.000;
 - Вакуум-выпарная установка ВВУ – 50;
 - Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
 - Электропечь Linn High Therm HT – 1800;
 - Печь вакуумная СШВЗ – 1.25/25 – ИГ;
 - Печь вакуумная СНВЗ – 1,3.1/16 – ИЗ;
 - Печь SNOL;
 - Ротационные испарители «Heidolph», ИП;
 - Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль.
- В 2010 году научно-экспериментальная база Института пополнилась следующим оборудованием:
1. Элементный анализатор CHNS Vario MICRO cube (Германия).
 2. Высокопроизводительный комплект газового хроматографа Thermo Focus GC (США).
 3. Генератор азота NM30LA (США).
 4. Автоматизированный ЭПР спектрометр ESR 70-03 XD/2 (Беларусь).
- Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**
- Институт обеспечен локальной сетью с 81 компьютером (компьютеризация 95%), его сервер вошел в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Институт администрирует [www – ресурсы: www.chemi.komisc.ru](http://www.chemi.komisc.ru) – официальный сайт Института, сайты Всероссийских конференций: www.keram-inform.narod.ru – «Керамика и композиционные материалы»; www.phytochemistry.narod.ru – «Химия и технология растительных веществ».

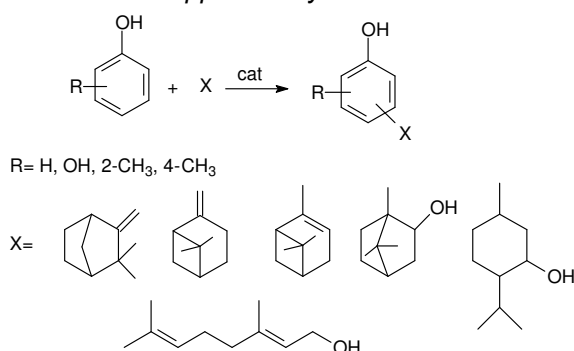
Итоги года

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2010 г.

1. Установлены способы регулирования направления реакции алкилирования фенольных соединений монотерпенами и монотерпеноидами. Разработаны селективные способы направленного синтеза полусинтетических терпенофенолов с различным структурным типом, которые являются перспективными техническими антиоксидантами и стабилизаторами различного назначения.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.



Синтезирован ряд терпенофенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента на основе одноатомных, двухатомных фенолов и нафтолов и ненасыщенных монотерпенов и терпеновых спиртов с участием алкоксидов алюминия и гетерогенных кислотных катализаторов. Исследована антиоксидантная активность синтезированных терпенофенолов и их функциональных производных и выявлены закономерности: структура фенола – антиоксидантная активность.

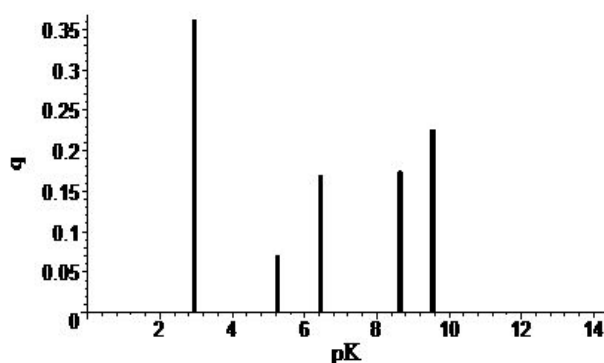
Серия терпенофенолов изучена в качестве стабилизаторов полимерных материалов на основе высокомолекулярного слабополярного олигодиеуретанэпоксидного олигомера, синдиотактических полистиролов, эластомеров. Изучена стабилизирующая эффективность некоторых терпенофенолов при деструкции ПВХ и выявление возможности использования их в качестве химикатов добавок ПВХ-композиций,

а также в качестве ингибитора полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза.

2. Дано полное математическое обоснование метода рК-спектроскопии как одного из перспективных методов количественного физико-химического анализа гомогенных и гетерогенных систем, на основе которого показана возможность определения числа протекающих в изучаемой системе независимых равновесий, равных числу полос на соответствующем рК-спектре.

Лаборатория ультрадисперсных систем

Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.

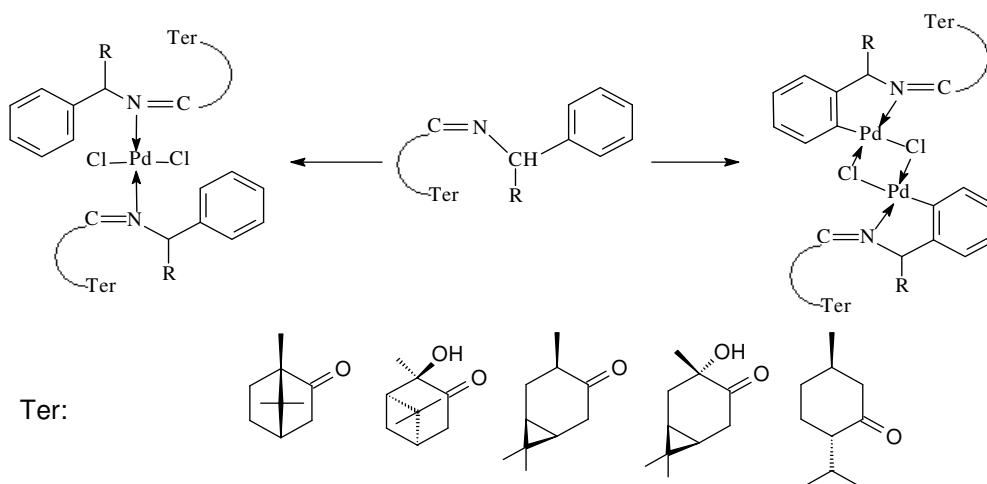


Площадь каждой полосы рК-спектра равна относительной вероятности того, что величина рК (показатель кислотной диссоциации той или иной функциональной группы) лежит в заданном интервале, равном ширине полосы. В качестве примера приводится рК-спектр порошковой целлюлозы.

3. Получены новые оптически активные комплексы палладия с лигандами на основе азотсодержащих производных природных терпеноидов: 2α-гидроксипинан-3-она, камфоры, камфорохинона, изопинокамфона, изокаранона-4, 3α-гидроксикаранона-4, ментона.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.



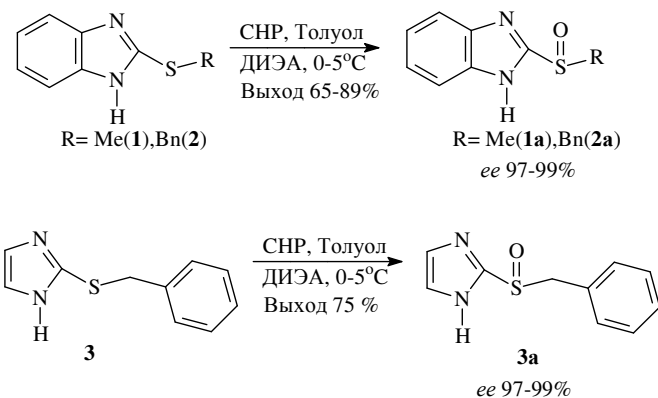
Исходные лиганды имеют высокую энантиомерную чистоту и представляют самостоятельный интерес с точки зрения возможной специфической физиологической активности. На основе вышеперечисленных лигандов по-

лучены комплексы палладия различного типа: циклопалладированные димеры, моно- и биядерные координационные соединения, мономерные смешаннолигандные комплексы.

4. Разработан метод получения энантиомерно обогащенных имидазолсодержащих сульфоксидов с энантиомерным избытком до 99%.

Лаборатория химии окислительных процессов.

Зав. лаб. к.х.н. Рубцова С.А.



Подобраны оптимальные модификации системы Шарплесса для асимметрического окисления имидазолсодержащих сульфидов. Установлено, что добавление двукратного избытка *N,N'*-диизопропилэтиламина (ДИЭА) по отно-

шению к *изо*-пропилату титана и ведение реакции в толуоле, приводят к существенному увеличению энантиомерных избытков образующихся сульфоксидов.

5. Впервые для изучения воздействия кислот Льюиса на изменение кислотно-основных свойств суспензий целлюлозы применен метод рК-спектроскопии.

Лаборатория химии растительных полимеров.

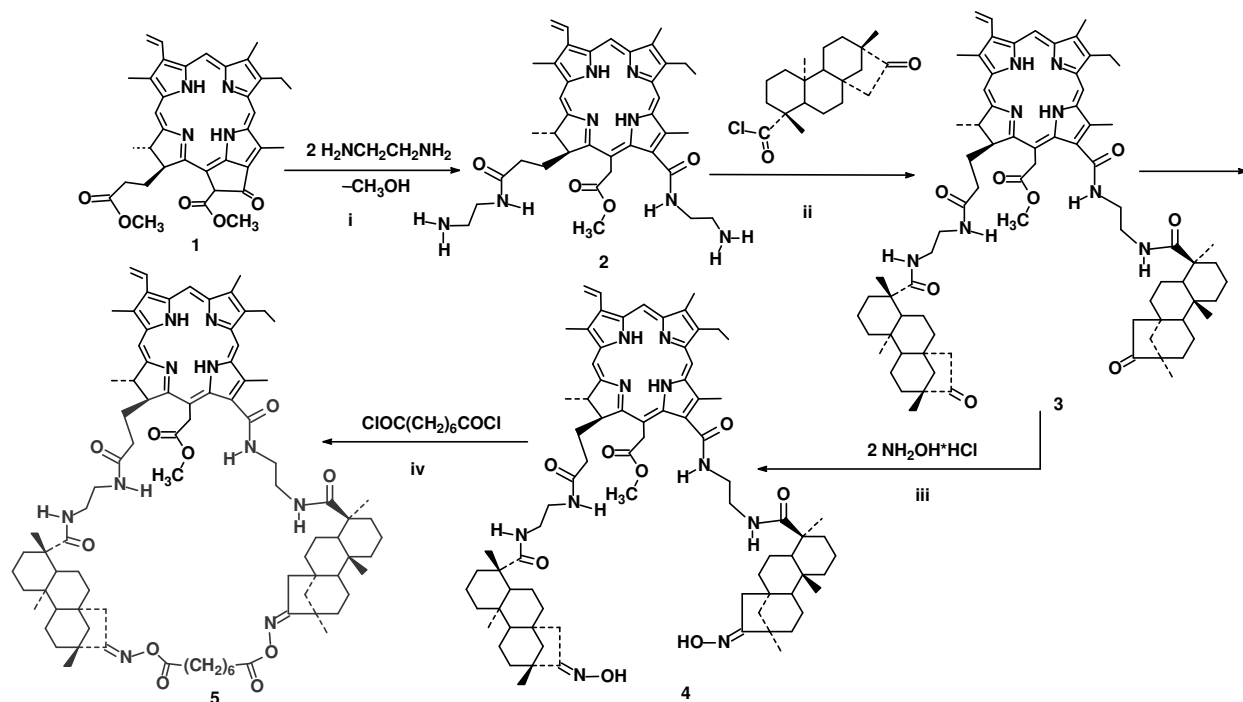
Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

На основании полученных рК-спектров сульфатной целлюлозы до и после ее модифицирования в растворе тетрахлорида титана показано, что воздействие тетрахлорида титана на целлюлозу приводит к ослаблению связи ионов водорода с соответствующим кислотно-основным центром, при этом количество этих центров остается неизменным.

6. С высоким выходом синтезирован первый макроцикл на основе хлориновых и изостевиольных строительных блоков.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.



i: этилендиамин, 24 ч., 20 °С (выход 29%);

ii: хлорангидрид изостевиола, тетрагидрофур, кипячение 2 ч. (выход 30%);

iii: солянокислый гидроксилан, пиридин, кипячение 30 мин. (выход 72%);

iv: хлорангидрид себаценовой кислоты, тетрагидрофур, кипячение 1 ч. (выход 71%).

7. Установлены структурные особенности распределения главной и боковых углеводных цепей пектиновых полисахаридов древесной зелени пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.).

Лаборатория химии растительных полимеров.

Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Методами частичного кислотного и ферментативного гидролиза, ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе, с последующим

анализом полученных фрагментов методом ЯМР-спектроскопии, показано, что макромолекула пектиновых полисахаридов древесной зелени пихты состоит из линейной области, представленной 1,4- α -D-галактопиранозилуронаном. Разветвленная область представлена участками рамногалактуронана I. Боковые углеводные цепи разветвленной области образованы, главным образом, из остатков 1,4- β -связанной галактопиранозы и 1,5- α -связанной арабинофуранозы, остатков терминальной L-арабинофуранозы и D-галактопиранозы.

8. Предложена математически обоснованная модель описания электрических свойств материалов с ионной или смешанной электронно-ионной проводимостью, заключающаяся в использовании эквивалентной схемы с индуктивными элементами.

Лаборатория керамического материаловедения.

Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

Предложен критерий, позволяющий по измерениям импеданса на двух близких частотах установить присутствие индуктивной составляющей в импедансе образца. Способ апробирован на нескольких сериях образцов керамических и композиционных материалов на основе сложных титанатов (со структурами ильменита, пирохлора, слоистого перовскита), в которых априори предполагалось, а с помощью

данной модели доказано, наличие двух составляющих (электронной и ионной) электрической проводимости. Исследование электрофизических свойств оксидных материалов выполнено в частотном диапазоне 1-200 кГц для температурного интервала 300-1300K.

Высокие значения удельной электропроводности всех медьсодержащих твердых раство-

ров титанатов висмута со структурами типа кубического пироклора $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-y}$ ($x=0,1-2,0$) и типа орторомбического слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12\pm z}$ ($x=0,01; 0,02$) позволяют отнести их к высокотемпературным ионным проводникам, электрофизические свойства которых возможно регулировать составом катионных подрешеток.

9. Формирование слоистой структуры силиката, в процессе мягкой механической активации порошков и термической обработки водной дисперсии оксидных компонентов, протекает по диффузионному механизму с участием либо структурной, либо присутствующей в системе воды, играющей роль агента, транспортирующего ионы магния в микроструктуру частиц диоксида кремния.

Лаборатория ультрадисперсных систем.

Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.

Синтезы слоистого силиката магния, аналога природного талька, проведенные методом термообработки смеси порошков оксидных

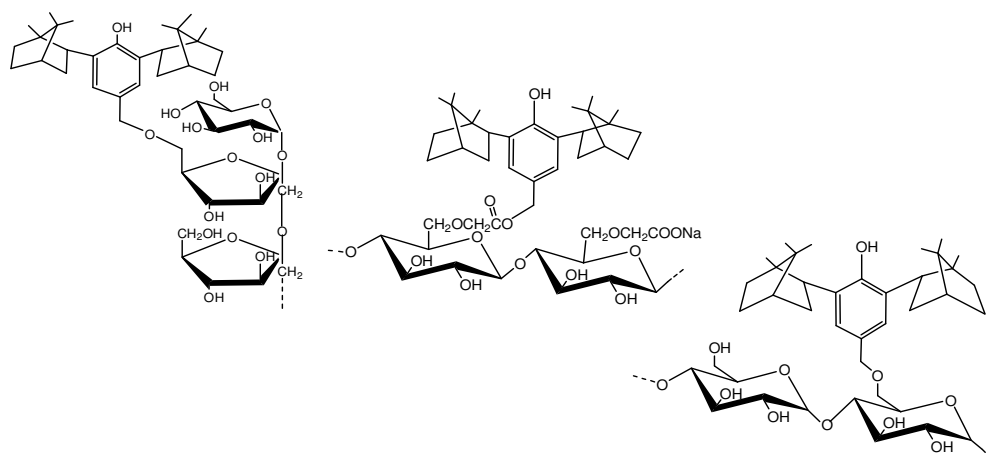
компонентов при различных составах дисперсионных сред, различающихся содержанием в них спиртов, связывающих воду, всегда приводит к заметному увеличению времени синтеза, что, вероятно, обусловлено состоянием воды. С другой стороны, при механохимическом синтезе с использованием водной кремневой кислоты синтез силиката протекает медленно в течение 6-10 месяцев. Проведение повторных активаций способствует ускорению процесса синтеза. Использование ксерогеля диоксида кремния, в котором содержание воды больше, позволяет формировать слоистую структуру силиката за время, сопоставимое со временем формирования структуры при термообработке дисперсии.

10. Синтезированы новые соединения растительных полисахаридов (крахмала, карбоксиметилцеллюлозы, инулина), ковалентно связанные с фармакологически-активными терпенофенольными фрагментами.

Лаборатория химии растительных полимеров.

Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Синтезированы гидрофильные полимеры с содержанием 5-25% (масс.) 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, проявляющие высокие антиоксидантные свойства. Водорастворимость препаратов регулируется содержанием в макромолекуле терпенофенольных фрагментов.



**ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ
И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2010 г.
И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ**

1. Для анализа ряда природных и технологических объектов применен простой в исполнении и не требующий сложного аппаратного обеспечения метод, основанный на потенциометрическом титровании. Для оценки данных потенциометрического титрования использовали метод рК-спектроскопии. Метод может быть предложен для использования в аналитических лабораториях.

Лаборатории:

1. Органического синтеза и химии природных соединений (зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.).
2. Химии растительных полимеров (зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.).
3. Ультрадисперсных систем (зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.).

Метод рК-спектроскопии был впервые и успешно использован при изучении многокомпонентной смеси экстрактивных веществ пихты, хвойной небеленой целлюлозы производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», почвы, красного вина, а также катализаторов.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РК В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

вручена:

директору Института химии,
доктору химических наук,
член-корреспонденту РАН
КУЧИНУ Александру Васильевичу;

кандидату химических наук,
ведущему научному сотруднику
ЧУКИЧЕВОЙ Ирине Юрьевне;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
ФЕДОРОВОЙ Ирине Витальевне;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
БУРАВЛЕВУ Евгению Владимировичу

ОРДЕНОМ ДРУЖБЫ

награжден

директор Института химии,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук
КУЧИН Александр Васильевич

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА

АДМИНИСТРАЦИИ МО ГО СЫКТЫВКАР

вручена

помощнику директора
КОЖЕМЯКИНОЙ Тамаре Ивановне

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА УрО РАН

вручена:

кандидату химических наук,
ведущему научному сотруднику
КАРМАНОВОЙ Людмиле Павловне;

доктору химических наук,
главному научному сотруднику
РЯЗАНОВУ Михаилу Анатольевичу

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА КОМИ НЦ УрО РАН

вручена:

ведущему инженеру
ГРИБОВОЙ Ольге Николаевне;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
МАТВЕЕВУ Юрию Сергеевичу;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
ЛОГИНОВОЙ Ирине Валериановне

Диссертации, ученые звания

ТАРАБУКИНА ИРИНА СТЕПАНОВНА



В 2005 г. закончила Сыктывкарский Государственный университет по специальности «Химия».

15 марта 2010 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01

в Ивановском государственном химико-технологическом университете состоялась защита диссертации «Химическая модификация производных хлорофилла А с использованием бис(N,N-диметиламино)метана» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Белых Д.В.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор Мамардашвили Н.Ж.

доктор хим. наук, профессор Сырбу С.А.

Ведущая организация: Институт органической и физической химии им. Арбузова (г. Казань).

Актуальность работы. Хлорофилл а и его производные представляют большой интерес в связи с их значительной ролью в живой природе и практическом применении в ряде областей (медицина, фотоэлектрохимия, фотокатализ и др.). Катионные порфирины являются эффективными фотосенсибилизаторами (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний, причем их эффективность во многом обусловлена способностью накапливаться в определенных органеллах клетки. Внедрение катионных групп обуславливает повышение гидрофильности молекулы и может придать хлорофиллу растворимость в воде. Реакции внедренных диметиламинометильных групп могут быть также использованы для получения новых хлорофиловых соединений. Метилфеофорбид а, хлорин е₆ и его ближайшие аналоги представляют собой хорошую основу для синтеза противоопухолевых ФС: известно, что такие соединения имеют хорошую тропность к злокачественным новообразованиям,

способность генерировать синглетный кислород при облучении лазером и низкую темновую токсичность. Таким образом, синтез катионных хлорофилов на основе метилфеофорбида а представляет значительный интерес. Для формирования на периферии хлороинового макроцикла катионных групп удобно использовать алкилирование соответствующих третичных аминогрупп. При этом наиболее предпочтительным вариантом является присоединение таких катионных фрагментов к хлороиновому макроциклу углерод-углеродной связью. Известно, что для внедрения диметиламинометильной группы может быть использован бис(N,N-диметиламино)метан. Этот бисамин применяется в реакции Манниха для генерирования диметиламинометильного катиона, которое может быть достигнуто как при действии йодметана или ацилхлорида (получение «реагента Эшенмозера» и его аналогов), так и при действии слабой кислоты. Поскольку в молекулах производных хлорофилла а имеются центры для электрофильной атаки, эти процессы могут быть использованы для их аминометилирования.

Цель работы. Изучение взаимодействия производных хлорофилла а с бис(N,N-диметиламино)метаном как возможного метода внедрения диметиламинометильных групп, а также исследование дальнейших превращений полученных производных для формирования катионных фрагментов и изучение возможности введения других заместителей.

Задачи исследования:

1. Изучить взаимодействие производных хлорофилла а с бис(N,N-диметиламино)метаном в различных условиях, обеспечивающих генерирование из последнего диметиламинометильного катиона (кипячение в полярных растворителях, действие Бренстедовых кислот различной силы, проведение реакции в присутствии кислот Льюиса) и выявление оптимальных условий аминометилирования производных хлорофилла а.
2. Изучить аминометилирование производных хлорофилла а различного строения бис(N,N-диметиламино)метаном в найденных оптимальных условиях. Выявить зависимость направле-

ния замещения и выхода продуктов реакции от строения субстрата и условий взаимодействия.

3. Исследовать взаимодействие *бис*(N,N-диметиламино)метана с порфириновыми соединениями различного строения для выявления границ применимости этого реагента в синтезе диметиламинотетильных производных порфиринов.

4. Синтезировать и исследовать катионные хлорины на основе полученных аминотетильных производных алкилированием третичной аминогруппы.

5. Изучить взаимодействие аминотетилированных хлоринов с нуклеофильными реагентами (спиртами, фенолом, аминами).

Научная новизна. Впервые реализовано аминотетилирование производных хлорофилла *а* *бис*(N,N-диметиламино)метаном и показаны возможности этого реагента в химии производных хлорофилла *а*. Изучена возможность активирования винильной группы при внедрении катионов цинка и никеля в координационную сферу хлорина. Впервые получено производное хлорина e_6 с

фрагментом метилового эфира акриловой кислоты. Показано, что обе аллильные диметиламинные группы могут принимать участие в реакциях нуклеофильного замещения. Использование разработанного метода аминотетилирования и найденных реакций полученных аминотетилированных производных позволило получить 34 не описанных ранее соединения.

Практическая значимость. Предложен простой в исполнении и эффективный метод аминотетилирования производных хлорофилла *а*, заключающийся в действии *бис*(N,N-диметиламино)метана в смеси ТГФ с уксусной кислотой при различных температурах. Найден простой и эффективный метод получения дикатионных хлоринов, различающихся размером гидрофобной части. Все полученные производные хлорофилла могут быть исследованы в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, а также в качестве темновых противоопухолевых цитостатиков.

РОДЫГИН КОНСТАНТИН СЕРГЕЕВИЧ



В 2005 г. закончил Вятский государственный гуманитарный университет по специальности «Химия».

20 декабря 2010 г. на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 в

ГОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» состоялась защита диссертации «Хемоселективное и асимметрическое окисление азотсодержащих полифункциональных сульфидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

кандидат химических наук Рубцова С.А.

Научный консультант:

чл.-корр. РАН, профессор, д.х.н. Кучин А.В.

Официальные оппоненты:

профессор, д.х.н. Краснов В.П.

профессор, д.х.н. Сосновских В.Я.

Ведущая организация:

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (г. Н.Новгород).

Актуальность работы. Азотсодержащие сульфоксиды используются в качестве экстрагентов благородных металлов, лигандов в асимметрическом синтезе, ингибиторов проявления в современных системах фотопрограммирования, пестицидов. Азотсодержащие гетероциклические сульфоксиды являются компонентами многочисленных лекарственных препаратов. Именно среди сульфоксидов имеются противоязвенные препараты, ингибиторы склеивания тромбоцитов, мощные антидепрессанты, иммуносупрессоры, активаторы и антагонисты калиевого и кальциевого каналов. Кроме того, сульфоксиды демонстрируют высокую активность против некоторых видов опухолей. Особое внимание привлекает синтез энантиомерно обогащенных и энантиомерно чистых сульфоксидов. Это связано с тем, что один энантиомер может оказывать положительное или нейтральное воздействие на организм, а другой – негативное (*Thalidomide*), в том числе вызывать летальный исход (*Robitussin*).

Наиболее привлекательным путем получения энантиомерно обогащенных сульфоксидов является металлокомплексное асимметрическое окисление исходных прохиральных сульфидов. Несмотря на довольно большое число исследований в этой области, механизмы практически всех происходящих процессов остаются неизвестными, а прогнозирование результатов не представляется возможным. Поэтому исследование закономерностей получения индивидуальных изомеров азотсодержащих сульфоксидов является актуальной задачей.

Цель работы. Синтез и селективное окисление новых азотсодержащих сульфидов, а также получение новых хиральных салицилальдиминов и их применение в качестве лигандов в асимметрическом сульфоксидировании.

Научная новизна. Впервые получены и охарактеризованы азотсодержащие сульфиды, сульфоксиды (в том числе энантиомерно чистые и энантиомерно обогащенные). Также впервые получены фторированные пиразолсодержащие сульфоксиды. Показана возможность таутомерии в данных соединениях (результаты рентгеноструктурного анализа новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных (КБСД)). Установлена зависимость свойств производных имидазола от заместителя при N1-атоме и концентрации. Демонстрируется образование комплекса бензимида-

зольных производных с модифицированным реагентом Шарплесса при добавлении аминов. Впервые в хемоселективном и асимметрическом сульфоксидировании некоторых азотсодержащих сульфидов в качестве окислителя был использован диоксид хлора. Синтезированы новые хиральные салицилальдимины на основе доступного 2-амино-1-(4-нитрофенил)пропан-1,3-диола. Установлено, что все полученные основания Шиффа являются *анти*-изомерами.

Практическая значимость. Подобраны оптимальные условия синтеза азотсодержащих полифункциональных сульфидов. Предложен удобный одностадийный метод получения сульфидов из дисульфидов. Определены оптимальные условия реакций асимметрического окисления сульфидов, связанные с выбором окислителя, металла-комплексобразователя, лиганда, растворителя и условий проведения процесса. Полученные сведения о строении и свойствах производных имидазола являются необходимыми в исследованиях механизма асимметрического окисления подобных субстратов модифицированной системой Шарплесса.

Предложены новые каталитические системы, основанные на использовании впервые полученных хиральных салицилальдиминов в металлокомплексном катализе при асимметрическом окислении азотсодержащих гетероциклических сульфидов.

Проекты, программы, гранты

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

Тема: Органический синтез новых веществ и материалов; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопреноидов, липидов и природных порфиринов; асимметрический синтез. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.

№ гос. регистр. 01.2.00950779

Научный руководитель: член-корр. РАН

Кучин А.В.

1. Создание фармакологически активных веществ на основе полифункциональных хлоринов.

1.1. Димеры со сложноэфирной связью.

1.2. Превращения феофорбида *a* с активированной карбоксильной группой под действием этилендиамина.

1.3. Построение макроцикла на основе хлориновых и изостевиольных строительных блоков.

1.4. Синтез фторсодержащих хлоринов.

1.5. Терпенофенол-хлориновые конъюгаты с различными гидрофобными заместителями.

1.6. Изучение особенностей строения и реакций производных хлорофилла.

1.6.1. Влияние условий на взаимодействие метилфеофорбида *a* со стерически незатрудненными аминами.

1.6.2. Взаимодействие производных хлорофилла *a* с бис(*N,N*-диметиламино)метаном в различных условиях.

1.6.3. Атропоизомерия 13- *N,N*-диметиламида-15,17-диметилового эфира хлорина *e*₆ по данным РСА, спектроскопии ЯМР ¹H и ВЭЖХ.

2. Развитие методологии синтеза терпенофенолов и получение технически важных и физиологически активных соединений.

2.1. Алкилирование двухатомных фенолов камфеном.

2.2. Исследование алкилирования нафтолов камфеном.

2.2.1. Алкилирование 1-нафтола камфеном.

2.3. Алкилирование 2-нафтола камфеном.

2.4. Алкилирование фенола β-пиненом с использованием (PhO)₃Al в качестве катализатора.

2.5. Синтез аминотетильных производных изоборнилфенолов.

2.5.1. Нарботка опытных партий третичных аминотетильных производных терпенофенолов.

2.5.2. Синтез вторичных аминотетильных производных.

2.5.3. Синтез энантиобогащенных изоборнилфенолов.

2.5.4. Разделение 2-изокамфилфенола на энантиомеры.

2.5.5. Синтез 2,2'- и 4,4'-метиленидифенолов с изоборнильными заместителями.

3. Разработка методов синтеза оптически активных O, N-содержащих полифункциональных терпеноидов на основе α-пинена и 3-карена.

4. Получение новых хиральных лигандов и их металлокомплексов на основе бициклических монотерпеноидов пинановой структуры.

5. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.

5.1. Оптимизация эмульсионного способа выделения экстрактивных веществ из древесной зелени пихты.

5.2. Выделение и исследование экстрактивных соединений древесной зелени ели.

5.3. Выделение экстрактивных веществ из коры березы.

5.4. Изучение зоотехнической эффективности кормовых добавок пихты.

6. Разработка методов хемоселективного и асимметрического окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов.

6.1. Синтез азотсодержащих сульфидов – субстратов для окисления.

6.2. Хемоселективное окисление азотсодержащих гетероциклических сульфидов.

6.3. Синтез новых хиральных салицилальдиминов.

- 6.4. Асимметрическое окисление нитрофенил-содержащих сульфидов.
- 6.5. Асимметрическое окисление тетразол- и триазолсодержащих сульфидов.
- 6.6. Асимметрическое окисление имидазол-содержащих сульфидов.
- 6.7. Асимметрическое окисление фенилфена-цилсульфида.
- 6.8. Синтез и асимметрическое окисление неоментилсодержащих гетероциклических сульфидов.

7. Окисление полифункциональных тиолов и дисульфидов.

7.1. Синтез оптически активных дисульфидов и тиосульфидов ментанового ряда.

7.2. Изучение закономерностей окисления тиолов и дисульфидов диоксидом хлора.

Тема: Физико-химические основы технологии получения новых керамических, композиционных и наноматериалов с использованием синтетического и природного минерального сырья.

№ гос. регистр. 01.2.00950778

Научный руководитель: д.г.-м.н. Голдин Б.А.

1. Физико-химические закономерности взаимодействия компонентов в системе Ti – Si – C по СВС-механизму, обеспечивающего доминирующее образование фазы нанослоистого карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 .

Силицирование слоев TiC парами SiO.

2. Разработка конструкционных функциональных материалов на основе оксидных и карбидных соединений.

3. Получение материалов на основе нано- и субмикрочастиц корунда, синтезированных при низкотемпературном обжиге основных солей алюминия с диаспороподобной структурой.

4. Получение керамических мембран с селективными фильтрационными слоями из наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

5. Керамический, наполненный наночастицами и армированный нановолокнами оксида алюминия, композиционный материал.

6. Синтез мета-силиката магния со слоистой структурой по золь-гель способу.

7. Обоснование и развитие метода рК-спектроскопии для изучения кислотно-основных центров в гомогенных и гетерогенных системах.

Тема: Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов.

№ гос. регистр. 01.2.00950777

Научные руководители: д.х.н. Демин В.А., д.х.н. Карманов А.П., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

1. Структурно-химическая модификация природных полимеров с целью создания новых олиго- и полимерных материалов и продуктов.

1.1. Исследование методов направленного синтеза производных растительных полисахаридов, в том числе получение на их основе производных, содержащих привитые активные группы.

1.2. Синтез высокомолекулярных соединений, обладающих поверхностной активностью.

1.3. Создание новых фармакологически активных систем на основе растительных полисахаридов и терпеносодержащих структур.

1.4. Исследование способности синтетических и полусинтетических аминополисахаридов (АП) регулировать ферментативный гидролиз.

2. Физико-химические свойства и структура целлюлозы, модифицированной тетрахлоридом титана.

3. Исследование методов растворения целлюлозы и ее химических превращений в растворах.

4. Изучение кинетики и термодинамики окисления остаточного лигнина кислородными соединениями хлора.

5. Исследование водорастворимых пектиновых полисахаридов древесной зелени пихты сибирской *Abies sibirica* L.

6. Экспериментальные и теоретические исследования структурно-функциональной организации лигнинных биополимеров гваяцильного и гваяцил-сирингильного типов.

Тема: Разработка физико-химических основ высокоэффективных технологий синтеза композиционных материалов в системе органополимерная матрица – синтетические, природные модифицирующие компоненты.

№ гос. регистр. 01.2.00950777

Научный руководитель: член-корр. РАН Кучин А.В.

1. Изучение влияния наноструктурирования в

бескислородных соединениях титана на физико-химические процессы, протекающие при получении композиционных гибридных материалов на основе полиэфиров.

2. Исследование физико-химических закономерностей процессов и получение полимерных композиционных материалов на основе эпоксиполимерной матрицы и активированных производных целлюлозы.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН

1. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

Проект 09-ПЗ-1010 «Новый класс высокоэффективных стабилизаторов полимеров и материалов различного назначения».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

Синтезированы терпенофенолы на основе фенола, нафтолов и двухатомных фенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента. Установлено, что алкилирование нафтолов камфеном зависит от строения оргоаноалюминиевого катализатора и от соотношения исходных реагентов.

Анализ продуктов реакции алкилирования фенолята алюминия и фенола изоборнеолом позволяет сделать вывод, что при использовании оргоаноалюминиевых соединений реакция протекает в координационной сфере алюминия. Строение спирта оказывает влияние на возможность координации с оргоаноалюминиевым соединением, и далее на взаимодействие с ароматическим ядром. На состав продуктов реакции оказывает влияние температурный режим и природа оргоаноалюминиевого соединения.

Установлена различная реакционная способность аминометилизоборнилфенолов в зависимости от положения и типа заместителей аминогруппы. Показано, что наибольшей активностью обладает диметиламинометильная группировка, находящаяся в *пара*-положении. Диметиламинометильная и дибутиламинометильная группировки в *орто*-положении проявляют значительно меньшую реакционную способность, что может быть объяснено образованием внутримолекулярной водородной связи между третичной аминогруппой и кислородом феноксирадикала. Введение терпенового фрагмента приводит к значительной активации третичного атома азота в диметилами-

нометильной группировке, особенно в *пара*-положении, по сравнению с 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенолом, что может быть связано с изменением электронного строения молекулы аминифенола за счет введения терпенового радикала.

2. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 «Фундаментальные науки – медицине».

Проект № 09-П-3-1024 «Получение макромолекулярных антиоксидантов для создания препаратов с гемореологической активностью».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

Разработана стратегия синтеза производных растительных полисахаридов с ковалентно связанными терпенофенольными фрагментами. Исследована реакционная способность растительных полисахаридов в реакциях с формил- и галогенсодержащими производными терпенофенолов. Из полученных результатов следует, что критическое содержание терпенофенольного фрагмента в макроцепи карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) для сохранения водорастворимости полимера не должно превышать 5-7% масс. Препараты с содержанием терпенофенольного фрагмента более 10% масс. растворимы в воде с образованием устойчивых коллоидов и представляют собой интересный объект для разработки новых полимеров с поверхностно-активными свойствами. Препараты КМЦ с содержанием терпенофенольного фрагмента более 20% масс. не растворимы в воде.

Проведен анализ влияния структуры полученных конъюгатов полисахаридов на биологические системы и процессы. Исследована антиоксидантная активность конъюгатов. Показано повышение антикоагулянтных свойств сульфатированного крахмала с возрастанием степени сульфатирования.

3. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 27

Проект №09-П-3-1027 «Разработка керамических материалов на основе наноструктурированных слоистых бескислородных соединений титана и гибридных композиционных материалов на основе полиэфирных и нанодисперсных компонентов».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Впервые установлен механизм формирования плотного керамического композита с наноламинатной матрицей в системе карбид кремния – карбидосилицид титана.

Разработана и объяснена схема высокотемпературного синтеза керамического композита с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2 , армированной карбидными зернами (1–20 мкм). Механизм синтеза основан на иницировании химического взаимодействия в режиме СВС с образованием титан-кремниевой расплава и последующей кристаллизацией из него наноламинатной фазы Ti_3SiC_2 . Сочетание микропластичной наноламинатной матрицы и абразивных дисперсных фаз обеспечивает материалу высокие ударовязкие и триботехнические характеристики.

Проведено моделирование и разработаны технологические параметры получения композиционного материала на основе эпоксидного дианового олигомера и высокодисперсного углерода (сажевый технический углерод, углеродный наноматериал (марки «Таунит»), углеродные нанотрубки («марки «Таунит-МД»)), а также карбидных соединений титана и кремния. Разработан способ совмещения наноразмерных углеродных частиц с полимерной матрицей с использованием ультразвуковой обработки, позволяющий повысить прочностные характеристики на 40-45%, теплостойкость по Мартенсу на 20-25%. Установлена различная реакционная способность аминотерпено-

нофенолов в зависимости от положения и типа заместителей аминогруппы. Показано, что наибольшей активностью обладает диметиламинная группировка, находящаяся в *пара*-положении. Диметиламинная и дибутиламинная группировки в *орто*-положении проявляют значительно меньшую реакционную способность, что может быть объяснено образованием внутримолекулярной водородной связью между третичной аминогруппой и кислородом феноксирадикала.

4. Программа Президиума РАН «Химические аспекты энергетики» №19

Проект 09-П-3-1021 «Химическая трансформация растительных полимеров для получения биотоплива на их основе».

Научные руководители: чл.-корр. РАН

Кучин А.В., к.х.н. Удоротина Е.В.

Предложены методы освобождения углеводной части исследуемых видов травянистого сырья (соломы ржи и льняных отходов) от сопутствующих компонентов. Показано, что наиболее эффективным способом повышения доступности растительного сырья для гидролитических процессов является щелочная обработка. Осуществлена направленная деструкция выделенного из травянистого сырья полисахаридного комплекса: методом частичного кислотного гидролиза получены порошковые формы целлюлозы. Рассмотрены зависимости физико-химических свойств порошковых целлюлоз от их природного происхождения и условий получения. На основе изученных сырьевых источников биомассы получены разбавленные и концентрированные растворы моно- и олигосахаридов. Изучен их количественный и качественный состав для оценки пригодности к применению в качестве объектов, используемых для биотрансформации с целью получения биотоплива.

**РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ
ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ ЗА СЧЕТ
ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РФ**

1. Программа ОХНМ – 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Тема: «Изучение реакционной способности и механизма каталитического окисления сераорганических соединений диоксидом хлора».

Координатор: академик Нефедов О.М.

Научный руководитель: к.х.н. Рубцова С.А.

Изучена реакционная способность диоксида хлора в реакциях окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов без использования катализатора и в условиях металлокомплексного катализа. Установлено, что окисление *п*-нитрофенил-, триазол-, тетразол-, имидазол-, бензимидазолсодержащих сульфидов протекает хемоселективно с образованием сульфоксидов без образования хлорированных продуктов и сульфонов. Синтезированы новые хиральные салицилальдимины, которые использованы в качестве лигандов в комплексах титана(IV) и ванадия(IV) в асимметрическом сульфоксидировании. При сравнении диоксида хлора с другими окислителями (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид) показано, что использование диоксида хлора в этих реакциях приводит к увеличению выхода соответствующего сульфоксида, но снижению энантиомерного избытка.

При окислении тиолов и дисульфидов диоксидом хлора установлено, что в зависимости от условий проведения реакции (молярное соотношение реагирующих веществ, температура, способ загрузки реагентов, природа растворителя и исходного вещества) основными продуктами окисления тиолов и дисульфидов являются сульфохлориды, тиолсульфонаты и сульфоновые кислоты. При молярном соотношении дифенилдисульфид: диоксид хлора, равном 1:4, в ацетонитриле при использовании ацетилацетоната ванадила в качестве катализатора получен бензолсульфохлорид с выходом 96%, в дихлорметане – смесь тиолсульфоната, метилового эфира фенилсульфоновой кислоты и сульфохлорида, с преобладанием последнего продукта.

Проведена идентификация парамагнитных центров с применением спиновых ловушек и прямого низкотемпературного фотолиза реакционной смеси диметилсульфоксида (ДМСО) с диоксидом хлора. Установлено, что при низких температурах в спектрах ЭПР наблюдаются только парамагнитные продукты фотопревращений диоксида хлора и отсутствуют парамагнитные интермедиаты, обусловленные участием в реакции ДМСО.

При изучении кинетики модельной реакции окисления ДМСО диоксидом хлора методом ЯМР спектроскопии показано, что кинетические кривые расщепления диметилсульфоксида и накопления диметилсульфона и хлорпроизводного сульфоксида соответствуют достаточно сложной и, предположительно, автокаталитической реакции с образованием интермедиатов.

2. Программа ОХНМ – 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Тема: «Керамический композиционный материал нового поколения, предназначенный для работы в экстремальных условиях (высокие температуры, сухое трение)».

Координатор: академик Банных О.А.

Научный руководитель: к.х.н. Дудкин Б.Н.

При изучении микроструктуры материала методом сканирующей электронной микроскопии выявлены элементы микроструктуры, образующие материал, а также равномерность их распределения в матрице. Обнаружена зависимость размера зерен от их состава и метода получения, а также выявлены некоторые закономерности формирования микроструктуры композита.

Установлено, что метод горячего прессования позволяет получать практически беспористую керамику с зёрнами, содержащими модифицирующие добавки оксида циркония, почти вдвое меньшими по размеру, чем при традиционной керамической технологии. В этом случае диоксид циркония выступает в роли ингибитора роста зёрен композита. Максимальное

усиление матрицы композита достигается при армировании ее алюмооксидным волокном, поверхность которого модифицирована наночастицами диоксидом циркония.

Проведен сравнительный анализ физико-механических свойств образцов, полученных по керамической технологии и по методу горячего прессования. Установлено влияние способа термообработки и состава на некоторые параметры композита. К ним относятся твердость по микровдавливанию VHN, кажущаяся плотность, водопоглощение. При введении модифицирующей добавки диоксида циркония показатель микротвердости возрастает. Его максимальное значение достигается для состава композита, армированного нановолокном, поверхность которого модифицирована добавкой диоксида циркония. Аналогично возрастает кажущаяся плотность, практически соответствующая расчетной.

3. Программа ОХНМ – 3 «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

Тема: «Изучение физико-химических особенностей синтеза новых производных целлюлозы и исследование свойств получаемых материалов».

Координатор: академик Хохлов А.Р.

Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Предложен метод сульфатирования микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в системе *N,N*-диметилформамид/хлорсульфоновая кислота с предварительной обработкой МКЦ ультразвуком в органическом растворителе. Показано, что обработка ультразвуком приводит к увеличению реакционной способности целлюлозы в реакции сульфатирования, а также к протеканию реакции в гомогенной среде. Воздействие ультразвука на МКЦ сопровождается уменьшением степени полимеризации целлюлозного материала и не влияет на его индекс кристалличности. С использованием предлагаемого метода сульфатирования получены водорастворимые сульфаты целлюлозы со степенью замещения до 1,5.

Проведены исследования воздействия на целлюлозную матрицу CO_2 в сверхкритических условиях, в результате которых получены образцы порошковой целлюлозы с низкими значениями средней степени полимеризации (СП 40-60). В среде СК- CO_2 получения интеркаляты

целлюлоза-Ag, охарактеризованные методом рентгенодифрактометрии.

Получены композиционные полимерные материалы на основе компонентов полимерной матрицы (эпоксидианового олигомера марки ЭД-20, изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (изо-МТГФА)) и модифицирующих компонентов – порошковых форм целлюлозы. Проведена оценка влияния образцов модифицированных целлюлоз на теплофизические и механические свойства исходной полимерной матрицы. Показано, что проведение предварительной ультразвуковой обработки полимерной матрицы способствует равномерному распределению частиц модификаторов в ней, что улучшает свойства композиционного материала на основе синтетических и природных полимеров.

4. Программа ОХНМ – 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Тема: «Разработка научных основ комплексной переработки хвойной и лиственной зелени».

Координатор: академик Леонтьев Л.И.

Научный руководитель: чл.-корр. РАН

Кучин А.В.

Проведены исследования экстрактивных соединений ели, которые были разделены кислотнo-основным методом на нейтральные и кислые компоненты. Кислые соединения дополнительно разделены методом колоночной хроматографии на отдельные фракции и исследованы физико-химическими методами.

На основе переработанной хвойной древесной зелени получена витаминная кормовая добавка для животных, исследована и передана на испытания на крупном рогатом скоте в Выльгортскую научно-экспериментальную биологическую станцию и СПК «Палевицы».

5. Программа ОХНМ – 7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

Тема: «Разработка технологии переработки древесной зелени хвойных и коры березы новым методом эмульсионной экстракции»

Координатор: академик Алдошин С.М.

Научные руководители: к.х.н. Хуршайнен Т.В., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Проводятся исследования по выделению экстрактивных веществ внешней коры березы способом эмульсионной экстракции в дельта-ротаторе. Подобраны условия эмульсионной экстракции древесной зелени ели с использованием пульсационно-фильтрационного экстрактора и дельта-ротатора. Нарботана опытная партия средства защиты растений из древесной зелени ели в количестве 500 литров с содержанием экстрактивных веществ 45 кг, проводятся испытания на Кубани на озимых зерновых культурах. Из коры березы получено 10 литров экстракта, выделен бетулин в количестве 10 г. Бетулин и суммарный экстракт переданы в Кировскую государственную медицинскую академию на физиологические исследования. Получены опытные партии жидкой кормовой добавки для животных из древесной зелени пихты в количестве 200 литров, 10 кг действующего вещества (тритерпеновых кислот). Проведены испытания на птицефабрике «Зеленецкая» на бройлерах и исследования на крупном рогатом скоте на базе СПК «Палевицы».

6. Программа ОХНМ – 9 «Медицинская и биомолекулярная химия»

Тема: «Полусинтетические терпенофенолы и их производные – высокоэффективные антиоксиданты».

Координатор: академик Зефилов Н.С.

Научные руководители: к.х.н. Чукичева И.Ю., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Показана принципиальная возможность проведения реакции конденсации терпенофенолов с параформальдегидом в присутствии кислой глины, в результате которой не происходит изменений в структуре терпенофенольного фрагмента (изомеризация терпенового заместителя, окисление фенольного ядра). При этом получены 4,4'-метилендифенолы с умеренными выходами (30-80%) в зависимости от природы заместителей в положениях 2 и 6.

Показано, что использование в реакции переаминирования 2-диэтиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенола высококипящих аминов (*n*-гексиламин, *n*-октиламин, бензиламин) позволяет получать вторичные аминотетильные производные 2-изоборнил-4-метилфенола с выходами 65-85%. Синтез последних является актуальным, поскольку открывает возможности

синтеза новых перспективных молекул, например, терпенофенол-хлориновых конъюгатов.

Синтезирован ряд терпенофенол-хлориновых конъюгатов, отличающихся гидрофобностью с использованием реакции амидирования сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида *a*. Предварительные испытания одного из конъюгатов показывают отсутствие у него темновой цитотоксичности, что позволяет считать его потенциальным фотосенсибилизатором для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

По программам различного уровня – федеральным целевым, отраслевым, региональным.

1. Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (Мероприятие 1.1 Программы), государственный контракт № 02.740.11.0081 от 15 июня 2009 г.

Проект: «Получение новых природных и полусинтетических физиологически активных веществ для жизнеобеспечения человека и животных на основе низкомолекулярных биорегуляторов из растительного сырья».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

1. Разработаны оптимальные условия выделения экстрактивных веществ методом эмульсионной экстракции с использованием S-эмульгатора.
2. Проведен синтез различных функциональных производных терпеноидов для расширения спектра физиологической активности.
3. Выявлены возможности реакции Манниха для химической модификации природных и синтетических порфириновых соединений.
4. Проведен синтез новых производных хлоринов и изучение реакций цинковых комплексов.
5. Разработана программа внедрения результатов НИР в образовательный процесс: разработка спецкурсов программы магистров «История органической химии», «Супрамолекулярная химия», «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты».
6. Проведено изучение фармакологической активности новых соединений при моделировании типовых патологических процессов.

7. Проведено разделение экстрактивных веществ хвойных на группы с помощью препаративной флэш-хроматографии.

8. Проведены исследования по зоотехнической эффективности экстрактов пихты на крупном рогатом скоте.

**По грантам РФФИ и
других научных фондов**

1. Проект РФФИ № 10-03-01129 –а «Дизайн и методы получения энантиомеров терпенофенолов и функциональных производных на их основе».

Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Проведены исследования по разработке нового экономичного способа получения энантиобогащенных терпенофенолов. На аналитических количествах изучена возможность разделения 2-изоборнил-4-метилфенола, *орто*-изоборнилфенола и *орто*-изокамфилфенола с использованием в качестве хирального реагента хлорангидрида (1*S*)-камфановой кислоты. Проведена наработка энантиомеров 2-изоборнил-4-метилфенола и на основе этих соединений синтезированы оптически активные 2-морфолинометильные производные.

Для впервые синтезированных камфанатов, разделенных фенолов и аминометильных производных описаны основные физико-химические константы и спектральные характеристики. Для оптически активных соединений методом поляриметрии измерены углы удельного вращения и определена энантиомерная чистота. Строение камфанатов и конфигурация хиральных центров полученных соединений определена на основании данных рентгеноструктурных исследований. Подобраны условия определения диастереомерной чистоты иминов (ГЖХ), диастереомерной чистоты камфанатов (ЯМР ^1H) и энантиомерной чистоты оптически активных терпенофенолов методом ВЭЖХ.

Осуществлен синтез терпенофенолов с различным структурным типом терпенового заместителя алкилированием фенолов монотерпеноидами в присутствии фенолятов алюминия. В качестве алкилирующих реагентов использовали оптически активные камфен, β -пинен, ментол, борнеол. Склонность терпеноидов к внутримолекулярным перегруппировкам приводит к рацемизации исходных реагентов. Однако в случае с β -пиненом удалось получить

оптически активные борниловый эфир фенола и *орто*-борнилфенол.

2. Проект РФФИ № 10-03-00933-а «Асимметрическое окисление полифункциональных сульфидов».

Руководитель: к.х.н. Рубцова С.А.

Осуществлено асимметрическое сульфоксидирование полифункциональных сульфидов в соответствующие энантиомерно обогащенные сульфоксиды. В результате асимметрического окисления α -, β -, γ -кетосульфидов как с уже известными, так и впервые синтезированными хиральными терпеновыми лигандами получены кетосульфоксиды с энантиомерным избытком 46-77%. Установлено, что кето-группа оказывает непосредственное влияние на координационную способность кетосульфида к активному центру хирального комплекса в асимметрическом окислении. Чем дальше расположена кето-группа от атома серы в исходном кетосульфиде, тем ниже энантиомерный избыток образующегося кетосульфоксида.

Предложены новые каталитические системы, основанные на использовании впервые полученных хиральных салицилальдиминов в металлокомплексном катализе при асимметрическом окислении азотсодержащих гетероциклических сульфидов.

Осуществлено асимметрическое окисление рацемического дитиолана ментона методами Шарплесса и Болма с применением новых хиральных лигандов. Получены энантиомерно обогащенные сульфинильные производные дитиолана ментона с энантиомерным избытком до 83%.

3. Проект РФФИ № 10-03-06009 «VI Организация и проведение Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» в рамках конференции «Химия и полная переработка биомассы леса».

Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

4. Проект РФФИ № 10-03-06023 «VII Организация и проведение Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы».

Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

5. Проект РФФИ № 10-03-09339 «Поддержка участия м.н.с. Родыгина К.С. в 24 Междуна-

родном симпозиуме по химии органических соединений серы г. Флоренция, Италия (24 International Symposium on Organic of Sulfur – ISOCS. Florence, Italy)».

Руководитель: м.н.с. Родыгин К.С.

6. Проект РФФИ №10-03-08374 «Поддержка участия чл.-корр. Кучина А.В. в Азербайджано-Российском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», г. Баку, Азербайджан, 28-30 сентября 2010 г.».

Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

7. Проект РФФИ №10-03-05057 б «Элементный анализатор CHNS Vario MICRO cube (Германия)».

Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Приобретен элементный анализатор CHNS Vario MICRO cube.

8. Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере: в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.).

Выполнен проект «Создание высокоэффективных антиоксидантов широкого спектра действия на основе терпенофенолов» (гос.контракт № 7357p/10193), реализация которого проводится по темам «Разработка способа получения высокоэффективных антиоксидантов технического назначения» (отв. исполнитель: н.с., к.х.н. Федорова И.В.) и «Создание функциональных производных терпенофенолов широкого спектра действия» (отв. исполнитель: н.с., к.х.н. Буравлев Е.В.). Финансирование проекта осуществлялось Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Основные результаты работы за 2010 год:

Тема 1. Предложен способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами в присутствии различных катализаторов. Определены оптимальные условия проведения реакций. Показана возможность влияния ультразвука на ход реакции алкилирования фенолов камфеном. Определена антиоксидантная активность синтезируемых терпенофенолов в сравнении с широко применяемым антиоксидантом ионолом и водорастворимым аналогом α -токоферо-

ла – тролоксом. Проведено изучение влияния некоторых терпенофенолов на термоокислительную устойчивость поливинилхлорида.

Тема 2. Синтезированы и наработаны аминометильные производные терпенофенолов, полученные вещества исследованы в различных областях их возможного использования. Показано, что наиболее перспективным, с точки зрения дальнейших исследований на антиоксидантную активность, может служить производное 2-изоборнил-4-метилфенола, имеющее в составе изохинолиновый фрагмент алкалоида сальсолидина. Экспериментальные исследования аминометильных производных на мышах показали, что изученные соединения обладают актопротекторным, хладопротекторным, вазодилатирующим свойствами. Изучение противовоспалительной активности, на тесте острого формалинового воспаления, на мышах показало, что терпенофенол с морфолинометильным фрагментом обладает выраженным эффектом по ингибированию отека стопы.

По интеграционным проектам, выполняемым в Учреждениях Российской академии наук Уральского отделения РАН

1. Проект № 09-И-3-2003 «Синтез и исследование противовоспалительной активности терпенофенолов и их аминопроизводных».

Научный руководитель: к.х.н. Чукичева И.Ю.

Для проведения скрининговых исследований была наработана серия терпенофенолов и их аминометильных производных с различными алкильными заместителями у атома азота. Проведены исследования антиоксидантной, противовоспалительной и цитотоксической активности терпенофенолов, аминометильных производных терпенофенолов и их конъюгатов с сульфатом карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ). По нашим данным, исследованные терпенофенолы при пероральном введении не проявляют целевой активности, в связи с этим дальнейшее исследование их гастротоксичности представляется не целесообразным. Проведено сравнительное исследование противовоспалительной и цитотоксической активности рацемической и оптически активных форм 2-изоборнил-4-метилфенола и 2-морфолинометил-6-изоборнил-4-метилфенола.

2. Проект № 09-И-3-2004 «Научные основы создания и разработка лекарственных препаратов природного и синтетического происхождения».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

Был исследован ряд реакций, имеющих в молекуле метилфеофорбида *a* реакционных центров (амидирование сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида *a*, реакция Манниха с участием экзоцикла метилфеофорбида *a*, реакции нуклеофильного замещения с участием аллильной амино-группы), с точки зрения возможности их использования для внедрения на периферию хлоринового макроцикла гидрофобных фрагментов. Оказалось, что наиболее удобной для внедрения гидрофобных фрагментов на периферию хлоринового макроцикла из исследованных реакций является амидирование сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида *a*. Ее использование позволяет относительно легко варьировать размер гидрофобного заместителя в получаемых производных. Кроме того, за отчетный период показано, что внедрение катиона цинка в координационную сферу хлорина может быть использовано для повышения активности винильной группы при ее аминотетилировании бис(N,N-диметиламинометаном в смеси ТГФ-АсОН. В результате удалось расширить круг субстратов аминотетилирования и получить новые дважды аминотетилированные производные, которые могут представлять интерес с точки зрения дальнейших превращений с целью изменения гидрофобности хлоринов.

3. Проект №09-И-3-2002 «Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и влагостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упруго-деформационными характеристиками».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

Реализован новый подход при создании теплостойких эпоксидных полимеров, сущность которого заключается в том, что формирование заданной структуры полимера происходит на основе разработанного авторами латентного самоотверждающегося олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана

(ЭСОД) при повышенной температуре. Установлено, что олигомер ЭСОД обладает латентными свойствами, может отверждаться всеми известными отвердителями при 80-100 °С и самоотверждаться при повышенных (160 °С) температурах. С использованием полученных данных были разработаны новые термо-, тепло-, водостойкие эпоксидные связующие ЭСК-1 и ЭСК-2, хорошо совмещающиеся с волокном Армос и Русар, которые были применены для получения органополимеров по технологии мокрой намотки.

Проведено изучение физико-химических процессов, протекающих в эпоксиполимерной матрице при получении композиционного материала, на модельном соединении – фенолглицидиловом эфире; получены образцы высоконаполненного полимерного композиционного материала на основе олигомера ЭД-20 и изометилтетрагидрофталового ангидрида и минерального сырья Республики Коми (бокситы Среднего Тимана, кварцевые пески). По физико-механическим и технологическим характеристикам (вязкость, время отверждения, прочность на разрыв и сдвиг, влагостойкость) новые композиционные материалы отвечают современным требованиям.

По совместным проектам

1. Проект 09-С-3-1015 «Мягкий механохимический синтез: поиск основных закономерностей и применение для получения практически важных силикатов».

Научный руководитель: г.н.с., д.х.н. Рязанов М.А.

Впервые, в ходе проведения механической активации ультрадисперсных порошков гидроксида магния и ксерогелей диоксида кремния осуществлен синтез слоистого силиката магния с высоким выходом полезного продукта и минимальным содержанием примесей, что трудно осуществить в условиях гидротермального синтеза.

2. Проект 09-С-3-1003 «Волокнистый наноструктурный оксид алюминия: синтез различными методами, исследование свойств, приложения».

Научный руководитель: к.х.н. Дудкин Б.Н.

Разработаны методы формирования и определены оптимальные условия обжига селективных фильтрационных слоев, полученных на основе нановолокон и наночастиц оксида алюминия; проведено изучение структуры селективных фильтрационных слоев керамических мембран с использованием: сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской рефлектометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния; определены размеры частиц и пор фильтрующих слоев; и селективность слоев по калибрующему золю (раствор полистирольного латекса с размером частиц 106 нм).

Средний размер частиц составляет 33 нм, частицы имеют сферическую форму и по мере увеличения температуры обжига становятся более однородными (расчеты проводились по формуле Гинье с вариацией контраста); пористость селективных фильтрационных слоев, полученных с использованием наночастиц оксида алюминия, достигает в среднем примерно 50%.

Проведено тестирование мембран с селективным фильтрационным слоем из нановолокон оксида алюминия с помощью растворов полистирольного латекса (размер частиц 106 нм) калибрующий золь. Селективность по золю полистирольного латекса составляет 99,2%.

3. Проект 09-С-3-1009 «Химическая модификация природных полимеров в материалы с заданными свойствами и для получения биотоплива».

*Научный руководитель: чл.-корр. РАН
Кучин А.В.*

Предложены методы переработки древесных отходов (в частности, древесной зелени пихты сибирской) с целью получения на их основе полифункциональных материалов. В результате исследования подобраны оптимальные условия для количественного выделения пектиновых полисахаридов и гемицеллюлоз из древесной зелени пихты, определены содержание и состав водорастворимых пектиновых полисахаридов и гемицеллюлоз; определены особенности структурного строения углеводных цепей выделенных пектинов и гемицеллюлоз. В результате частичного кислотного гидролиза пектина с последующим анализом полученных фрагментов методом ЯМР спектроскопии (спектры ^{13}C и ^1H -ЯМР расшифрованы с помощью двумерной спектроскопии TOCSY,

COSY, ROESY, HSQC) показано, что основным структурным элементом линейной области пектинов является α -1,4-связанные остатки D-галактуроновой кислоты; разветвленной области – участки рамногалактуронана - I.

Осуществлена химическая модификация выделенных полисахаридных фракций. Получены сульфатированные производные на их основе и показано, что способность к сульфатированию максимальна для фракций, выделенных нейтральными или кислыми водными растворами. Методом частичного кислотного гидролиза, с использованием минеральных кислот, получены и охарактеризованы лигноцеллюлозные порошковые формы из древесной зелени пихты.

Гранты для молодых ученых и аспирантов УрО РАН

1. Проект «Разработка конструкционных материалов для жестких условий эксплуатации на основе керамических наноламинатов».

Руководитель: н.с., к.т.н. Надуткин А.В.

Изучены закономерности гетерофазного взаимодействия в системе $\text{TiC}_x - \text{SiO}$ в условиях стационарного газового режима над реакционной зоной. Определена решающая роль стехиометрии исходного карбида титана на направление фазовых превращений и кинетику силицирования. Полученные результаты позволяют оптимизировать технологические режимы получения Ti_3SiC_2 при высокотемпературном гетерогенном взаимодействии в системе $\text{TiC} - \text{газообразный SiO}$.

В ходе изучения фазообразования и спекания в системе $\text{Ti} - \text{SiC}$ в условиях вакуума была выявлена корреляция размеров образующихся в материале пор с размерами исходных частиц титана. Формирование пор является результатом последовательности следующих процессов: 1) саморазогрев реакционной смеси за счет термически инициированного высокоэкзотермического взаимодействия в точках межфазного контакта Ti и SiC ; 2) плавление частиц титана и обогащение расплава кремнием и углеродом; 3) образование полостей на месте исходных титановых частиц в результате смачивания зерен карбида кремния расплавом; 4) кристаллизация наноламинатной фазы Ti_3SiC_2 из расплава, приводящая к фиксации пористой микроструктуры материала. Далее

для снижения пористости материалов на основе Ti_3SiC_2 -SiC было предложено использовать инфильтрацию титана в спеченные пористые карбидкремниевые изделия в режиме СВС. Проникновение расплава вглубь SiC может достигать примерно 3 мм. При этом наблюдается формирование плотной микроструктуры на основе Ti_3SiC_2 – SiC – TiSi_2 с остаточной пористостью менее 10%.

2. Проект «Оптическое разделение рацемических терпенофенолов с использованием хиральных реагентов на основе камфоры».
Руководитель: н.с., к.х.н. Буравлев Е.В.

Проведено разделение рацемических орто-изоборнилфенолов на энантиомеры с использованием в качестве хиральных помощников хлорангидрида (1*S*)-камфановой кислоты, (1*R*)-

камфор-сульфохлорида. В результате получены энантиобогащенные терпенофенолы со значениями ee 72-99%.

3. Проект «Изучение алкилирования пирокатехина спиртами с использованием органоалюминиевых соединений».

Руководитель: н.с., к.х.н. Федорова И.В.

В представленной работе изучено алкилирование пирокатехина изоборнеолом и гераниолом в присутствии фенолята алюминия $(\text{PhO})_3\text{Al}$ и изопропилата алюминия $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$. Показано, что каталитических количеств органоалюминиевых соединений в алкилировании пирокатехина гераниолом недостаточно для селективного получения целевых продуктов – геранилфенолов.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2010 ГОД

Выезд ученых за границу (включая поездки, оформленные не через ОВС УрО РАН и финансируемые за счет личных средств):

♦ **Кучин Александр Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н.** – участие в Азербайджано-Российском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», г. Баку, Азербайджан, 28-30 сентября 2010 г.

Представлен доклад А.В. Кучина, И.Ю. Чукичевой, А.Ф. Гоготова «Каталитический синтез новых пространственно затрудненных фенолов – перспективы применения».

Источник финансирования – средства РФФИ.

♦ **Рубцова Светлана Альбертовна, к.х.н.** – участие в Харбинской Международной выставке научно-технических достижений в рамках XXI Харбинской Международной торгово-экономической ярмарки, г. Харбин, провинция Хэйлунцзян, КНР, 10-21 июня 2010 г. Представлены инновационные разработки Института химии.

Посещение фармакологического предприятия Harbin Rharmaceutical Bioengineering Co. Ltd. Harbin Rharmaceutical Group R&D Center, которое занимается выпуском лекарственных

средств (в частности, антибиотиков), разработкой новых препаратов, а также исследованиями в области микробиологии и генной инженерии. Руководству предприятия переданы материалы рекламного характера по разработкам «Создание технологии производства субстанции лекарственного препарата Диборнол» и «Модификация растительных полисахаридов для создания эффективных заменителей гепарина».

Источник финансирования – средства приглашающей стороны и РФФИ.

♦ **Кучин Вадим Александрович** – участие в Харбинской Международной выставке научно-технических достижений в рамках XXI Харбинской Международной торгово-экономической ярмарки, г. Харбин, провинция Хэйлунцзян, КНР, 10-21 июня 2010 г.

Представлены инновационные разработки Института химии.

Источник финансирования – средства приглашающей стороны и госконтракта №02740.11.0081.

♦ **Кривошапкин Павел Васильевич, к.х.н.** – участие во Второй японско-российской конференции по наноматериалам и нанотехнологиям (2nd Japanese-Russian Young Scientists Confe-

rence on Nanomaterials and Nanotechnology), г. Токио, Япония.

Представлен доклад П.В. Кривошапкина, Б.Н. Дудкина, Е.Ф. Кривошапкиной «Preparation and Application of Nanosized Aluminum Oxide Particles and Fibers».

Источник финансирования – средства приглашающей стороны и внебюджетные средства института.

♦ **Родыгин Константин Сергеевич, к.х.н.** – участие в 24 Международном симпозиуме по химии органических соединений серы (24 International Symposium on Organic of Sulfur –ISOCS 24), г. Флоренция, Италия.

Представлен доклад Rodygin K.S., Rubtsova S.A., Kutchin A.V. «Asymmetric oxidation of nitrogen containing heterocyclic sulfides».

Источник финансирования – РФФИ.

Подписаны протоколы о намерениях с организациями:

1. Центр промышленно-технического сотрудничества в провинции Хэйлунцзян (Китайско-российский центр научно-технического сотрудничества и обмена), начальник отдела научно-технического освоения Гао Фей, помощник заведующего Жен Ли Вэй.

2. Международный центр по обмену наукой и техникой Ляонинской академии сельскохозяйственных наук (начальник отдела по сотрудничеству с Россией и странами Восточной Европы Чжао Няньли) по разработке «Разработка феромонных препаратов для мониторинга и борьбы с насекомыми-вредителями (лубоед, пилильщик, короед)».

3. Международный центр по обмену наукой и техникой Ляонинской академии сельскохозяйственных наук (начальник отдела по сотрудничеству с Россией и странами Восточной Европы Чжао Няньли) по разработке «Организация производства по получению препаратов для сельского хозяйства на основе комплексной переработки древесной зелени хвойных пород».

4. Харбинская промышленная компания «Цзинь жюнь» по разработке «Создание производства технических антиоксидантов и стабилизаторов».

5. Харбинская компания шинной и резиновой промышленности (директор Ли Ионь) по разработке «Разработка технологии получения гибридных композиционных материалов (высоконаполненные, армированные, теплостойкие композиты)».

6. Научно-техническая компания «Сянь Ин» (Cangchun, Xian Ying Science & Technology Co., Ltd.), директор Ли Чжи Цей (Li Zhi Cai), по разработкам «Создание производства технических антиоксидантов и стабилизаторов» и «Создание технологии производства субстанции лекарственного препарата Диборнол, обладающего гемореологической активностью и антиоксидантным действием».

7. Биотехнологическая компания Хон Ли (HONGLI BIOENGINEERING Co., LTD HEILONJIANG), президент компании Чжань Биньшань (Zhang Binshn), по разработке «Организация производства по получению препаратов для сельского хозяйства на основе комплексной переработки древесной зелени хвойных пород».

8. Харбинская компания по производству белков из растительного сырья (Harbin Liming plantprotein Technology Co. LTD.), директор Тя Иннань (Tia Yingnan). по разработке «Переработка растительных полимеров в порошковые лигноцеллюлозные материалы».

9. Хэйлундзянская академия лесного хозяйства (Heilongjiang Academy of Forestry Science & Technology Dept), директор Юй Винси (Yu Wenxi), по разработке «Разработка феромонных препаратов для мониторинга и борьбы с насекомыми-вредителями (лубоед, пилильщик, короед)».

Публикации

В 2010 г. труды сотрудников Института химии были опубликованы в следующих журналах:

Зарубежные издания:

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений
2. Neuroscience and Behavioral Physiology
3. Reports of the National Academy of Sciences of Belarus / Доклады Национальной академии наук Беларуси
4. Journal of International Scientific Publications: Ecology and Safety
5. Natural Science
10. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin
11. Вода: Химия и экология
12. Кинетика и катализ / Kinetics and Catalysis
13. Успехи геронтологии
14. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry
15. Доклады Академии Наук. / Doklady Chemistry (Doklady Akademii Nauk)
16. Макрогетероциклы / Macroheterocycles
17. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины / Bulletin of Experimental Biology and Medicine

Российские издания:

1. Биоорганическая химия / Russian Journal of Bioorganic Chemistry
2. Химия растительного сырья / Chemistry of Plant Raw Material
3. Журнал прикладной химии / Russian Journal of Applied Chemistry
4. Журнал физической химии / Russian Journal of Physical Chemistry
5. Вестник биотехнологии
6. Неорганические материалы / Inorganic Materials
7. Конструкции из композиционных материалов
8. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry
9. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология
18. Бюллетень сибирской медицины / Bulletin of Siberian medicine
19. Земледелие
20. Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов
21. Нефтепереработка и нефтехимия
22. Огнеупоры и техническая керамика / Refractories and Industrial Ceramics
23. Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry
24. Стекло и керамика / Glass and ceramics
25. Бутлеровские сообщения
26. Известия Коми НЦ УрО РАН

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Правовая защита научных разработок

1.1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности 7 заявок на выдачу патента РФ на изобретения:

♦ «Способ стимулирования роста и развития картофеля», авторы Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., Шморгунов Г.Т., Попов А.В., Тулинов А.Г.,

заявка № 2010100639, приоритет 11.01.10. (совместная заявка с Государственным научным учреждением НИПТИ АПК РК);

♦ «Способ получения полисахаридов из древесной зелени хвойных растений», авторы Макарова Е.Н., Шахматов Е.В., Патова О.А., заявка № 2010121802, приоритет 28.05.10. (совместная заявка с Учреждением РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН);

♦ «Способ получения диметилсульфоксида», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Рубцова С.А., заявка № 2010124091, приоритет 11.06.10.;

♦ «Способ обогащения шунгитовых пород», авторы Голдин Б.А., Надуткин А.В., Филиппов В.Н., Рябков Ю.И., Назарова Л.Ю., заявка № 2010124769, приоритет 16.06.10.;

♦ «Способ получения изоборниловых эфиров фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2010129872, приоритет 16.07.10.;

♦ «Способ стимулирования роста и развития озимой пшеницы», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка № 2010142141, приоритет 13.10.10. (совместная заявка с ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);

♦ «Способ получения водорастворимых аминотерпенофенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А., Буравлев Е.В., заявка № 2010143599, приоритет 25.10.10.

1.2. Получено 6 положительных решений на выдачу патента РФ на изобретение и 1 решение о государственной регистрации товарного знака (знака обслуживания):

♦ «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2008120876, приоритет 28.05.08., решение о выдаче от 01.04.10 г.;

♦ «Смешанный эфир целлюлозы, содержащий одновременно сульфатные и фосфатные группы и способ его получения», заявка № 2008138879, приоритет 30.09.08., решение о выдаче от 01.04.10 г.;

♦ «Способ получения хвойной кормовой добавки», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка № 200910284, приоритет от 27.01.09 г., решение о выдаче от 04.05.10 г. (совместная заявка с «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);

♦ «Способ получения изокамфилфенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2009129301, приоритет 29.07.09., решение о выдаче от 18.11.10 г.;

♦ «Товарный знак ВЭРВА», заявка №2009708131, приоритет 16.04.09 г., решение о государственной регистрации от 11.02.10 г.;

♦ «Нейропротекторное средство», авторы Плотников М.Б., Краснов Е.А., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка №2009115030, приоритет 20.04.09 г., решение о выдаче от 28.05.10 г. (совместная заявка с Учреждением РАМН НИИ фармакологии СО РАМН и Плотниковым М.Б.);

♦ «Средство, обладающее ретинопротекторной активностью», авторы Жданкина А.А., Логвинов С.В., Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка №2009117355, приоритет 06.05.09 г., решение о выдаче от 09.06.10 г. (совместная заявка с Учреждением РАМН НИИ фармакологии СО РАМН и Плотниковым М.Б.);

1.3. Получено 6 патентов РФ на изобретение и 1 свидетельство на товарный знак:

♦ № 2378817 «Способ стимулирования роста и развития масличных культур», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., приоритет от 04.05.08 г., опубл. 20.01.10.;

♦ № 2394807 «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., приоритет 28.05.08., опубл. 20.07.10.;

♦ № 2395524 «Смешанный эфир целлюлозы, содержащий одновременно сульфатные и фосфатные группы и способ его получения», приоритет 30.09.08., опубл. 27.07.10.;

♦ № 2402233 «Способ получения хвойной кормовой добавки», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., приоритет от 27.01.09 г., опубл. 27.10.10. (совместная заявка с «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);

♦ № 2406487 «Средство, обладающее ретинопротекторной активностью», приоритет 06.05.09 г., опубл. 20.12.10.; (совместный патент с Учреждением РАМН НИИ фармакологии СО РАМН и Плотниковым М.Б.);

♦ № 2406488 «Нейропротекторное средство», приоритет 20.04.09 г., опубл. 20.12.10.; (совместный патент с Учреждением РАМН НИИ фармакологии СО РАМН и Плотниковым М.Б.);

♦ Свидетельство № 408768 на товарный знак «ВЭРВА», приоритет 16.04.09 г., опубл. 17.05.10 г.

На конец 2010 г. поддерживается в силе 10 патентов РФ, 2 свидетельства на товарный знак.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Подготовлены и представлены материалы на региональные и международные выставки и конкурсы:

♦ Республиканский Конкурс «Золотой Меркурий года 2009» (диплом участника);

♦ XII Московский Международный салон промышленной собственности «Архимед-2010» (30 марта - 2 апреля 2010 г., г. Москва, КВЦ «Сокольники»). Диплом почтения и благодарности за активное участие в организации и проведении салона.

На конкурс были представлены и в последующем награждены медалью разработки:

- Щелочестойкая стеклопластиковая арматура и гибкие связи (золотая медаль, диплом Международного жюри);
- Разработка технологии производства высокоэффективных терпенофенольных антиоксидантов широкого спектра назначения (золотая медаль, диплом Международного жюри);
- Технология модификации растительных полисахаридов для создания эффективных заменителей гепарина (серебряная медаль, диплом Международного жюри).

♦ Научно-практическая конференция и выставка «Инновации РАН - 2010» (г. Казань, 1-4 июня 2010 г., Президиум Татарского научного центра).

♦ X Московский Международный салон инноваций и инвестиций (7-10 сентября 2010 г., г. Москва, ВЦ «Гостиный двор»). Диплом участника юбилейного салона.

На конкурс были представлены и в последующем награждены медалью разработки:

- Создание новых кормовых добавок для животноводства с адаптогенными и ростостимулирующими свойствами на основе комплексной переработки древесной зелени хвойных пород (серебряная медаль, диплом);
- Технологическая схема производства рабочих элементов из эпоксидных композитов для строительных высоконагруженных конструкций (серебряная медаль, диплом);
- Растительные полисахариды для пищевой и медицинской промышленности (бронзовая медаль, диплом).

♦ Республиканская специализированная выставка «Инновация-2010», 10-11 ноября 2010 г., г. Сыктывкар, выставочный зал Центра Международной торговли.

♦ II Республиканская молодежная научная выставка, г. Сыктывкар. Гран-при присуждено разработке «Сульфатированные производные целлюлозы для создания эффективных средств профилактики и лечения тромботических состояний».

Научно-организационная деятельность

**СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ,
в том числе в рамках федеральной (президентской) целевой программы
«Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки»**

В 2010 г. продолжалось сотрудничество:

1. С отраслевыми организациями:

- ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»;
- ОАО «Группа Илим», г. Коряжма;
- ОАО «Соликамскбумпром»;
- Центр ГСЭН, г. Коряжма;
- ООО «Лексирь»;
- ООО «Вэлдас»;
- ООО «Комикомпозит».

2. С учебными организациями:

- Сыктывкарский Лесной институт;
- Архангельский государственный технический университет;
- Башкирский Государственный Университет (БГУ), г. Уфа;
- Ухтинский государственный технический университет;
- Сыктывкарский государственный университет;
- Кировская государственная медицинская академия;
- Ивановский химико-технологический университет;
- ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»;
- Санкт-Петербургский государственный университет;
- Пермский Государственный Технический Университет;
- Курский госуниверситет;
- Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

3. С научными организациями:

- Институт химии растворов РАН (ИХР РАН), г. Иваново;
- Институт высокомолекулярных соединений (ИВС), г. С-Петербург;
- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), г. Москва;
- Институт органической химии Уфимского научного центра РАН (ИОХ УНЦ РАН), г. Уфа;

- Гематологический научный центр РАМН, г. Москва;
- Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург;
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт химии твердого тела, г. Екатеринбург;
- Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (отдел почвоведения), г. Сыктывкар;
- Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург;
- Институт химии растительных веществ им. ак. Юнусова С.Ю. Академии наук Республики Узбекистан, г. Ташкент;
- ИФОХ Национальной академии наук Республики Беларусь, г. Минск.

В 2010 г. сотрудниками Института химии дано более 53 оппонентских отзывов на диссертации и авторефераты диссертаций, сделаны научные и технические отчеты, экспертизы, заключения по различной научной и научно-технической продукции, рецензий монографий.

В Институте химии в 2010 г. под руководством сотрудников Института прошли дипломную практику и подготовили 25 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ. Также дано 25 рецензий на дипломные работы выпускников СыктГУ, СЛИ.

Сотрудниками Института Химии разработаны и читаются курсы лекций:

Сыктывкарский Лесной институт:

- «Химия древесины»; «Химия процессов ЦБП»; «Технология целлюлозы» (г.н.с., д.х.н. Демин В.А.);
- «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (зам. директора по научным вопросам, к.х.н. Рубцова С.А.);
- «Технология и оборудование лесохимических производств»; «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (н.с., к.х.н. Логинова И.В.);

- «Общая химическая технология»; «Оборудование ЦБП» (н.с., к.х.н. Щербакова Т.П.);
- «Коллоидная химия» (с.н.с., к.г.-м.н. Зайнуллин Г.Г.);
- «Системы управления химико-технологическими процессами» (с.н.с., к.ф.-м.н. Секушин Н.А.).

Сыктывкарский государственный

университет:

- «Органическая химия низкомолекулярных природных соединений», «Компьютерное моделирование в органической химии», «Металлоорганическая химия» (чл.-корр. РАН Кучин А.В.);
- «Химия порфиринов», «Физическая органическая химия», «Методы исследования природных соединений», «Спектроскопия ЯМР» (с.н.с., к.х.н. Белых Д.В.);
- «Органическая химия», «Химические основы жизни», «Промышленная органическая химия» (н.с., к.х.н. Мальшакова М.В.);
- «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты» (в.н.с., к.х.н. Чукичева И.Ю.);
- «Физическая и коллоидная химия» (с.н.с. Кривошапкин П.В.);
- «Общая химия», «Строение вещества» (д.х.н., зав. лабораторией «Керамического материаловедения» Рябков Ю.И.).

Сыктывкарский филиал Вятской сельскохозяйственной академии:

- «Неорганическая и аналитическая химия», «Органическая химия» (н.с., к.х.н. Логинова И.В.).

Межвузовский учебно-научный центр «Физико-химическая биология» (УНЦ ФХБ) организован в соответствии с совместным решением Президиума Коми НЦ УрО РАН и руководства Сыктывкарского госуниверситета (ректор СыктГУ, проф. Задорожный В.Н.) и Сыктывкарского Лесного института (директор СЛИ, проф. Большаков Н.М.) на базе СыктГУ и СЛИ (Приказ по СЛИ №115/о от 07.09.1999 г.). Директор УНЦ ФХБ – академик РАН Оводов Ю.С.

Заместитель – член-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.

Заместитель по СГУ – к.х.н. Залевская О.А.

Ученый секретарь – д.х.н. Кочева Л.С.

Продолжил свою работу, созданный в 2009 г., научно-образовательный центр «Химия и технология наноматериалов» НОЦ ХТНМ (26.06.2009 г, приказ ИХ №13/1).

Руководитель центра – директор ИХ Коми НЦ УрО РАН, член-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В. Заместитель руководителя по научной работе – зав. лаб. керамического материаловедения, д.х.н. Рябков Ю.И.

Заместитель по учебной работе – декан химико-биологического факультета, к.х.н. Пийр И.В.

В 2010 г. образованы два научно-образовательных центра:

✓ научно-образовательный центр **«Технология новых материалов» (НОЦ ТНМ)**, руководитель – директор Института химии, чл.-корр. РАН, д.х.н. А.В. Кучин, заместитель руководителя по научной работе – заведующий лабораторией «Керамического материаловедения» Института химии, д.х.н. Ю.И.Рябков; заместитель руководителя по учебной работе – проректор по научной работе ГОУ ВПО Ухтинского государственного технического университета И.Н. Андронов.

✓ научно-образовательный центр **«Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» (НОЦ ФАСЛФ)** Института химии Коми НЦ УрО РАН и ГОУ ВПО Кировская ГМА Росздрава. Руководитель центра – директор Института химии, чл.-корр. РАН А.В. Кучин; заместитель руководителя по научной работе – к.х.н. И.Ю.Чукичева; заместитель руководителя по учебной работе – д.м.н. Н.К.Мазина.

Кучин А.В., чл.-корр. РАН возглавлял кафедру органической химии в СыктГУ.

Демин В.А., д.х.н. – заведующий кафедрой ЦБП, ЛХ и ПЭ – целлюлозно-бумажной промышленности, лесохимии и промышленной экологии, (Сыктывкарский Лесной институт), Карманов А.П., г.н.с., д.х.н. – заведующий научной исследовательской лабораторией «ЭКО химия растительных веществ» (Сыктывкарский Лесной институт).

**Сотрудники Института химии Коми НЦ приняли участие
в 29 конференциях различного уровня**

Первая Всероссийская конференция золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2010»	Россия, Санкт-Петербург
I конференция серии ChemWasteChem: «Химия и полная переработка биомассы леса»; VI Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»	Россия, Санкт-Петербург
Международный симпозиум «Экология арктических и приарктических территорий»	Россия, Архангельск
10 совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»	Россия, Черноголовка
3 научная школа «Импеданс в электрохимических исследованиях»	Россия, Черноголовка
Всероссийская конференция «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем»	Россия, Иваново
VI Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»	Россия, Санкт-Петербург
Вторая японско-российская конференция молодых ученых по наноматериалам и нанотехнологиям	Япония, Токио
24 th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur	Florence, Italy
XIV научный семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»	Россия, Иваново, Плес
V Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010»	Россия, Москва
Научно-практическая конференция и выставка «Инновации РАН-2010»	Россия, Москва
VII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы»	Россия, Сыктывкар
II Международная конференция «Техническая химия от теории к практике»	Россия, Пермь
Междисциплинарная конференция совета молодых ученых	Россия, Екатеринбург
Всероссийский минералогический семинар с международным участием «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона»	Россия, Сыктывкар
V Российский семинар «Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов»	Россия, Сыктывкар
VII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы»	Россия, Сыктывкар
XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям	Россия, Санкт-Петербург
IX Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»	Россия, Санкт-Петербург
5 Евразийская конференция «Прочность неоднородных структур»	Россия, Москва
XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов -2010»	Россия, Москва
Азербайджано-Российский симпозиум «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки»	Азербайджан, Баку
XI Международная молодежная научная конференция «Севергеозкотех-2010»	Россия, Ухта
Всероссийская конференция «Проблемы адаптации человека к экологическим и социальным условиям севера»	Россия, Сыктывкар
Научно-практическая конференция «Юбилейные февральские чтения, посвященные 15-летию Сыктывкарского лесного института»	Россия, Сыктывкар
5 th Saint-Petersburg Young Scientists Conf. «Modern problems of polymer science»	Россия, Санкт-Петербург
II-ая научная конференция Армянского химического общества «Новые материалы и процессы»	Армения, Ереван
Научно-практическая конференция МЕДБИОТЕК-5 «Национальная сеть биологического скрининга (НСБС)» в рамках 2-го Международного конгресса "ЕвразияБио"	Россия, Москва

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УРО РАН ПО ИТОГАМ 2009 ГОДА

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ

Родыгин К.С., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Лаборатория химии окислительных процессов

Интерес к хиральным сульфоксидам обусловлен их широким применением в асимметрическом синтезе [1, 2], в качестве антидепрессантов и антиоксидантов [3], ингибиторов желудочной кислоты [4, 5]. Биологическая активность и высокая эффективность использования сульфоксидов в асимметрических трансформациях во многом объясняется большой конфигурационной стабильностью сульфоксидной группы. Значительный интерес к хиральным сульфоксидам поддерживается также благодаря обнаружению биологически активных сульфоксидов определенной конфигурации [6, 7]. Существует несколько подходов к получению сульфоксидов, но наиболее распространенный метод синтеза – селективное окисление доступных сульфидов [8, 9]. Стоит отметить, что для получения энантиомерно обогащенных сульфоксидов используют различные каталитические системы. К ним относится модифицированная система Шарплесса ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4/\text{DET}/\text{H}_2\text{O}$), позволяющая проводить энантиоселективное окисление сульфидов [10-14]. Однако для успешной работы данной системы необходимы эквивалентные количества реагентов и катали-

затора и постоянный контроль за содержанием воды.

Альтернативным катализатором для получения энантиомерно обогащенных сульфоксидов является система Больма ($\text{VO}(\text{acac})_2$ /хиральные азометины), основанная на получаемых *in situ* ванадиевых комплексах с хиральными основаниями Шиффа. Использование каталитических количеств (примерно 1%) данных комплексов, дешевого пероксида водорода в качестве окислителя и простота проведения реакций без контроля за содержанием воды выгодно отличает данные системы.

Согласно ряду исследований, модифицированная система Шарплесса является наиболее эффективной для получения энантиомерно обогащенных имидазолсодержащих сульфоксидов. Однако недостатки этой системы стимулируют поиски новых лигандов для системы Больма, позволяющей использовать минимальные количества катализатора.

В настоящей работе путем хемоселективного окисления сульфидов **1** и **2** были получены сульфоксиды **1a** и **2a** (схема 1).

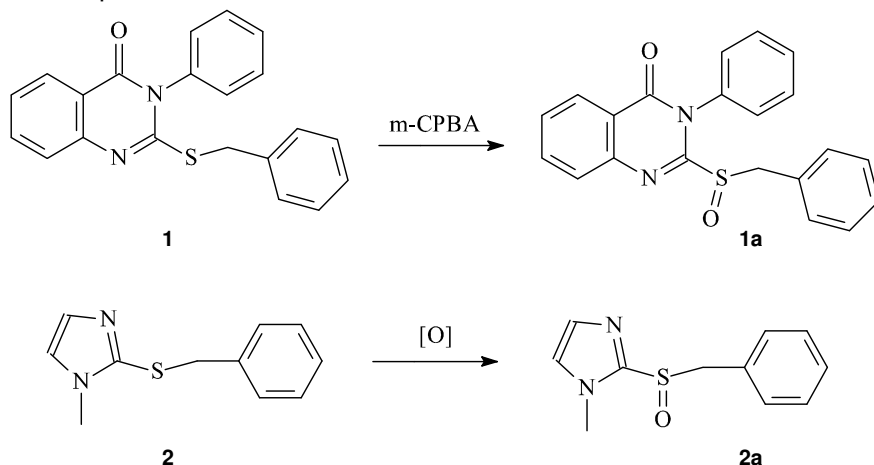


Схема 1. Получение 2-(бензилсульфинил)-2-фенилхинозаolin-4-она и 2-(бензилсульфинил)-1-метилимидазола.

В первом случае окислителем служила *мета*-хлорпероксибензойная (*m*-CPBA) кислота, т.к. с помощью других окислителей получить сульфоксид не удалось, во втором случае окислителями являлись органические и неор-

ганические пероксиды (*трет*-бутилгидропероксид (TBHP), кумилгидропероксид (CHP), пероксид водорода).

Для хемоселективного окисления **3** и **4** также была использована *m*-CPBA (схема 2).

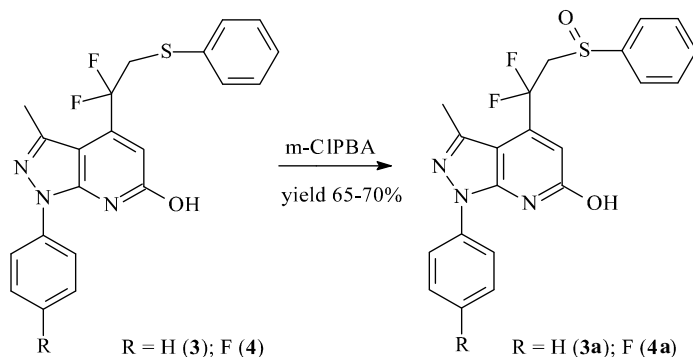


Схема 2. Хемоселективное окисление пиразолсодержащих сульфидов.

Сульфоксиды **3a** и **4a** могут существовать как в лактимной, так и лактамной форме.

Окончательно структуры соединений были установлены методом РСА (рис. 1 и 2).

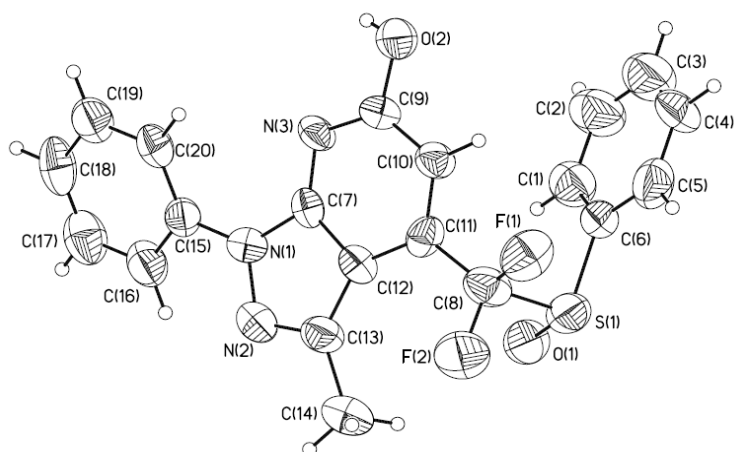


Рис. 1. Общий вид молекулы **3a** по данным РСА.

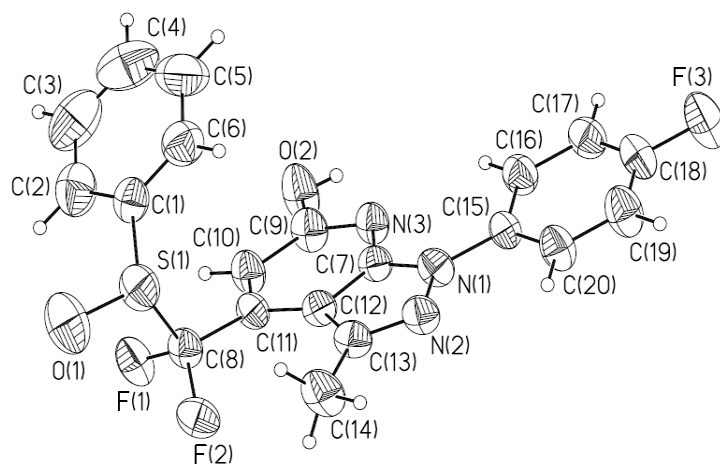


Рис. 2. Общий вид молекулы **4a** по данным РСА.

Диоксид хлора является достаточно универсальным и доступным окислителем. Перспективным его использование является и благодаря селективности протекающих процессов при подборе необходимых условий. Несмотря на то, что применение других окислителей также приводит к сульфоксидам, диоксид хлора является более предпочтительным вследствие своей селективности в реакциях окисления сульфидов. Окисление велось водным, газо-

образным диоксидом хлора, а также в среде органического растворителя (схема 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что выход продуктов не зависит от способа подачи окислителя и составляет 52-97%. Структура полученных сульфоксидов установлена методами ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, данными элементного анализа. Однозначно структуру некоторых сульфоксидов удалось установить методом PCA.

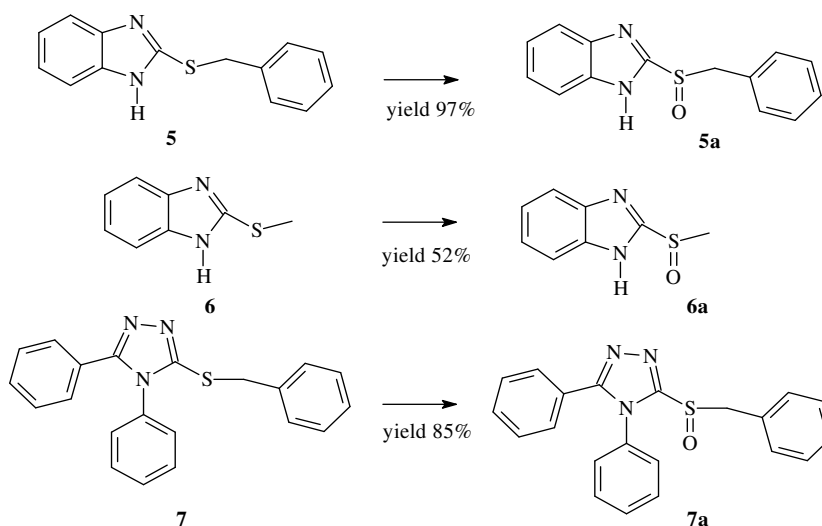


Схема 3. Хемоселективное окисление сульфидов диоксидом хлора.

Для асимметрического окисления *p*-нитрофенилсодержащих сульфидов была выбрана каталитическая система Больма, позволяющая

получать энантимерно обогащенные сульфоксиды в присутствии 1-2% катализатора (схема 4).

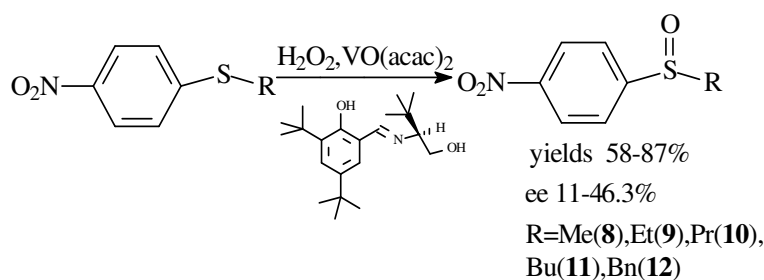


Схема 4. Асимметрическое окисление сульфидов по Больму.

Модифицированная система Шарплесса оказалась эффективна при окислении 3-(бензилсульфанил)-4,5-дифенил-1,2,4-триазола (7). Замена ТВНР на СНР привела к увеличению энантиомерного избытка до 80%. Такое увеличение энантиоселективности мы объясняем возникающими дополнительными пространственными затруднениями, создаваемыми более объемными радикалами молекул СНР. Это приводит к снижению скорости реакции и уве-

личению ее сульфоксида. Оптимальной для асимметрического окисления 5-метилсульфанил-1-фенилтетразола (14) оказалась система Фуджита с использованием в качестве лиганда, синтезированного нами, основания Шиффа (схема 5).

При окислении подобных субстратов также эффективной оказалась модифицированная система Шарплесса и система Больма с коммерческим салицилальдиминном (схема 5).

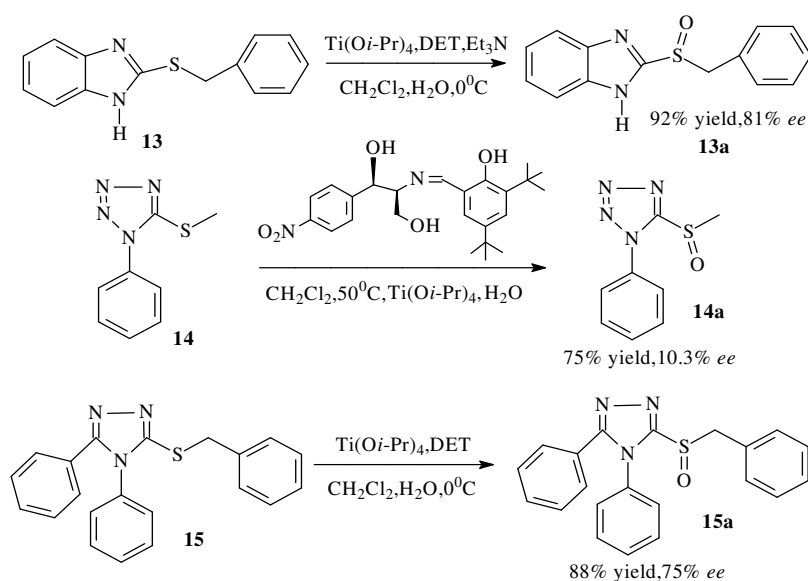


Схема 5. Асимметрическое окисление полифункциональных сульфидов.

Структура полученных сульфоксидов подтверждена методами ЯМР-спектроскопии, а для **13** и **14** – методом РСА (рис. 3 и 4).

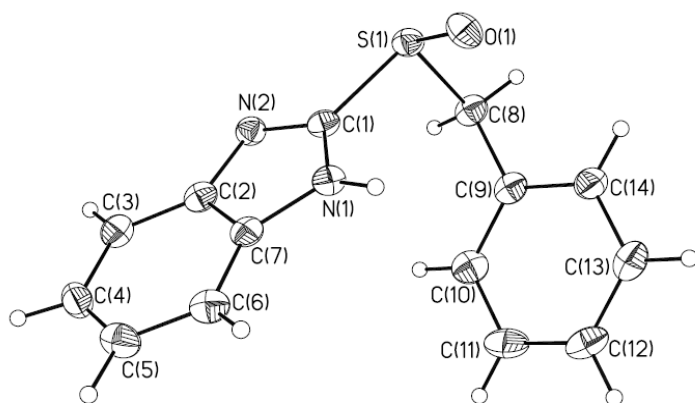


Рис. 3. Общий вид молекулы **13** по данным РСА.

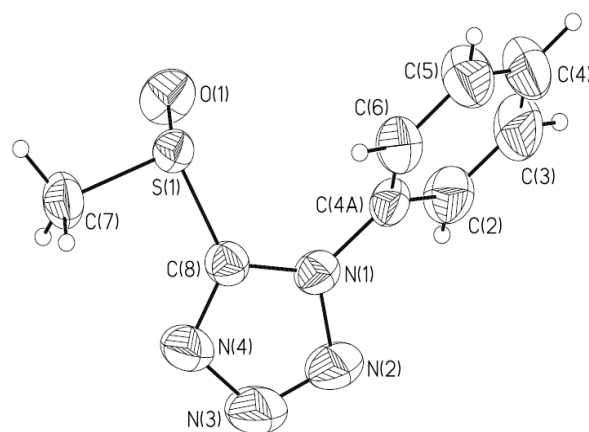


Рис. 4. Общий вид молекулы **14** по данным РСА.

Таким образом, синтезированы новые полифункциональные сульфиды и сульфоксиды, подобраны условия хемоселективного окисления сульфидов различными окислителями, получены сульфоксиды с выходами до 95% и ее до 81%, изучен процесс асимметрического окисления нескольких сульфидов различными каталитическими системами.

Благодарности

Авторы благодарят В.И.Полукеева (ЗАО «Вектон») за исходные азотсодержащие гетероциклические сульфиды и к.х.н. П.А.Слепухина (ИОС им. И.Я.Постовского, г. Екатеринбург) за проведение рентгеноструктурных исследований.

Литература

1. Minoru U. // Chem. Pharm. Bull., 1989. V. 37. N. 21. P. 210.
2. Holt S., Howden C.W. // Digestive Diseases and Sciences. 1991. V. 36. N. 4. P. 385-393.
3. Shin J.M., Cho Y.M., Sachs G. // J. Am. Chem. Soc., 2004. V. 126. N. 25. P. 7800-7811.
4. Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 1933-1953.
5. Fernandez I., Khair N. // Chem. Rev., 2003. V. 103. P. 3651-3705.
6. Толстиков А.Г., Толстиков Г.А., Ившина И.Б., Гришко В.В., Толстикова О.В., Глушков В.А., Хлебникова Т.Б., Волчо К.П. Современные проблемы асимметрического синтеза. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 207 с.
7. Прилежаева Е.Н. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998. 162 с.
8. Graber D.R., Morge R.A., Sih J.C. // J. Org. Chem., 1987. V. 52. P. 4620-4622.
9. Ozaki S., Ortiz de Montellano P.R. // J. Am. Chem. Soc., 1995. V. 117. P. 7056.
10. Katsuki T. // Synlett, 2003. V. 3. P. 81-297.
11. Tohma H., Takizawa S., Watanabe H., Fukuoka Y., Maegawa T., Kita Y. // J. Org. Chem., 1999. V. 64. P. 3519-3523.
12. Cotton H., Elebring T., Larsson M., Li L., Sörensen H., von Unge S. // Tetrahedron: Asymmetry, 2000. V.36. P. 3819-3825.
13. Климова Е.А, Хоменко Т.М., Курбакова С.Ю., Комарова Н.И., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г. Патент РФ № 2341524. 2008.
14. Seenivasaperumal M., Federsen H.J., Ertan A., Szabo K.J. // Chem. Commun., 2007. P. 2187-2189.

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ: НОВЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Торлопов М.А., Макарова Е.Н.

Лаборатория химии растительных полимеров

Представлены новые методы синтеза 6,3-О-сульфата хитозана и 2,3-О-сульфата целлюлозы с использованием метода защитных групп. Предложен метод сульфатирования пектиновых полисахаридов, выделенных из зелени пихты (абиенанов).

Введение

Сульфатированные полисахариды (СП) широко представлены в животном и растительном мире. Интерес к биополимерам этого класса обусловлен активной ролью, которую они играют в различных биологических процессах, их свойствами, востребованными в медицине. В настоящее время исследования в сфере медицинского применения сульфатированных полисахаридов акцентированы на изучении их антитромботических, противовирусных и противовоспалительных свойств. Используются СП как природного происхождения, так и полученные в результате модификации различных полисахаридов [1, 2, 3].

Создание фармакологически активных полимеров на основе СП включает разработку новых методов синтеза, создание СП с новой архитектурой, решение проблемы использования растительных полисахаридов, выделенных из новых источников.

На примере производных целлюлозы нами рассмотрен метод получения сульфатированных полисахаридов с амфифильными свойствами. Кроме того, нами предложены методы получения сульфатированных производных хитозана. Обычным методом получения сульфатов хитозана является его сульфатирование, после активации, заключающейся в нейтрализации солей этого полисахарида с последующим вымещением воды органическими растворителями [4] либо сульфатирование в водном растворе [5]. В обоих случаях используют токсичные третичные амины или пиридин, а сульфатированию подвергается аминогруппа полимера с получением сульфаминовых производных.

Нами также предложен доступный метод сульфатирования полисахаридов хвои пихты сибирской – абиенанов, выделенных водными растворами с различным значением pH. Абие-

наны, относящиеся к пектиновым полисахаридам, представляют значительный интерес как самостоятельные полимеры и как основа для последующих модификаций в направлении получения материалов медицинского применения.

Цель данной работы – изучение методов получения сульфатированных производных растительных полисахаридов – целлюлозы, хитозана и полисахаридов хвои пихты сибирской.

Материалы и методы

Приборы и реактивы.

ИК спектры получены на ИК-Фурье спектрометре MIR-8000 (ORIEL) в таблетках KBr. ЯМР ^{13}C спектры получены на приборе Bruker – 300 (15000 накоплений, время релаксации 3,5 с). Элементный анализ образцов модифицированных полисахаридов осуществляли на приборе EA-1110 фирмы «CE instruments». Количественный анализ тритильных групп в тритилцеллюлозе осуществляли методом гравиметрии [6].

Хитозан со степенью деацетилирования 0,86 (определяли методом потенциометрического титрования). Хлопковая МКЦ производства АО «Полиэкс» (г. Бийск) с $\text{СП}_{\text{ср}} = 230$ (определение в кадоксене [7]). Хлорсульфоновая кислота (ClSO_3H) ч.д.а., изо-пропанол х.ч., аминсульфоновая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) ч.д.а, NaOH ч.д.а. ДМФА, ДМАА осушали с BaO и перегоняли.

Модификация хитозана.

Солянокислый хитозан получали обработкой хитозана 10% раствором концентрированной соляной кислоты в этаноле. Полимер отделяли, промывали этанолом до нейтральной реакции и сушили в вакууме.

Соли хитозана и сульфокислот получали по следующему методу: 1,0 г хитозана (5,98 ммоль) диспергировали в 30 см³ воды и выдерживали при перемешивании 1 ч при 80 °С. К остывшей смеси прибавляли бензолсульфокислоту или *n*-толуолсульфокислоту из расчета 2,0 моль сульфокислоты на свободную аминогруппу хитозана. Смесь оставляли на 8 ч при 20 °С и перемешивании, после чего упаривали под вакуумом при 30 °С, добавляли 5 объемов 96% этанола для осаждения полисахарида, отделяли осадок на центрифуге и очищали полученную поли-

соль в аппарате Сокслета (70% этанолом) с контролем pH. Полученную полисоль сушили в вакууме при 65°C.

В типовой реакции хитозан и его полисоли с соляной кислотой, бензолсульфокислотой или *п*-толуолсульфокислотой активировали в ДМФА (растворитель брали в расчете 7 см³ на ммоль

полимера) при 65°C в течение 4 ч, после чего смесь оставляли на 2 ч при температуре 20°C. Затем к реакционной смеси прибавляли расчетное количество NH₂SO₃H и осуществляли реакцию в течение 5 ч при постоянном перемешивании и заданной температуре.

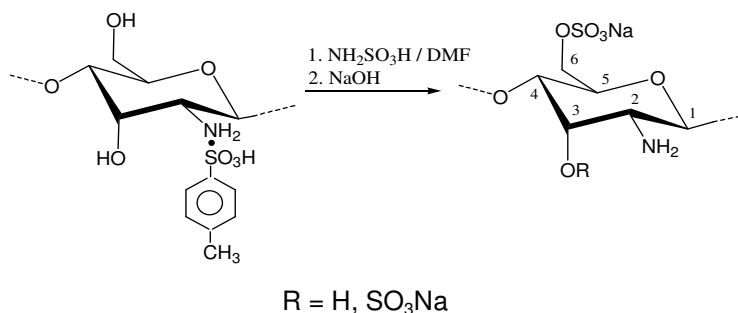


Схема 1. Реакция соли хитозана и *п*-толуолсульфокислоты с NH₂SO₃H.

После охлаждения реакционной смеси до 20°C осадок отделяли, промывали 70% водным этанолом до нейтральной реакции. Полученный продукт диспергировали в 10% водном растворе NaOH, перемешивали в течение 3 ч, осаждали этанолом, отделяли, очищали методом диализа, выделяли и затем сушили в вакууме при 65°C.

ЯМР ¹³C, D₂O; δ, м.д.: 57,3(C6), 67,1 (C6-S), 71-78(C2-C5), 103,1(C1), 167,2 (C=O остатки ацетамидных групп).

ИК (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 3481 (OH), 1230 (O-S), 809 (SO₂).

Синтез 6-О-третилцеллюлозы и 2,3-О-сульфата третилцеллюлозы.

Третилцеллюлозу получали по методу [8] с небольшими изменениями. К раствору целлюлозы в 10 % ДМАА при перемешивании в токе

аргона прибавляли трехкратный мольный избыток третилхлорида и пиридина. Реакцию вели 5 часов при 90°C, после чего третилцеллюлозу осаждали этанолом и очищали в аппарате Сокслета.

В типовой реакции сульфатирования 1,0 г 6-О-третилцеллюлозы (26 ммоль в расчете на элементарное звено) растворяли в 20 см³ ДМФА, после чего прибавляли 156 моль комплекса SO₃ пиридин. Реакцию вели в течение 2 часов при 50°C. Полученный продукт диспергировали в 4% водном растворе NaOH, перемешивали 3 часа, осаждали этанолом, отделяли, очищали методом диализа, выделяли и затем сушили в вакууме при 65°C.

ЯМР ¹³C, D₂O; δ, м.д.: 59,83(C6), 72-80(C2-C5), 100,84(C1), 141,22-147,28 (Ar).

ИК (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 3061 (OH), 1489 (Ar), 1261 (O-S), 810 (SO₂), 767.

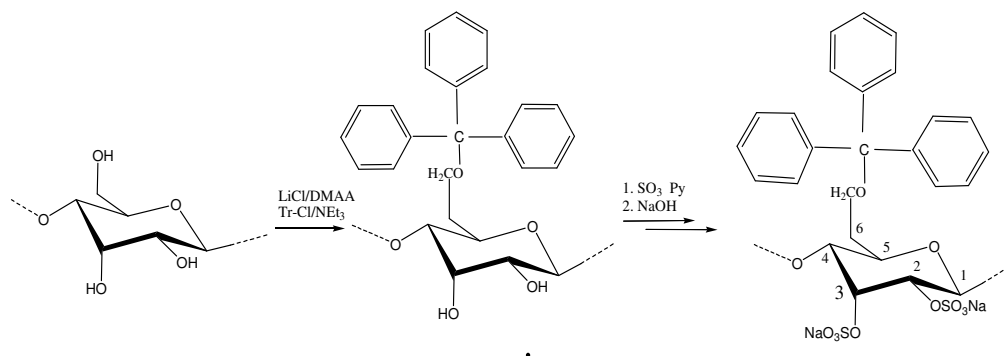


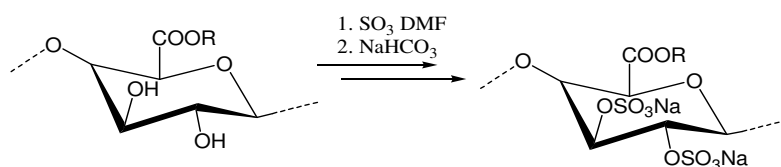
Схема 2. Синтез 6-О-третил 2,3-О-сульфата третилцеллюлозы.

Сульфатирование пектиновых полисахаридов, выделенных из зелени пихты (абиенанов).

Навеску полисахарида термостатировали для набухания в сухом ДМФА при 60°C в течение 2 ч (3-5% концентрация полимера). Затем при охлаждении реакционной смеси (3-5°C) по каплям вводили раствор ClSO_3H в ДМФА и перемешивали при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 3 часа.

По окончании этого времени гомогенную реакционную смесь переносили в пятикратный избыток ацетона, выпавший полисахарид отделяли, нейтрализовали NaHCO_3 , очищали методом диализа, выделяли и затем сушили в вакууме при 65°C.

ИК (KBr , ν_{max} , cm^{-1}): 3502 (OH), 2962 (CH_2), 1741 (C=O), 1230 (O-S), 810 (SO_2).



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

Схема. 3. Сульфатирование пектиновых полисахаридов, выделенных из зелени пихты (абиенанов).

Результаты и их обсуждение

Хитозан. В представленной работе нами рассматриваются методы синтеза сульфатированных производных растительных полисахаридов и их дальнейшая модификация. Хотя основными источниками получения хитина и хитозана считают панцири ракообразных, этот полисахарид близок по строению к целлюлозе и, кроме того, обнаружен в некоторых низших растениях [9].

Для синтеза сульфатированных производных хитозана нами применен метод этерификации его соли с толуолсульфокислотой. Эта полисоль, в отличие от традиционных соляно- и уксуснокислых солей хитозана, растворима в полярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА), что позволяет проводить реакцию этерификации в гомогенных условиях. Результаты изучения процесса этерификации полисолей хитозана представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и результаты сульфатирования солей хитозана

№ п/п	Кислота-солеобразователь	Сульфатирующий агент	Избыток сульфатирующего агента, моль/моль	Степень сульфатирования
1	HCl	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	5	0,00
2	бензолсульфокислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	5	менее 0,10
3	<i>n</i> -толуолсульфокислота	ClSO_3H	5	менее 0,10
4	<i>n</i> -толуолсульфокислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	2	0,10
5	<i>n</i> -толуолсульфокислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	4	0,44
6	<i>n</i> -толуолсульфокислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	5	0,90
7	<i>n</i> -толуолсульфокислота	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	7	1,38

Как видно из представленных данных, полисоль хитозана и соляной кислоты не растворима в ДМФА в результате обработки сульфатирующим агентом не образует сложный эфир. Сульфатирование частично набухающей полисоли хитозана и бензолсульфокислоты приводит к получению сульфатов со степенью

замещения $< 0,1$. Наиболее активным сульфатирующим агентом в данном случае следует признать аминсульфоновую кислоту. Обработка растворимых в ДМФА полисолей хитозана и *n*-толуолсульфокислоты хлорсульфоновой кислотой приводит к получению низкозамещенных продуктов (табл. 1, № 3). Метод ис-

пользования солей хитозана и *n*-толуолсульфокислоты для получения сульфатов хитозана, позволяет защитить аминогруппу полимера от действия сульфатирующего агента. Расшифровка ЯМР ^{13}C -спектра полученных производных показывает отсутствие сульфамидной группы при С2-углеродном атоме элементарного звена.

Тритилцеллюлоза. Использование тритильной защитной группы в химии сахаров имеет большое значение. Помимо открывающихся возможностей проведения стереоспецифичных

реакций по вторичным гидроксильным группам сахаров, введение этой объемной гидрофобной группы позволяет получать амфифильные производные полисахаридов, например, целлюлозы (при условии введения гидрофильных заместителей при С2 и С3 углеродных атомов элементарного звена этого полисахарида). Нами осуществлено сульфатирование тритилцеллюлозы комплексом триоксид серы–пиридин в гомогенной реакционной среде (табл. 2).

Таблица 2

Условия и результаты сульфатирования тритилцеллюлозы

№ п/п	Избыток ClSO_3H , моль	Температура синтеза, °С	Полученная C_3S	Растворимость
1	3,0	25	0,4	Ацетон, ДМСО; в воде нерастворим
2	4,5	25	1,2	ДМСО; в воде и ацетоне нерастворим
3	4,5	50	1,4	Ограничено набухает в воде
4	5,0	50	1,8	Вода, ДМСО
5	6,0	50	2,0	Вода

При температуре реакции 50°С получены продукты с полностью этерифицированными вторичными гидроксильными группами. С увеличением степени сульфатирования растворимость сульфатов тритилцеллюлозы в органических растворителях падает. Продукт полного замещения вторичных гидроксильных групп растворим только в воде. По-видимому, полученный полимер может быть использован не только как модельное соединение для исследования перспективных биоразлагаемых полимерных ПАВ, но и более традиционно – для дальнейшей модификации, например, получения региоселективно-этерифицированных производных целлюлозы после снятия тритильной защиты.

Полисахариды пихты (абиенаны). Используемые для получения сульфатированных производных полисахариды пихты сибирской по своему строению относятся к пектиновым соединениям. Для сульфатирования абиенанов нами использован комплекс, образуемый хлорсульфоновой кислотой и ДМФА. Реакция сульфатирования протекает в гомогенной среде, т.к. абиенаны быстро растворяются в ДМФА при добавлении избытка хлорсульфоновой кислоты, по-видимому, вследствие высокой скорости сульфатирования – образования сольбилизирующего полисахарид полуэфира серной кислоты. Результаты сульфатирования абиенанов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Условия и результаты сульфатирования абиенанов*

№ п/п	Фракция, экстрагент	Степень замещения C_3S	Выход, % мас. к исходному полимеру
1	A1, вода	0,98	55
2	A2, водн. KOH	0,45	87
3	A3, водн. HCl	0,86	71
4	Полигалактоуронан	1,36	115

* данные по синтезу и степени замещения приведены в пересчете на полигалактоуронан. Избыток ClSO_3H 5 моль на элементарное звено полисахарида.

Значительное различие достигнутой степени сульфатирования для представленных образцов полисахаридов пихты объясняется, по-видимому, различным составом фракций (A1-A3). В результате использования разных экстрагентов полученные фракции, кроме собственно абиенана, содержат побочные соединения – белок и сопутствующие полисахариды. Химическая структура выделенного различными экстрагентами абиенана отличается и по степени этерификации карбоксильных групп основной полигалактоуроновой цепи, и по моносахаридному составу боковых цепочек.

В целом, мы наблюдаем уменьшение способности к сульфатированию в ряду фракций полигалактоуронан→A1→A3→A2. Можно предположить, что такое распределение связано и с химической структурой абиенана данной фракции, и с наличием примесных полимеров, в том числе белка, содержание которого максимально во фракции A2 и достигает 5 %.

Заключение

Таким образом, нами предложен новый метод сульфатирования хитозана, преимуществом которого является возможность получения продуктов с высокой степенью замещения, а также определенная региоспецифичность реакции. Исследован метод получения 6-О-три-тил 2,3-О-сульфата целлюлозы, перспективного в качестве модельного дифильного полимера, а также для дальнейшей модификации целлюлозы. На основе полисахаридов пихты сибирской получены сульфатированные производные и показано, что способность к сульфатированию максимальна для фракций этого полимера, выделенных нейтральными или кислыми водными растворами.

Литература

1. Ono L., Wollinge W., Rocco I. In vitro and in vivo antiviral properties of sulfated galactomannans against yellow fever virus (BeH 111strain) and dengue1virus (Hawaii strain) // *Antiviral Research*, 2003. V. 60. P. 201-208.
2. Yoshida T., Yasuda Y., Mimura T. Synthesis of curdlan sulfates having inhibitory effects in vitro against AIDS viruses HIV-1 and HIV-2 // *Carb. Res.* V. 276, 1995, P. 425-436.
3. Baumann H., Liu C., Faust V. Regioselectively modified cellulose and chitosan derivatives for mono-and multilayer surface coatings of hemocompatible biomaterials // *Cellulose*, 2003. N.10. P. 65-74.
4. Vongchan P., Sajomsang W., Subyen D. Anticoagulant activity of a sulfated chitosan // *Carb. Res.*, 2002. № 337. P. 1233-1236.
5. Holme K.R., Perlin A.S. Chitosan N-sulfate. A water soluble polymer // *Carbohydr. Res.*, 1997. № 302. P. 7-12.
6. Hearon W.M., Gordon D.H., Charles R.F. Cellulose trityl ether // *J. Am. Chem. Soc.*, 1943. V. 65. №. 12. P. 2449-2452.
7. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // *ЖПХ*, 1966. № 1. С. 176-180.
8. Zhilian Y., Cowie M.G Preparation and chiroptical properties of a regioselectively substituted cellulose ether with PEO side chains // *Macromolecules*, 2002. V.35. № 17. P. 6572-6577.
9. Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Карбоксиметилированные производные хитина и хитозана. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 102 с.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕЛЕКТИВНЫХ СЛОЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.

Лаборатория ультрадисперсных систем

Процесс нанесения и получения золь-гель методом селективных микро-, ультра- и нано-фильтрационных слоев керамических мембран сложен и многостадийен. Он зависит от ряда факторов, к которым относят размер и концентрацию частиц в золе, pH среды, вязкость композиции, связанную с ними агрегативную устойчивость золя, а также температурный режим сушки и прокаливания после нанесения золя на подложки и др.

Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев керамических мембран заключается в нанесении композиции, состоящей из золя определенного вещества, связующего, пластификатора, модифицирующих добавок, на пористую подложку фильтрующего элемента.

Размер пор селективного слоя можно регулировать изменением размера частиц исходного золя, состава композиции, условий термической обработки. Кроме диаметра пор большее значение имеет толщина получаемых селективных слоев, которая должна быть минимальной, чтобы минимизировать гидравлическое сопротивление потоку фильтруемой среды, т.е. увеличить производительность мембран (на практике толщина селективного слоя 2-10 мкм). Регулировать толщину слоя можно изменением концентрации золя; pH среды (поддерживая золь в области максимальной устойчивости, получают наиболее плотную упаковку и самые тонкие слои с самыми мелкими порами); вязкости композиции. Наличие органического связующего при сушке и обжиге способствует снятию внутренних напряжений и увеличению пористости; пластификаторы добавляют для предотвращения растрескивания при усадке слоя во время выгорания связующего [1]. Керамические мембраны с селективным слоем на основе наночастиц и нановолокон могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов.

Цель работы – разработка методов синтеза керамических и композиционных мембран для

тонкой фильтрации на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия с использованием полимеров. Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач: провести синтез золь-гелей оксида алюминия из неорганических прекурсоров; определить размеры частиц полученных систем; разработать методику синтеза пленок на основе наночастиц оксида алюминия с использованием водорастворимых полимеров; разработать методику синтеза микропористой керамической подложки для проведения испытаний фильтрационных свойств мембран.

Синтез золя оксида алюминия проводили, используя реакцию гидролиза кристаллогидрата хлорида алюминия - $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии раствора аммиака. Количество соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали, исходя из требуемого значения массовой доли дисперсной фазы в золе в пересчете на оксид алюминия. Гидролиз соли алюминия проводили при комнатной температуре.

На основании УФ спектров поглощения, снятых на спектрометре UV – 1700 (PharmaSpec) фирмы SHIMADZU, проводили определение размеров частиц дисперсной фазы в золь-гелях гидратированного оксида алюминия турбидиметрическим методом, где они варьируются от 10 до 20 нм (рис. 1).

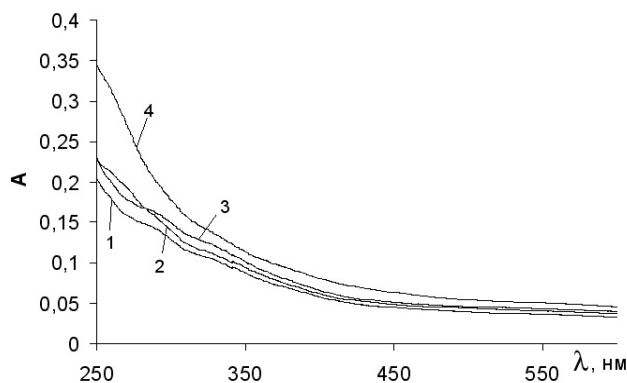


Рис. 1. УФ спектры поглощения золь-гелей гидратированного оксида алюминия (с различным содержанием дисперсной фазы (1–4)).

Для получения пленок на основе наночастиц оксида алюминия в золи добавляли водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт, полиакриламид, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон), которые использовались в качестве связующего, т.к. позволяют регулировать вязкость зольей [2]. Наилучшие результаты получены с использованием поливинилового спирта (ПВС). Добавление ПВС проводили в различных количествах при перемешивании и нагревании системы до 80 °С. После диализа отливали пленки полимера, наполненного частицами оксида алюминия, и проводили сушку в течение суток. Образовывались прозрачные пленки полимера. Исходя из результатов дериватографии, была выбрана следующая программа термообработки полимерных пленок: начальная сушка с медленным подъемом температуры до 180 °С со скоростью 1 °С/мин и 30 - минутная выдержка, при этом происходит удаление физически адсорбированной воды; повышение температуры с той же скоростью до 380 °С и 30 - минутная выдержка для удаления химически адсорбированной воды и разложения ПВС; повышение температуры до 460 °С и 30 - минутная выдержка, при этой температуре происходит выгорание связующего; дальнейшее повышение температуры до 600 °С и 30 - минутная выдержка (происходит спекание частиц оксида алюминия). Дериватограмма представлена на рис. 2.

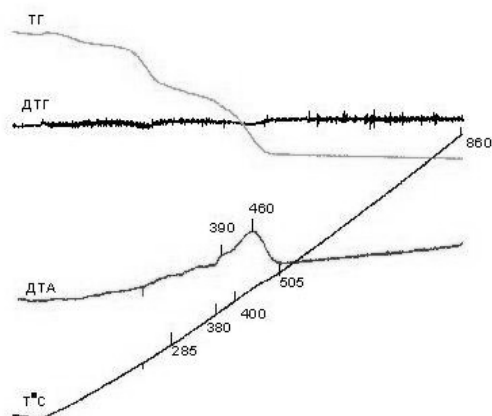


Рис. 2. Дериватограмма пленки ПВС с наночастицами оксида алюминия.

Установлено, что качество обожженных пленок оксида алюминия зависит от начального содержания наночастиц в полимерной пленке. Были сняты ИК спектры полимерных пленок на спектрометре IRPrestige-21 фирмы SHIMADZU с

использованием приставок НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение) и диффузного отражения.

Спектры внутреннего отражения наблюдают, когда исследуемый образец находится в контакте с призмой из оптически менее плотного материала (селенид цинка ZnSe). Излучение проходит сначала через призму и ее границу с образцом под углом, превышающим критический (т.е. угол падения, при котором преломление света в образец прекращается), а затем проникает в образец (на глубину до 1-2 мкм), где теряет часть своей энергии и отражается. Таким образом, получаются спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [3].

Идея метода оценки пористости заключается в анализе влияния рассеяния на ИК спектр образца [4]. Зная показатель преломления кристалла приставки НПВО и исследуемых объектов, можно оценить глубину проникновения ИК излучения в приповерхностный слой образца d по следующему соотношению:

$$d = \frac{\lambda_1}{2\pi \left(\sin^2 \theta - \frac{n_2^2}{n_1^2} \right)^{1/2}} \quad (1)$$

где $\lambda_1 = \frac{\lambda}{n}$ – длина волны в элементе НПВО, м;

λ – длина волны в максимуме выбранной ИК полосы поглощения (слабо зависящая от структурных изменений), м;

n_1 – показатель преломления элемента НПВО;

n_2 – показатель преломления полимерного образца;

θ – угол падения ИК излучения на образец.

Обработка спектров НПВО позволяет рассчитать коэффициент экстинкции, который является мерой общей пористости образца в диапазоне размеров от 1 до 100 мкм, по следующему соотношению:

$$\varepsilon = \frac{A}{d} \quad (2)$$

где A – оптическая плотность выбранной ИК полосы поглощения; d – толщина пленки, м.

Известно, что коэффициент экстинкции аналитической ИК полосы по линейному закону связан с поверхностной концентрацией пор в диапазоне размеров от 1 до 100 мкм. Для ис-

следуемых образцов получена следующая линейная спектроскопическая зависимость (рис. 3).

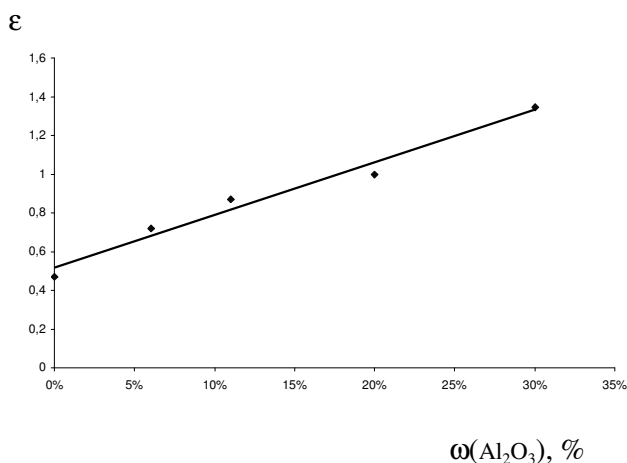


Рис. 3. Зависимость коэффициента экстинкции полимерных пленок от содержания оксида алюминия в них.

Установлено, что с увеличением содержания наночастиц оксида алюминия увеличивается монолитность полимерных пленок (уменьшение пористости пленок). При последующем обжиге таких пленок удастся избежать образования микроразмерных пор.

В результате были подобраны условия обжига и массовые соотношения, при которых образовывались прозрачные пленки оксида алюминия. Также раствор полимера, наполненного частицами оксида алюминия, наносили на керамические подложки послойно (табл. 1). После обжига образовывались слои оксида на подложке.

Таблица 1

Состав и вязкость слоев композиции

Название	Плотность	Кинематическая вязкость	Динамическая вязкость
	$(\rho \pm \Delta), \text{г/см}^3$	$(\nu \pm \Delta), \text{мм}^2/\text{с}$	$(\eta \pm \Delta) \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$
Золь оксида алюминия ($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5\%$)	$1,0830 \pm 0,0003$	$5,32 \pm 0,04$	$5,80 \pm 0,04$
Золь оксида алюминия с полимером ($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5\%$; $\omega(\text{ПВС}) = 5\%$; $\omega(\text{глицерин}) = 1\%$)	$1,0896 \pm 0,0003$	$53,74 \pm 0,12$	$58,20 \pm 0,12$
Золь оксида алюминия с полимером ($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5\%$; $\omega(\text{ПВС}) = 2,5\%$; $\omega(\text{глицерин}) = 1\%$)	$1,0863 \pm 0,0003$	$10,02 \pm 0,06$	$10,89 \pm 0,06$

Синтезированы микропористые подложки на основе природного сырья Республики Коми – бокситов и каолинитов (открытая пористость от 25 до 40%).

По разработанной ранее методике синтезировали органо-неорганические микроразмерные волокна [5]. На микропористые подложки наносили суспензию волокон в гептиловом спирте. Обжиг гибридных микроволокон приводит к получению слоя нановолокон алюмооксидного состава. На рис. 4 представлены микрофотографии нановолокон.

Таким образом, разработан способ получения композиции золь-гель способом на основе наноразмерных (5-20 нм) частиц оксида алюминия и водорастворимых полимеров. Обжиг полимерных пленок, содержащих наночастицы ок-

сида алюминия, приводит к образованию пленок (селективного слоя) на основе наночастиц оксида алюминия. Разработанный нами метод позволяет получать пленки при относительно больших скоростях обжига, что уменьшает себестоимость конечного продукта.

Разработан способ получения селективного слоя ультра- и нанопермационных мембран на основе нановолокон оксида алюминия.

Характерной чертой работ, выполняемых в области нанотехнологии, являются проблемы, связанные с изучением физико-химических характеристик нанообъектов. Поэтому особую привлекательность имеет использование методов спектроскопии в УВИ и ИК областях спектра как методов наиболее распространенных в практике научных и производственных лабораторий.

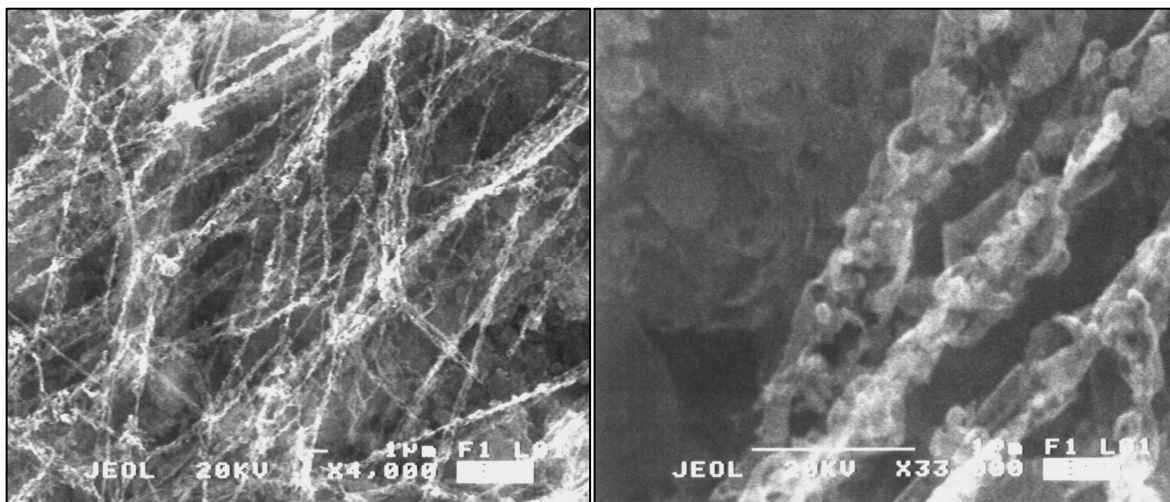


Рис. 4. Микрофотографии нановолокон оксида алюминия (СЭМ).

Литература

1. Каграманов Г.Г., Назаров В.В., Чупис Р.А. Получение и свойства ультра-фильтрационных керамических мембран // Огнеупоры и техническая керамика, 2001. №3 С. 22-25.
2. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
3. Толстой В.П. Методы УВИ и ИК спектроскопии нанослоев. С-Пб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1998. 224 с.
4. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. Изучение пористости полимеров методом ИК спектроскопии // Высокомолекулярные соединения, 2000. № 6. С. 1081-1088.
5. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В. Получение нано- и субмикроразмерных алюмо-оксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава // Коллоидный журнал, 2008. № 1. С. 26-31.

О ВЫБОРЕ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Рязанов М.А.

Лаборатория ультрадисперсных систем

Основными способами выбора стандартного состояния при изучении комплексобразования в растворах являются метод постоянной ионной среды [1] и метод постоянной активности растворителя (изопиестический метод) [2]. Оба метода позволяют использовать закон действующих масс в концентрационной форме (K_c) в предположении постоянства в этих условиях коэффициентов активности. Полученные в результате константы равновесия будут действительно постоянными и могут считаться термодинамическими, если будет выполнена их экстраполяция на так называемые бесконечно разбавленные растворы. В случае метода постоянной ионной среды эта экстраполяция основана на фактически внетермодинамической зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора в соответствии с теорией Дебая – Хюккеля. Задача состоит в том, чтобы получить термодинамически обоснованный метод экстраполяции.

Задача может быть решена в рамках термодинамической концепции академика Д.С. Коржинского [3], который при рассмотрении геохимических процессов ввел понятие дифференциально подвижных компонентов. Те компоненты системы, поведение которых зависит от их содержания в системе, получили название *инертных компонентов*. Те компоненты, поведение которых не зависит от процессов, протекающих внутри системы, а определяется внешними условиями существования системы (химическими потенциалами компонентов), получили название *вполне подвижных компонентов*. Они легко мигрируют в природных системах. Таким образом, *принцип дифференциальной подвижности компонентов* природных систем является одним из главных и общих геохимических законов [3, 4].

Дискуссия по термодинамике Коржинского состоялась в ОХН АН СССР в 1950–1960 г.г. и длилась около шести лет. Комиссия ОХН АН СССР признала в результате справедливость точки зрения Коржинского.

В итоге им было сформулировано так называемое *минералогическое правило фаз*, согласно которому в системах с дифференци-

альной подвижностью компонентов максимальное возможное число сосуществующих фаз равно числу инертных компонентов.

Аналогом энергии Гиббса G для изопиестических условий является функция:

$\hat{G} = G - n_w \mu_w$, зависящая от T , p , μ_w и чисел молей растворенных веществ, которая в «мире» с постоянным химическим потенциалом растворителя μ_w обладает свойствами термодинамического потенциала [3]. Растворитель является при этом вполне подвижным компонентом. Зафиксировать присутствие такого растворителя можно только при наличии скачка его химического потенциала, т.е. на границе данной системы, либо при его «рождении» в самой системе в результате каких-либо флуктуационных или физических процессов. Фактически, таким образом, можно сформулировать так называемую *осмотическую модель Вселенной*, объясняющую ее постепенно замедляющееся расширение.

На основании этой функции можно получить следующее выражение для константы равновесия:

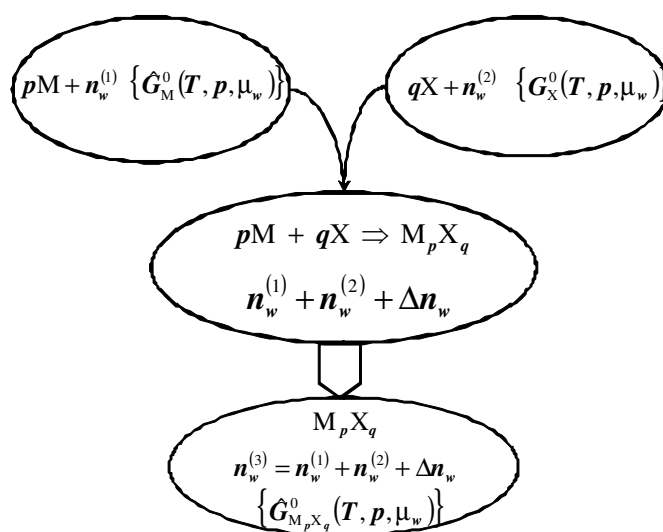
$$RT \ln K_w = -\Delta \hat{G}^0(T, p, \mu_w) \quad (1)$$

где $\Delta \hat{G}^0(T, p, \mu_w)$ соответствует изменению величины $\hat{G}$ при проведении реакции путем смешения растворов индивидуальных веществ в изопиестических условиях (см. рис.).

Дифференцируя обе части этого выражения по μ_w , получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_w}{\partial \mu_w} \right)_{T,p} = -\frac{1}{RT} \Delta \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_w} \cdot \frac{\partial n_w}{\partial \mu_w} - n_w - \mu_w \frac{\partial n_w}{\partial \mu_w} \right) = \frac{\Delta n_w}{RT} \quad (2)$$

или



$$\ln K_w = \ln K^0 + \int_{\mu_w^0}^{\mu_w} \frac{\Delta n_w}{RT} d\mu_w = -\ln K^0 + \int_0^{\ln a_w} \Delta n_w d \ln a_w \quad (3)$$

Здесь K^0 – предельное значение константы равновесия, соответствующее бесконечно разбавленному раствору, a_w – термодинамическая активность растворителя, Δn_w – то количество растворителя, которое необходимо добавить к смешанному раствору, чтобы в системе не нарушилось изопиестическое равновесие. Полученное уравнение показывает, что если химическое взаимодействие, характеризуемое константой K_w , зафиксировано в растворах конечных концентраций, то оно в общем случае не исчезает даже при переходе к бесконечно разбавленным растворам, когда все физические взаимодействия, зависящие от взаимных расстояний взаимодействующих частиц, должны элиминироваться. Таким образом, полученное уравнение выражает **идею неуничтожимости химических взаимодействий в растворах**, выражая принцип качественного своеобразия химических систем [5].

Использование полученного уравнения для экстраполяции констант равновесия на бесконечно разбавленный раствор можно упростить, если воспользоваться теоремой о среднем для интеграла:

$$\ln K_w = \ln K^0 + \overline{\Delta n_w} \ln a_w.$$

Литература

1. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М., Л.: Химия, 1964. 380 с.
2. Рязанов М.А. // Координационная химия, 1984. Т. 10. Вып. 1. С. 36.
3. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
4. Жариков В.А. Основы физической геохимии: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1178895&uri=part07.html>
5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Части 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 132-142.

ПРОЦЕССЫ СИЛИЦИРОВАНИЯ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЛЕЙКОКСЕНА

Истомин П.В., Надуткин А.В.

Лаборатория керамического материаловедения

Лейкоксеновый концентрат (ЛК) представляет собой продукт флотационного обогащения нефтетитановых руд Ярегского месторождения. По химическому составу ЛК достаточно однороден. В нем содержится около 50 мас.% диоксида титана и около 40 мас.% диоксида кремния, на долю всех остальных компонентов приходится чуть менее 10 мас.%. В ЛК основная часть титана сосредоточена в лейкоксене, зерна которого, представляя собой тонкодисперсные агрегаты, состоящие из кварца, рутила и анатаза. Такое минеральное строение препятствует извлечению титана, поэтому задача создания эффективных способов переработки ЛК сохраняет свою актуальность. В этой связи очень привлекательным для переработки является подход, основанный на карботермическом восстановлении ЛК. Он позволяет получать целый ряд ценных технических продуктов, содержащих карбидные соединения титана и кремния, в том числе Ti_3SiC_2 .

До последнего времени исследования, направленные на получение Ti_3SiC_2 при карботермическом восстановлении ЛК, проводились только в условиях динамического вакуума ($P = 10^{-3} \div 10^{-1}$ Па). При этом выход Ti_3SiC_2 достигал 60–80%. При давлениях близких к атмосферному фазу Ti_3SiC_2 ранее никогда не обнаружива-

ли, а вместо этого в продуктах восстановления всегда присутствовал SiC. В результате, в карботермии лейкоксена закрепилось представление о необходимости вакуума для формирования Ti_3SiC_2 , однако никаких теоретических обоснований этому дано не было.

В последнее время мы провели ряд экспериментов по карботермическому восстановлению ЛК в различных газовых условиях:

Режим А: средний динамический вакуум (давление в вакуумной камере в ходе всего процесса поддерживалось на уровне 5 Па);

Режим Б: низкий динамический вакуум (давление в вакуумной камере находилось за пределами диапазона измерения вакуумного датчика и оценочно составляло $100 \div 1000$ Па);

Режим В: стационарная атмосфера аргона (давление в камере равно 0,13 МПа).

Результаты этих исследований показали, что фаза Ti_3SiC_2 может быть получена с хорошим выходом и при относительно высоких давлениях. В качестве примера на рис. 1 приведены дифрактограммы продуктов карботермического восстановления ЛК, полученных по режимам А, Б и В при фиксированной исходной концентрации углерода 29 мас.% и температурах термической обработки 1450 °С, 1470 °С и 1700 °С, соответственно.

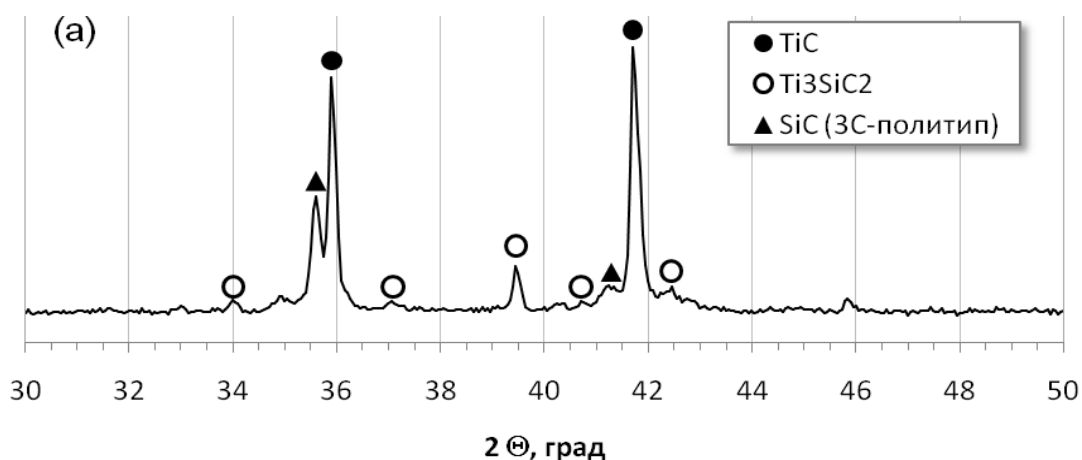


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов карботермического восстановления ЛК с исходным содержанием активированного угля 29 мас.%. а) термообработка при 1450 °С по газовому режиму А;

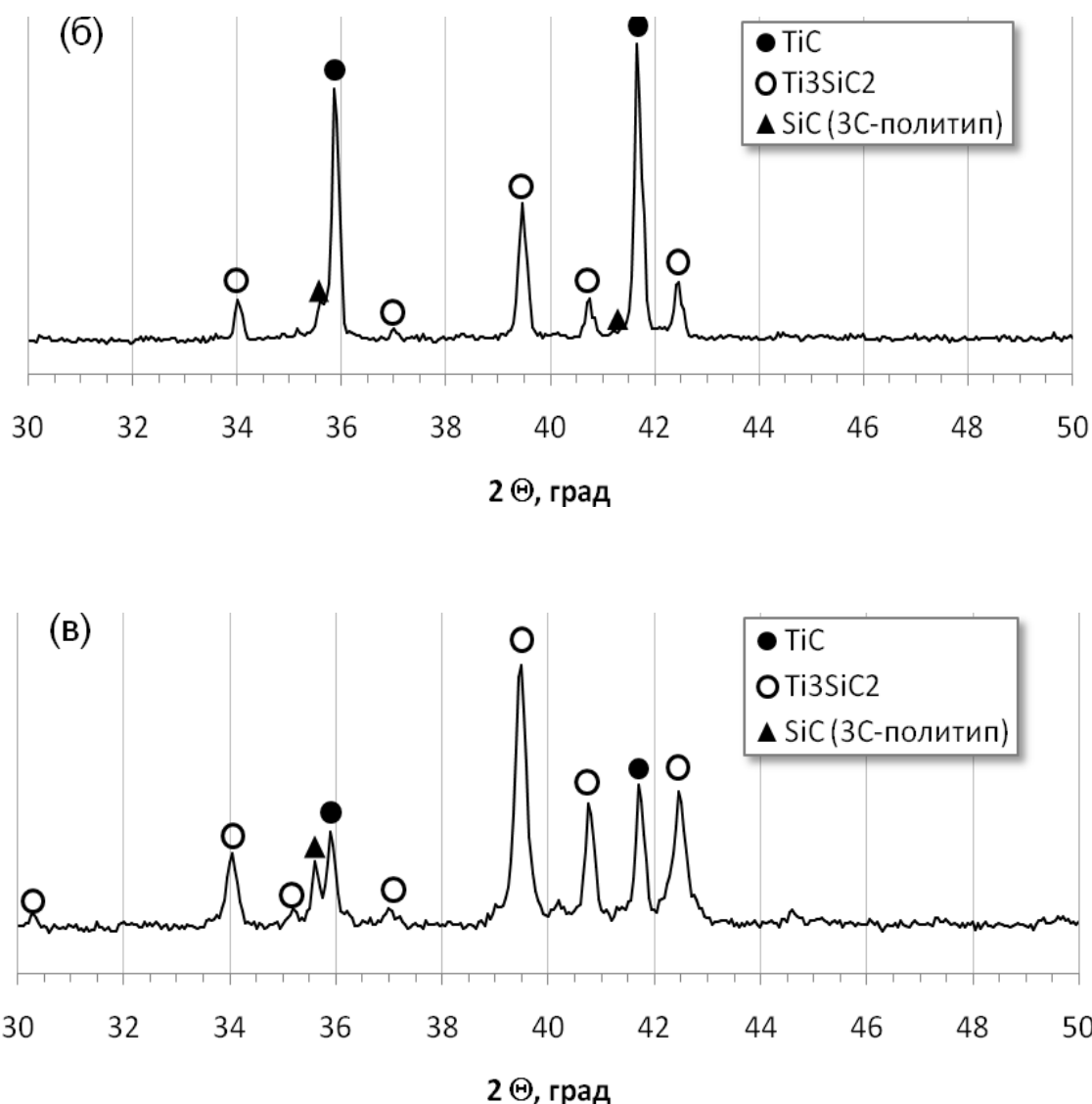


Рис. 1 (продолжение): б) термообработка при 1470 °С по газовому режиму Б; в) термообработка при 1700 °С по газовому режиму В.

Следует отметить, что различие в термических режимах обусловлено общей тенденцией к замедлению газообразовательных реакций в условиях высоких давлений, а повышение температуры позволяет скомпенсировать это замедление. Представленные данные указывают на отсутствие какого-либо специфического влияния внешнего давления на направление фазовых превращений при карботермическом восстановлении ЛК, т.к. во всех трех случаях качественный состав продуктов оставался неизменным и включал в себя фазы TiC, Ti₃SiC₂ и кубическую модификацию SiC.

Варьируя количество активированного угля, добавляемого в шихту, мы установили, что образование Ti₃SiC₂ происходит только в узком

концентрационном интервале по углероду (от 26 до 34 мас.% активированного угля). Максимальный выход Ti₃SiC₂ приходится на содержание углерода 28 мас.%. При больших концентрациях количество Ti₃SiC₂ начинает резко снижаться, и в продуктах присутствует преимущественно SiC (рис. 2). Таким образом, можно заключить, что наиболее значимым фактором, определяющим конечные фазовые состояния при карботермическом восстановлении ЛК, и, в частности, выход Ti₃SiC₂, является концентрационный фактор, отражающий количественное соотношение между окисными и углеродсодержащими компонентами в исходной шихте.

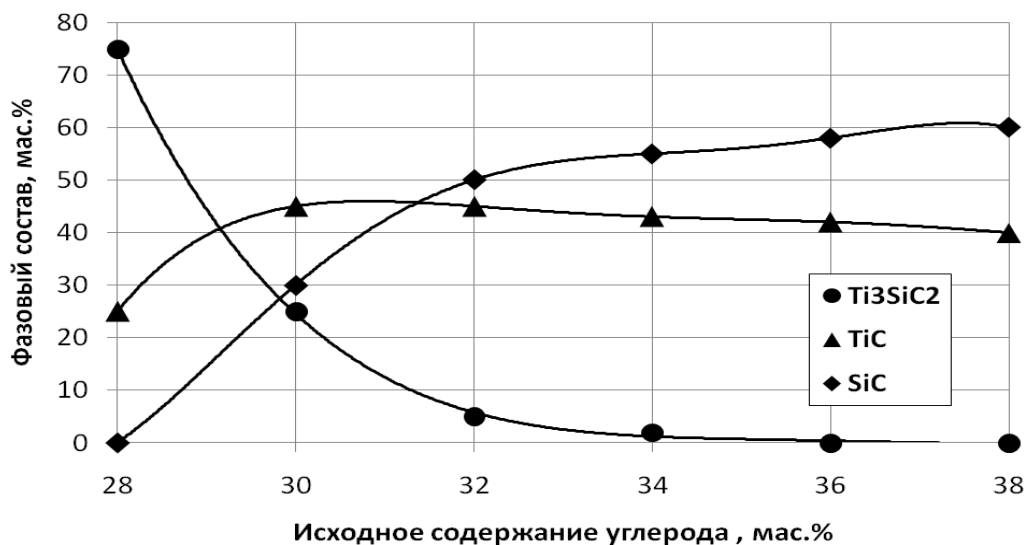


Рис. 2. Фазовый состав продуктов карботермического восстановления ЛК в зависимости от содержания углерода в исходной шихте.

Помимо концентрации, существенное влияние на фазообразование оказывают технологические факторы, которые прямо или косвенно связаны со скоростью удаления газообразных продуктов из реакционной зоны. К таким факторам можно отнести, например, степень компактирования шихты. Мы изучали два варианта компактирования: 1) брикетированный образец (случай затрудненного удаления газообразных продуктов) и 2) гранулированная шихта (случай облегченного удаления газообразных продуктов). На рис. 3 приведены дифрактограммы продуктов карботермического

восстановления ЛК, соответствующие этим двум вариантам. Остальные параметры карботермического процесса, включая схему загрузки образцов, состав шихты и режимы термической обработки, в обоих экспериментах были идентичными. Представленные на рис. 3 данные указывают, что фаза Ti_3SiC_2 может образовываться только в условиях затрудненного удаления газовых продуктов (рис. 3а), в противном случае (рис. 3б), в продуктах восстановления присутствует только одна кремний-содержащая фаза – SiC.

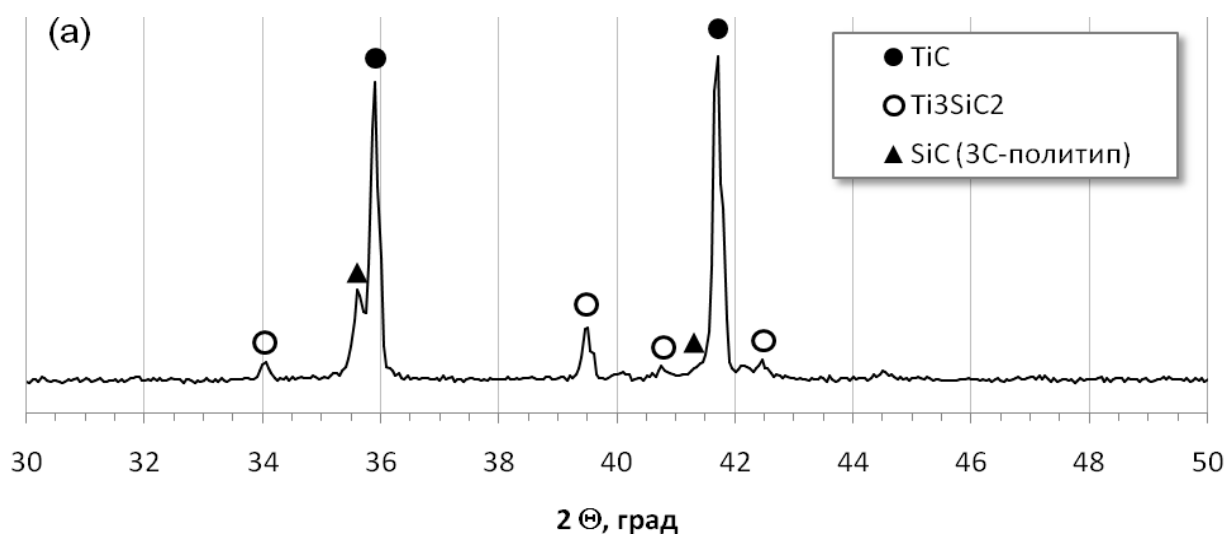


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов карботермического восстановления ЛК с исходным содержанием активированного угля 29 мас.% после термической обработки при 1400 °C по газовому режиму Б: а) брикетированный образец;

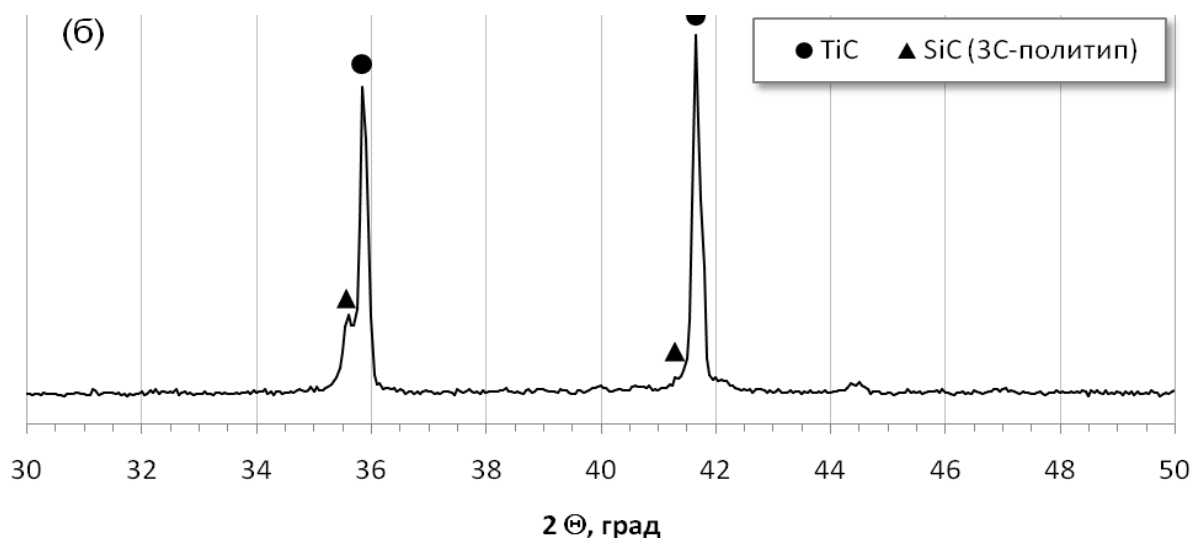


Рис. 3. (продолжение): б) гранулированная шихта.

Такой же эффект обнаруживается при зональном изучении продуктов карботермического восстановления. Схема размещения образцов и составы продуктов в каждой зоне представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Следует отметить, что образцы компактировались из одной шихтовой смеси и подвергались термической обработке в ходе одного эксперимента, поэтому расхождения результатов, связанные с вариациями исходного состава или термического режима, можно исключить. Несмотря на

это, фазовый состав продуктов карботермического восстановления ЛК существенно и закономерно изменяется от образца к образцу в направлении перемещения из глубины зоны реакции (обр. 1) к периферии в область наиболее свободного удаления продуктов (обр. 8). Полученные в результате этого эксперимента данные также прямо указывают на то, что условия затрудненного удаления газов способствуют образованию Ti_3SiC_2 , а свободный выход газов благоприятствует образованию SiC.

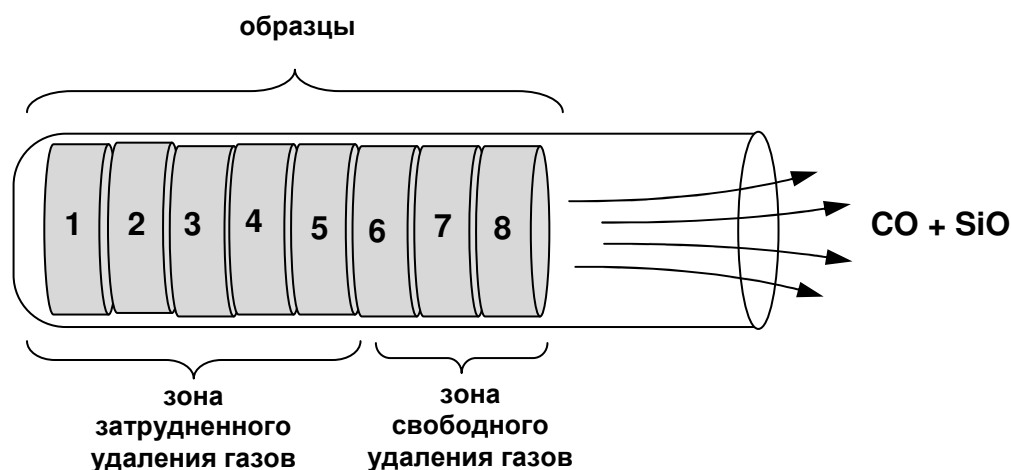


Рис. 4. Схема размещения образцов при исследовании пространственного (зонального) распределения продуктов карботермического восстановления ЛК.

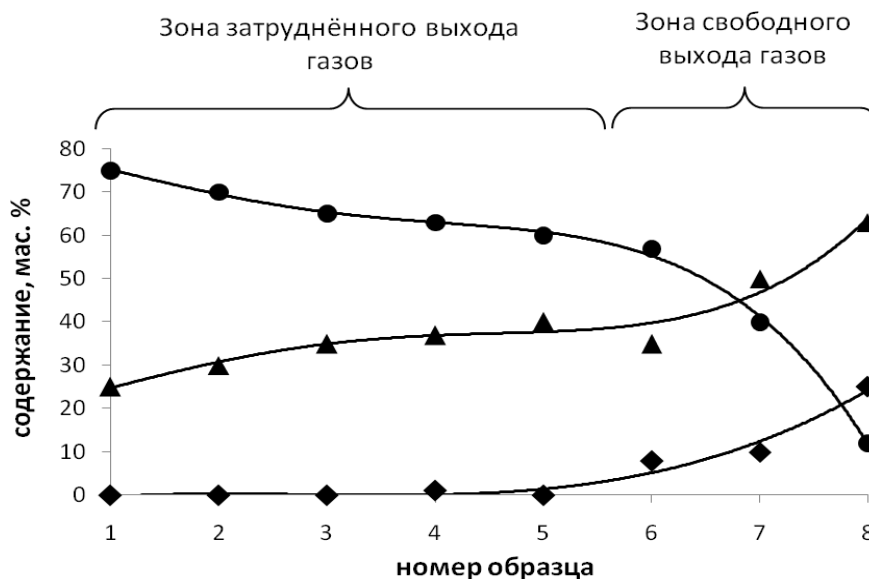
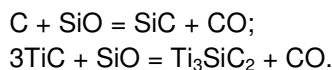
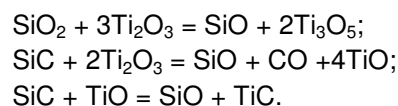
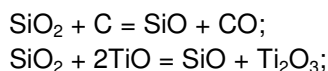


Рис. 5. Пространственное (зональное) распределение продуктов карботермического восстановления ЛК после термической обработки образцов состава 72 мас.% ЛК + 28 мас.% углерод по режиму А при 1450 °С в течение 5 часов. (•) Ti_3SiC_2 ; (▲) — TiC ; (◆) — SiC .

Очевидно, что образование фаз SiC и Ti_3SiC_2 происходит в результате протекания двух конкурирующих химических процессов. В первом случае идет силицирование пиролитического углерода, а во втором случае силицирование карбида титана. Силицирующим агентом в обоих случаях является газообразный SiO . Ниже приведены уравнения соответствующих реакций:



На начальных и промежуточных стадиях карботермического процесса газообразный SiO , необходимый для реакций силицирования, генерируется в результате восстановления диоксида кремния, содержащегося в ЛК, углеродом и низшими оксидами титана. На заключительных стадиях, когда конверсия кремния из оксидной формы в карбидную уже практически полностью завершилась, источником SiO может выступать SiC . Возможность такого рода взаимодействий в условиях карботермического процесса подтверждена термодинамическими расчетами и в экспериментах с модельными системами. Основные реакции газификации кремния с образованием паров SiO :



Экспериментальные данные, полученные в ходе текущего исследования, позволили построить новую схему фазовых превращений основной минеральной части ЛК при карботермическом восстановлении, в которой учитываются оба процесса силицирования с участием газообразного реагента SiO (рис. 6). Наша схема справедлива для всего диапазона внешних давлений, встречающихся в практике проведения карботермических процессов — от глубокого вакуума до атмосферного давления. Существенным моментом является то, что в схеме фигурируют два конкурирующих процесса силицирования. Это приводит к тому, что конечный состав продуктов будет зависеть от условий протекания отдельных стадий карботермического процесса. В частности, при наличии свободного углерода в реакционной смеси будет преобладать процесс силицирования с образованием SiC , поскольку он термодинамически более предпочтителен. Однако в условиях, когда весь углерод уже израсходован, основным становится процесс силицирования карбида титана с образованием Ti_3SiC_2 . Именно такая ситуация реализуется при исходном содержании углерода, близком к 28 мас.%, когда выход Ti_3SiC_2 максимальный.

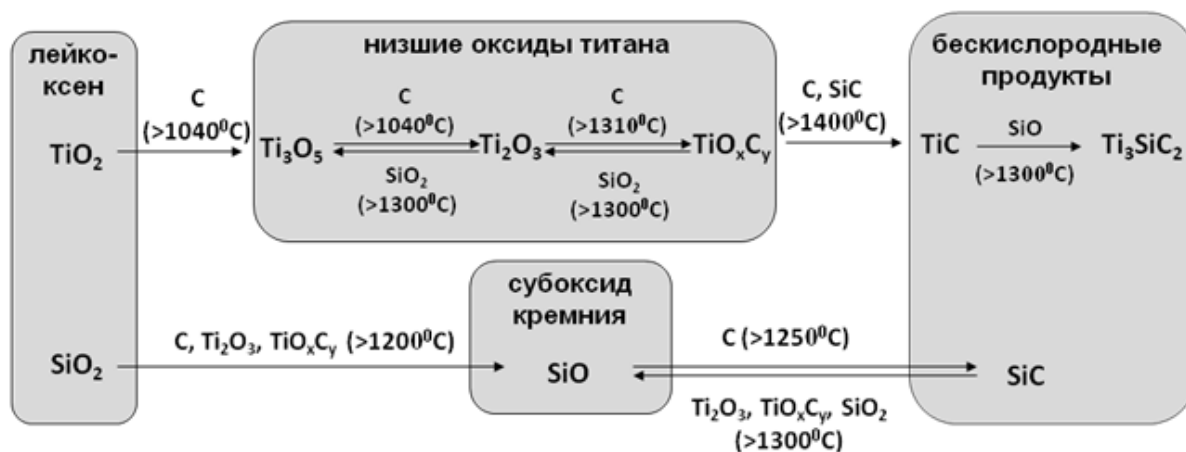


Рис. 6. Схема химической трансформации основной минеральной части лейкоксенового концентрата при карботермическом восстановлении

Наши результаты открывают новые возможности для получения технически важных материалов на основе Ti_3SiC_2 путем карботермической переработки лейкоксена в промышленных масштабах. Снимается основное техническое ограничение, связанное с необходимостью обес-

печивать вакуум в ходе карботермического восстановления. В результате появляется возможность использования при переработке ЛК крупнотоннажных промышленных печей и, как следствие, радикально увеличить производительность.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УРО РАН
ПО ИТОГАМ 2009 ГОДА**

**ОДНОСТАДИЙНЫЕ СИНТЕЗЫ И АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
2-НИТРО-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗОЛ СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ**

Родыгин К.С.

Лаборатория химии окислительных процессов

Предложен эффективный метод получения 2-нитро-4-(трифторметил)бензол содержащих сульфидов. Посредством асимметрического окисления в присутствии модифицированной системы Шарплесса получены соответствующие энантиомерно обогащенные сульфоксиды с энантиомерным избытком до 78%. Показано, что выход сульфоксидов уменьшается с увеличением алифатической группы и с уменьшением индуктивного эффекта углеводородного заместителя при атоме серы.

Интерес к хиральным сульфоксидам обусловлен их применением в асимметрических синтезах [1] и энантиоселективном катализе в качестве лигандов [2]. Последние обзоры явно свидетельствуют о все возрастающей роли серосодержащих лигандов в асимметрическом катализе [3]. Энантиомерно обогащенные сульфоксиды также находят свое применение в качестве энантиоселективных органокатализаторов [4]. Чрезвычайно важным свойством энантиомерно обогащенных сульфоксидов является их высокая биологическая активность [5]. Стоит отметить, что в последние годы оптически активные соединения все чаще используются в фармацевтической промышленности [6], а сульфинильные производные играют среди них ключевую роль [7].

Фторированные сульфоксиды вызывают особый интерес. Введение трифторметильной группы приводит не только к сохранению высокой фармакологической активности, но и к увеличению растворимости в неполярных растворителях и липидах, что, в свою очередь, увеличивает скорость абсорбции и транспорта в живом организме [8]. Несмотря на все увеличивающийся интерес исследователей [9] и то, что фторсодержащие сульфоксиды уже нашли свое применение в качестве инсектицидов [10], ингибиторов желудочной кислоты [11], антилейшманических препаратов [12], данные субстраты остаются малоизученным классом соединений. Среди способов получения энан-

тиомерно обогащенных сульфоксидов (разделение рацемических смесей [13], модифицирование хирального субстрата [14], применение энзимов [15] или использование хиральных катализаторов [16]) наиболее привлекательным является метод асимметрического окисления соответствующих прохиральных сульфидов с использованием каталитических систем.

Исходя из литературных данных [17], метод Шарплесса, модифицированный Каганом, позволяет получать алкиларилсульфоксиды с высокими значениями энантиомерных избытков.

Однако получение тиозфиров (исходных субстратов для окисления) также является проблемой современной органической химии. Это обусловлено не только тем, что сульфиды – ценные интермедиаты при получении сульфоксидов и сульфонов, но также и тем, что сульфиды играют важную роль в биоорганической и фармацевтической химии [18]. Существует несколько способов получения сульфидов [19], но общий метод заключается в конденсации алкил- или арилтиолов с алкилгалидами в присутствии сильного основания. Однако применение данного метода весьма затруднительно в случае, если исходный тиол является неустойчивым соединением.

В настоящей работе мы рассмотрели общий метод синтеза 2-нитро-4-(трифтометил)бензол содержащих сульфидов с использованием тиола и предложенный нами одностадийный метод, основанный на восстановлении соответствующего дисульфида. В качестве доступного и селективного восстановителя нами была выбрана глюкоза, что было предложено в аналогичных реакциях ранее. Кроме того, в работе описано асимметрическое окисление полученных сульфидов в присутствии модифицированной системы Шарплесса.

Синтез 2-нитро-4-(трифторметил)бензтиола (2) был осуществлен добавлением спиртового раствора КОН к суспензии исходного дисуль-

фида **1** с глюкозой при комнатной температуре (схема 1).

В этих условиях был получен тиол **2** с выходом 34%. Выбор глюкозы для данной реакции обусловлен ее доступностью и селективностью (нитрогруппа не восстанавливается в аминогруппу). Стоит отметить, что увеличение температуры приводит к уменьшению конверсии дисульфида и выхода тиола. Ранее в аналогичных реакциях предлагалось использова-

ние водно-спиртовых растворов. Однако это приводит к затруднениям при экстракции тиола и снижению выхода.

Затем, следуя общеизвестной методике, к спиртовому раствору **2** в присутствии сильного основания (KOH) был добавлен алкилиодид. При комнатной температуре выходы и конверсия были невелики, но при нагревании до 40-45°C нам удалось получить сульфиды с выходами 35-60%.

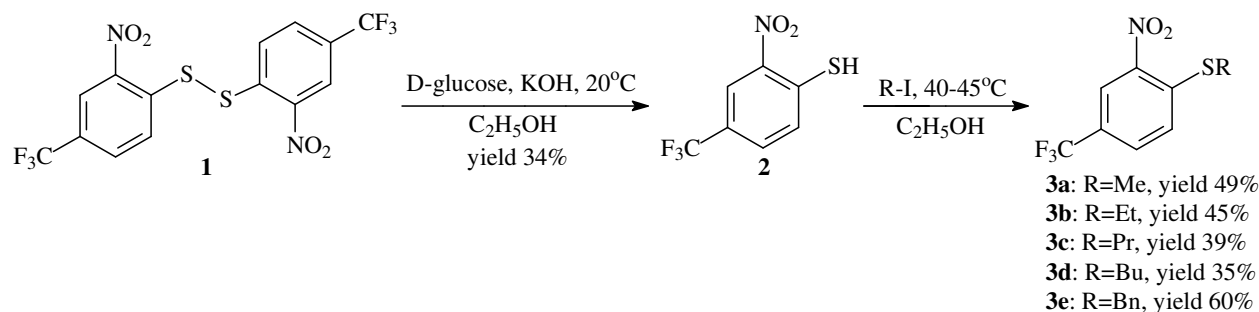


Схема 1. Двухстадийный синтез сульфидов.

Одностадийный способ, предложенный нами, является более коротким и более эффективным вследствие исключения стадии выделения тиола, работа с которым связана с рядом затруднений (окисление кислородом воздуха, нестабильность при нагревании и в усло-

виях колоночной хроматографии). Глюкоза и продукты ее окисления не мешают протеканию основной реакции. При нагревании до 40-45°C нам удалось получить сульфиды с выходом от 51 до 87% (схема 2).

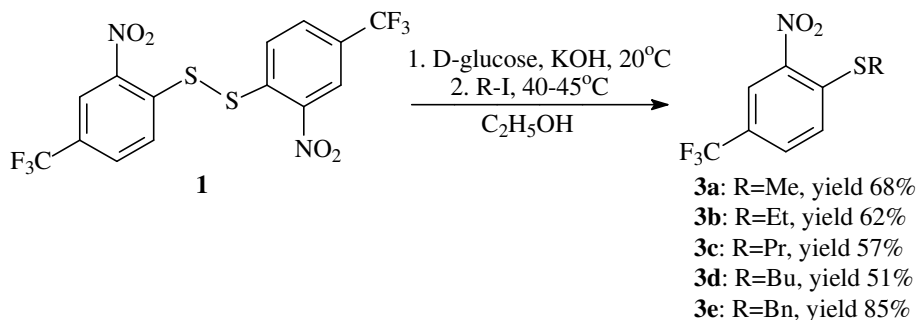


Схема 2. Одностадийный синтез сульфидов.

Кроме того, проведение реакции в одну стадию позволяет сократить время синтезов. Все сульфиды были выделены методом колоночной хроматографии.

Соответствующие сульфоксиды были получены с выходами 40-85% и ее 11-78% (схема 3), в присутствии каталитической системы Шарплесса.

Окисление протекало при комнатной температуре в течение 1-2 часов в безводном дихлорметане в присутствии модифицированного реагента Шарплесса [17]. Окислителем служит

кумилгидропероксид (CHP) в кумоле. Выход сульфоксидов увеличивался с переходом от C_4H_9 -группы к CH_3 -группе и далее к бензильной группе. Общей зависимости энантиомерного избытка от длины углеводородной группы не было, что довольно типично для подобных реакций. Все сульфоксиды выделены методом колоночной хроматографии.

Таким образом, предложен эффективный одностадийный синтез 2-нитро-4-(трифторметил)бензол содержащих сульфидов, исходя из соответствующего дисульфида. В результате

асимметрического окисления по Шарплессу получены энантиомерно обогащенные 2-нитро-4-(трифторметил)бензол содержащие сульфоксиды. Показано, что выход сульфоксидов уменьшается с увеличением объема алифатического заместителя и с уменьшением индук-

тивного эффекта углеводородной группы при атоме серы.

Строение всех полученных соединений подтверждено методом ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа.

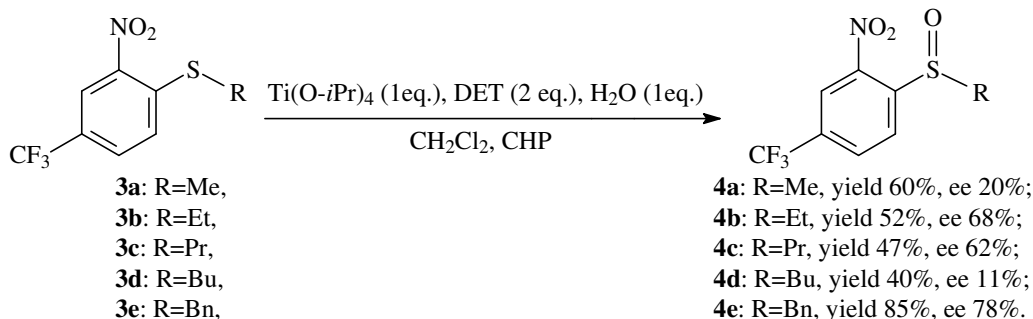


Схема 3. Асимметрическое окисление сульфидов.

Литература

- (a) Mikolajczyk M., Drabowicz J. *Top. Stereochem.* 1982, 13, 333; (b) Carreño M.C. *Chem. Rev.* 1995, 95, 1717; (c) Solladié G. In *Stereoselective Synthesis*; Helmchen G., Hoffmann R.W., Mulzer J., Schaumann E., Eds.; Houben-Weyl: Thieme, Stuttgart, 1996; Vol. E. 21, p 1793; (d) Walker A.J. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1992, 2, 961; (e) Mashkina A.V. *Sulfur Rep.* 1991, 10, 279; (f) Solladié G.; Carreño, M.C. In *Organosulfur Chemistry*; Page, P., Ed.; Academic Press: New York, 1995; Vol. 1, p 1; (g) Mikolajczyk M., Drabowicz J., Kielbasinski P. *Chiral Sulfur Reagents*; CRC Press: Boca Raton, 1996; (h) Bolm C., Kesselgruber M., Muñoz K., Raabe G. *Organometallics.* 2000, 19, 1648.
- (a) Tokunoh R., Sodeoka M., Aoe K.-i.; Shibasaki M. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 8035; (b) Khiar N., Fernández I., Alcudia F. *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 123; (c) Allen J.V., Bower J.F., Williams J.M. J. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1994, 5, 1895; (d) Carreño M.C., Ruano J.L.G., Maestro M.C., Cabrejas L.M. M. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1993, 4, 727; (e) Celucci G., Berta D., Saba A. *Tetrahedron.* 1997, 53, 3843; (f) You S.L., Zhou Y.-G., Hou X.-L., Dai L.-X. *Chem. Commun.* 1998, 2765; (g) Hiroi K., Suzuki Y. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 6499; (h) Hiroi K., Suzuki Y., Abe I., Hasegawa Y., Suzuki, K. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1998, 9, 3797; (i) Hiroi K., Suzuki Y., Abe I. *Chem. Lett.* 1999, 149; (j) Suzuki Y., Abe I., Hiroi K. *Heterocycles.* 1999, 50, 89; (k) Hiroi K., Suzuki Y., Abe I. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1999, 10, 1173; (l) Hiroi K., Suzuki Y., Abe I., Kawagishi R. *Tetrahedron.* 2000, 56, 4701.
- (a) Pellissier H. *Tetrahedron.* 2007, 63, 1297; (b) Mellah M., Voituriez A., Schulz E. *Chem. Rev.* 2007, 107, 5133.
- (a) Dalko P.I., Moisan L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 5138; (b) Massa A., Malkov A.V., Kočovský P., Scettri A. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 7179; (c) Kobayashi S., Ogawa C., Konishi H., Sugiura M.J. *Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6610; (d) Rowlands G.J., Kentish Barnes W. *Chem. Commun.* 2003, 2712; (e) Fernández I., Valdivia V., Leal M.P., Khiar N. *Org. Lett.* 2007, 9, 2215; (f) Massa A., Acocella M.R., De Sio V., Villano R., Scettri A. *Tetrahedron: Asymmetry.* 2009, 20, 202.
- (a) Rouhi, A.M. *Chem. Eng. News.* 2003, 81 (18), 56; (b) Federsel, H.J. *Chirality.* 2003, 15, S.128; (c) Hawkins, J.M., Watson, T.J. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3224; (d) Federsel, H.-J. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 671.
- (a) Legros J., Dehli J.R., Bolm C. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 19; (b) Matsugi M., Fukuda N., Minamikawa J.-i., Otsuka S. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 5591; (c) Hutton C.A., White J.M. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 1643; (d) von Unge S., Langer V., Sjölin L. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1997, 8, 1967; (i) Nakajima N., Enomoto T., Matsuura N., Ubukata M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998, 8, 3331; (f) Henry J.R., Rupert K.C., Dodd J.H., Turchi I.J., Wadsworth S.A., Cavender D.E., Schafer P.H., Siekierka J.J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998, 8, 3335; (g) Wang C.C., Li J.J., Huang H.C., Lee L.F.,

- Reitz D.B. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 2711; (h) Cotton H., Elebring T., Larsson M., Li L., Sörensen H., von Unge S. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2000, 11, 3819; (i) Maguire A R., Papot S., Ford A., Touhey S., O'Connor R., Clynes M. *Synlett*. 2001, 41.
7. (a) Filler R. In *Flourine Containing Drugs in Organoflourine Chemicals and Their Industrial Application*; Pergamon: New York, 1979; Chap. 6; (b) Holland G.F., Pereira J.N. *J. Med. Chem.* 1967, 10, 149.
8. (a) Kawasaki H., Ozawa K., Yamamoto K. WO 0198301, 2001; (b) Grutzmann R., Muller U., Bischoff H., Zaiss S. WO 0197787, 2001; (c) Strobel H., Wohlfart P., Safarova A., Walser A., Suzuki T., Dharanipragada R.M. WO 0264545, 2002; (d) Yoshimi K., Kozuka M., Sakai J., Iizawa T., Shimizu Y., Kaneko I., Kojima K., Iwata N. *Jpn. J. Pharmacol.* 2002, 88, 174.
9. Buntain I.G., Hatton L.R., Hawkins D.W., Pearson C.J., Roberts D.A. EP 295117, 1988, CA 112, 1988, 35845n.
10. (a) Gangula S., Elati C.R., Neredla A., Baddam S.R., Neelam U.K., Bandichhor R., Dongamanti A. *Org. Proc. Res. & Development*. 2010, 14, 229; (b) Weidmann K., Herling A.W., Lang H.-J., Scheunemann K.-H., Rippel R., Nimmesgern H., Scholl T., Bickel M., Metzger H.J. *Med. Chem.* 1992, 35, 438.
11. Callahan H., Kelley C., Grogli M., Schuster B.G. US 6433023 B1, 2002.
12. (a) del Nozal M.J., Toribio L., Bernal J.L., Nieto E.M., Jiménez J.J. *J. Biochem. Biophys. Methods*. 2002, 54, 339. (b) Bonato P.S., Bortocan R., Gaitani C.M., Paías F.O., Iha M.H., Lima R.P. *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, 13, 190. (c) Berthod A., Xiao T.L., Liu Y., Jenks W.S., Armstrong D.W. *J. Chromatogr., A*. 2002, 955, 53. (d) Deng J., Chi Y., Fu F., Cui X., Yu K., Zhu J., Jiang Y. *Tetrahedron: Asymmetry* 2000, 11, 1729. (e) Bortolini O., Fantin G., Fognolino M., Medici A., Pedrini P. *Chem. Commun.* 2000, 365. (f) Kobayashi Y., Soetrisno Kodama K., Saigo K. *Tetrahedron: Asymmetry* 2008, 19, 295.
13. (a) Solladie G., Demailly G., Greck C. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1552; (b) Rolland C., Hanquet G., Ducep J.-B., Solladié G. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 7563.
14. Maitro G., Vogel S., Sadaoui M., Prestat G., Madec D., Poli G. *Org. Lett.* 2007, 9, 5493.
15. (a) Pitchen P., Duñach E., Desmukh M.N., Kagan H.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8188; (b) Pitchen P., Kagan H.B. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 1049; (c) Brunel J.-M., Diter P., Duetsch M., Kagan H.B. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 8086; (d) Brunel J.-M., Kagan H.B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1996, 133, 1109; (e) Potvin P.G., Fieldhouse B.G. *Tetrahedron: Asymmetry*. 1999, 10, 1661; (f) Kagan H.B., Diter P. *Organosulfur Chem.* 1998, 2, 139.
16. (a) Cremllyn R.J. *An Introduction to Organosulfur Chemistry*; Wiley: New York, 1996; (b) *Organic Sulfur Chemistry: Biochemical Aspects*; Oae S., Okuyama T., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1992; (c) Damani L.A. In *Sulfur-Containing Drugs and Related Compounds—Chemistry, Biochemistry and Toxicology*; Ellis Horwood: Chichester, 1989; Vol. 1, Part A, Chapter 1; (d) McReynolds M.D., Dougherty J.M., Hanson P.R. *Chem. Rev.* 2004, 104, 2239.
17. (a) Khurana J.M., Sahoo P.K. *Synth. Commun.* 1992, 22, 1691; (b) Ham J., Yang I., Kang H.J. *Org. Chem.* 2004, 69, 3236; (c) Chapman D.D., Jones E.T., Wilgus H.S., Nelanders D.H., Gates J.W. *J. Org. Chem.* 1965, 30, 1520. (d) Herradura P.C., Pendola K.A., Guy R.K. *Org. Lett.* 2000, 2, 2019; (e) Goux C., Lhoste P., Sinou D. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 8099; (f) Kondo T., Mitsudo T. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3205; (g) Ley S.V., Thomas A.W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 5400; (h) Ranu B.C., Mandal T. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 5793; (i) Taniguchi N. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 6904. (j) Martin M.T., Thomas A.M., York D.G. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 2145.
18. (a) Malmstrom J., Gupta V., Engman L. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 3318; (b) Blanchard P., Jousselme B., Frere P., Roncali J. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3961.
19. Bordwell F.G., Andersen H.M. *Acid. Const. of Thiophenols*. 1953, 75, 6019.

РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКОГО ТЕРПЕНОФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИРАЛЬНЫХ ПОМОЩНИКОВ

Буравлёв Е.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Известно, что фенолы с изоборнильным заместителем обладают антитромбогенной и антитромбоцитарной активностью [1], кроме того, они находят применение в качестве средств для локальной обработки инфекций [2]. Поскольку биологическая активность энантиомерных форм в ряде случаев существенно различается [3], для выявления новых свойств терпенофенолов и их производных актуальной является задача получения их энантиомерно обогащенных препаратов.

Ранее нами проведен цикл исследований по разделению рацемических салициловых альдегидов с изоборнильным заместителем в положении 3 на энантиомеры через диастереомерные имины [4]. Однако, несмотря на широкие синтетические возможности формильной группы, получение энантиообогащенных фенолов со свободным *орто*-

положением является актуальной задачей с точки зрения дальнейшей функционализации фенолов с использованием реакций электрофильного замещения [5,6].

Ранее описан способ разделения рацемического терпенофенола ($\pm$)-**1**, который основан на использовании препаративной хроматографии на хиральной колонке [7]. В литературе приводится ряд примеров по успешному использованию хиральных реагентов – камфор-10-сульфохлорида и хлорангидрида камфановой кислоты для разделения и определения абсолютной конфигурации различных рацемических фенолов [8-11]. В настоящей работе мы впервые использовали эти реагенты в качестве хиральных *помощников* для разделения рацемического 2-изоборнил-4-метилфенола ($\pm$)-**1**.

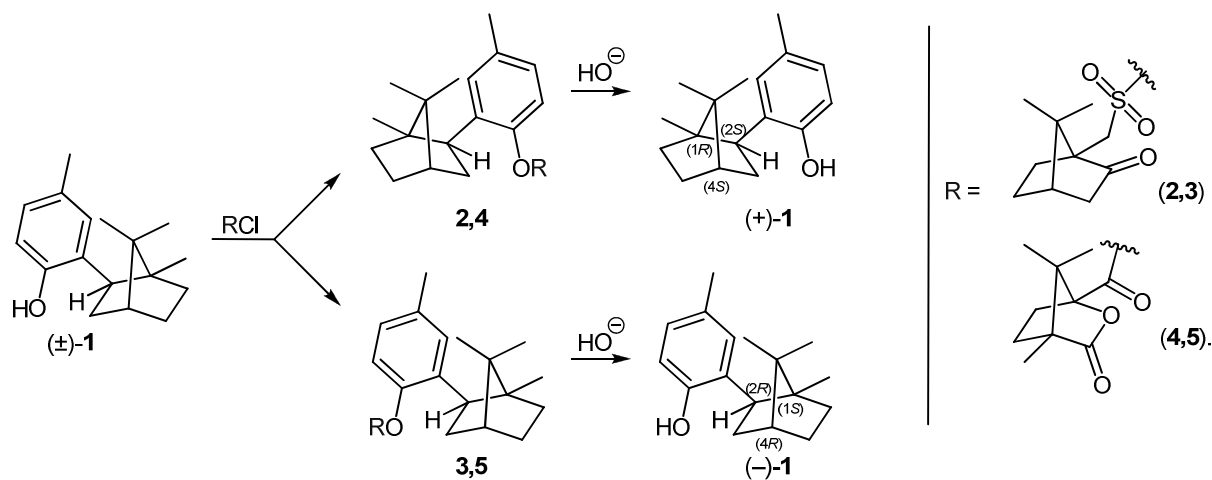


Схема 1.

Сульфонаты **2** и **3** получены из ($\pm$)-**1** и (1*R*)-камфор-10-сульфохлорида (схема 1). Данные соединения не удалось разделить методом колоночной хроматографии, однако диастереомер **2** был частично выделен из смеси **2+3** простой кристаллизацией из гексана. Далее производное **2** было подвергнуто гидролизу с образованием энантиообогащенного фенола (+)-**1** с ее 87%.

Рацемат ($\pm$)-**1** успешно разделен на энантиомеры через диастереомерные сложные эфиры **4** и **5**, полученные взаимодействием с хлорангидридом (1*S*)-камфановой кислоты. Методом ТСХ установлено, что изомеры **4** и

5 имеют различную хроматографическую подвижность (R_f 0,38 и 0,26 соответственно, Sorbfil, элюент PhH), поэтому их разделение осуществлено методом колоночной хроматографии на SiO_2 . После хроматографического разделения, камфановый фрагмент был удален щелочным гидролизом с образованием энантиообогащенных терпенофенолов (+)-**1** и (-)-**1** с ее 99% и 92% соответственно.

Строение всех полученных соединений установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. Диастереомерные избытки производ-

ных **2-5** определяли с использованием метода ЯМР ^1H . Анализ энантимеров соединения **1** осуществляли методом ВЭЖХ на колонке Chiralcel OD-H. Структуры разделенных диастереомеров **2** и **4** подтверждены методом PCA (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ показал, что исследованные соединения кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной хиральной группе $P2_12_12_1$. Изоборнильный фрагмент во всех молекулах имеет одинаковую конфигурацию хиральных центров ($1R,2S,4S$). Абсолютная конфигурация

соединения **2** была однозначно установлена по аномальному рассеянию на атоме серы. Абсолютная конфигурация производного **4** определена исходя из известной конфигурации ($1S$)-камфанового фрагмента. Соответственно, и энантиомер (+)-**1**, полученный из соединений **2** и **4**, имеет аналогичную конфигурацию. Соединения **3**, **5** и (–)-**1** имеют противоположную конфигурацию хиральных центров изоборнильного фрагмента ($1S,2R,4R$). Полученные данные об абсолютной конфигурации не противоречат литературным [7].

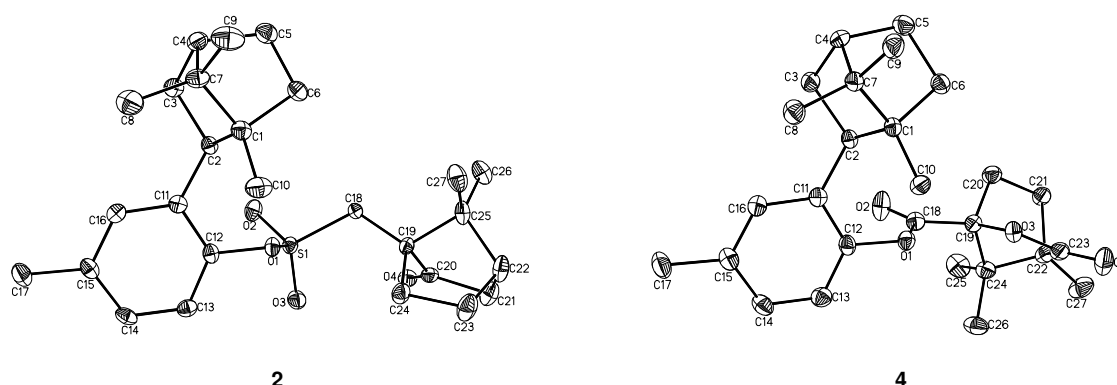


Рис. 1. Общий вид молекул **2** и **4** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами атомных смещений с 50% вероятностью.

Таким образом, нами проведено разделение рацемического 2-изоборнил-4-метилфенола ($\pm$)-**1** на энантимеры и показано, что хлорангидрид ($1S$)-камфановой кислоты

является удобным хиральным реагентом для разделения через диастереомеры данного рацемического фенола.

Литература

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А., Бюл. Эксп. Биол. и Мед., 2008. 145. 296 с.
2. Cirri M., Mura P., Corvi Mora P., Int. J. Pharm., 2007. 30. 84 p.
3. Wainer I.W., (editor), Drug stereochemistry: analytical methods and pharmacology, second ed., Marcel Dekker, New York, 1993. 424 p.
4. Buravlev E.V., Chukicheva I.Y., Kutchin A.V., Synth. Commun., 2009. 39. 3639 p.
5. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Спирихин Л.В., Чураков А.В., Кучин А.В., Изв. АН. Сер. хим., 2006. № 10. 1754 с.
6. Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Супоничкий К.Ю., Кучин А.В. ЖОХ, 2008. 78. №7. 1177 с.
7. Berkessel A., Vennemann M.R., Lex J., Eur. J. Org. Chem., 2002. 2800 p.
8. Jiang B., Zhao X-L. Tetrahedron: Asymmetry, 2004. 15. 1141 p.
9. Zhuravsky R., Starikova Z., Vorontsov E., Rozenberg V. Tetrahedron: Asymmetry, 2008. 19. 216 p.
10. Chow H.-F., Wan C.-W., Ng M.-K. J. Org. Chem., 1996. 61. 8712 p.
11. Buckley B.R., Bulman Page P.C., Chan Y., Heaney H., Klaes M., McIlldowie M.J., KcKee V., Mattay J., Mocerino M., Moreno, E., Skelton B.W., White A.H. Eur. J. Org. Chem., 2006. 5135 p.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА БОРНЕОЛОМ И ИЗОБОРНЕОЛОМ

Федорова И.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Продукты алкилирования фенолов находят широкое промышленное применение как изоляционные материалы и покрытия, в производстве клеев расплавов, эпоксидных смол, антиоксидантов [1-4].

Терпенофенолы являются продуктами смешанного биогенеза двух классов соединений – терпеноидов и фенолов. Использование легкодоступных исходных соединений для получения терпенофенолов имеет немаловажное значение [5,6].

Алкилирование фенолов обычно проводят олефинами, галогеналкилами, спиртами по реакции Фриделя-Крафтса в присутствии кислотных катализаторов: при этом определяющей стадией является образование карбокатиона, который в дальнейшем участвует в прямом замещении ароматического ядра (С-алкилирование). Кроме того, возможно алкилирование через образование алкилфениловых эфиров (О-

алкилирование) с последующей перегруппировкой Кляйзена в алкилфенолы.

Ранее нами был разработан способ алкилирования фенолята алюминия спиртами, который позволяет получать с выходом 95 % продукты алкилирования с содержанием *орто*-терпенофенолов 40-70% [7-10].

В представленной работе изучено алкилирование фенола бициклическими терпеновыми спиртами: борнеолом и изоборнеолом в присутствии алюминийсодержащих соединений (фенолята алюминия, изопропилата алюминия и ацетилацетоната алюминия). В результате реакции образуются продукты О- и С-алкилирования (схемы 1,2,3). Спирт координируется на атоме алюминия, возникает частичный положительный заряд на атоме углерода, который взаимодействует с нуклеофильным ядром фенокси-группы (схема 2).

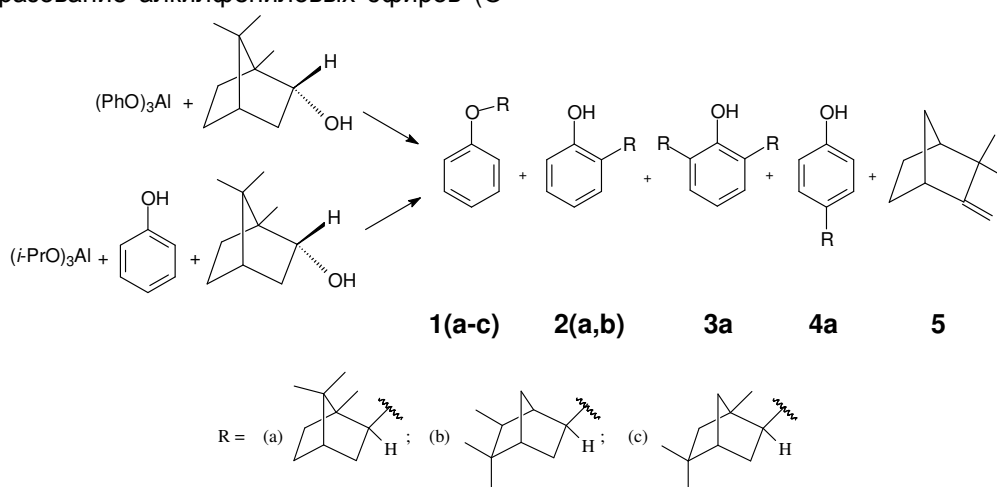


Схема 1.

Реакция проходит в координационной сфере алюминия. В результате пространственной близости электрофильного центра C^1 к *орто*-положению ароматического ядра создаются

благоприятные условия для внутримолекулярного *орто*-алкилирования, сопровождающегося перегруппировкой Вагнера-Меервейна.

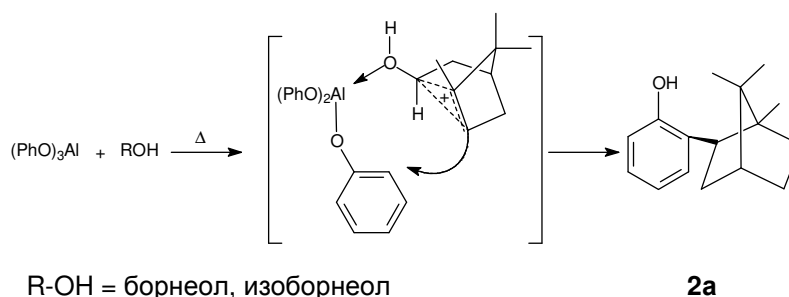


Схема 2.

Основным продуктом конденсации фенолята алюминия с борнеолом, а также фенола с борнеолом, в присутствии $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ является C -алкилированный фенол **2a** с изоборнильным строением терпенового заместителя в *орто*-положении относительно OH -группы. Независимо от температуры реакции эфиры **1(a-c)** были выделены в качестве побочных продуктов. Установлено, что использование каталитических количеств органоалюминиевых соединений

недостаточно для алкилирования фенола борнеолом.

Изопропилат алюминия легко взаимодействует с фенолом и приводит к образованию смешанных алкокси-феноксидов алюминия, которые в дальнейшем участвуют в реакции. Так как фенол является кислотой, он замещает изопропильные группы в изопропилате алюминия с образованием смешанного фенокси-алкоксида алюминия (схема 3).

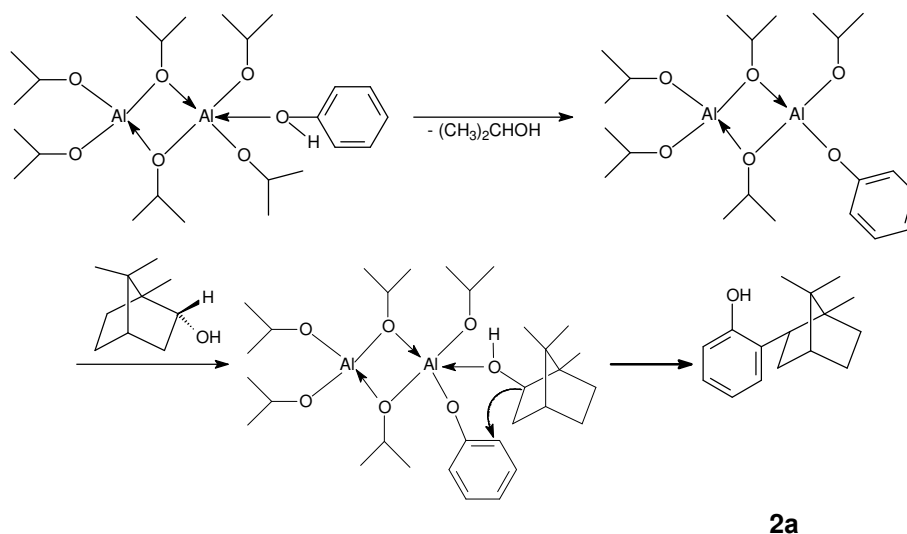


Схема 3.

Необходимым условием получения смешанного алкокси-феноксидного реагента при взаимодействии фенола с изопропилатом алюминия является нагрев реакционной смеси до 170-180 °С в противном случае реакция не идет (табл. 1). Однако этот температурный ре-

жим приводит к дегидратации исходного борнеола с образованием камфена. Кроме того, повышение температуры ведет к деалкилированию, так как уменьшается количество диалкилированного фенола **3a**, образующегося при 110-120 °С.

Таблица 1

Условия и продукты алкилирования фенола борнеолом

Условия реакции	Продукты реакции, %					
	1 (a,b,c)	2		3 (a)	4	5
		(a)	(b)			
Борнеол:(PhO) ₃ Al, 1:1						
110-120°C, 9 ч	12	38	-	38	-	13
170-180°C, 7 ч	13	40	8	-	-	38
Борнеол: фенол: (i-PrO) ₃ Al, 1:1:1						
110-120°C, 9 ч	Реакция не идет					
170-180°C, 10 ч	2	34	5	9	37	13

Проведение реакции в присутствии $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ приводит к образованию значительного количества *пара*-замещенного фенола **4a**, чего не наблюдается при использовании фенолята алюминия. Это объясняется высокой температурой реакционной смеси и присутствием свободного

фенола, который создает кислую среду, способствующую *пара*-алкилированию. Структура полученных соединений была установлена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и соответствует литературным данным [11,12].

Таблица 2

Условия и продукты алкилирования фенола изоборнеолом

Условия реакции	Продукты реакции, %						
	1 (a,b,c)	2		3		5	6
		(a)	(b)	(a)	(b)		
Изоборнеол:(PhO) ₃ Al, 1:1							
160°C, 2 ч	3	58	15	22	2	-	-
Изоборнеол:(PhO) ₃ Al, 1:2							
160°C, 2 ч	1	49	28	13	9	-	-
Изоборнеол:(PhO) ₃ Al, 2:1							
160°C, 1 ч	-	58	17	14	3	-	-
Изоборнеол: фенол: (<i>i</i> -PrO) ₃ Al, 1:1:1							
135°C, 5 ч	4	4	1	-	-	76	
Изоборнеол: фенол: (<i>i</i> -PrO) ₃ Al, 1:2:1							
160°C, 5 ч	1	-	-	-	-	99	-
Изоборнеол: фенол: (<i>i</i> -PrO) ₃ Al, 2:1:1							
110°C, 7,5 ч	18	11	3	-	-	37	15
Изоборнеол: фенол: (<i>i</i> -PrO) ₃ Al, 1:1:0,1							
160°C, 15 ч	10	-	-	-	-	90	-

Алкилирование фенола изоборнеолом с использованием каталитических количеств органоалюминиевых соединений также не идет. В случае взаимодействия фенолята алюминия с изоборнеолом реакция проходит при более низкой температуре (160 °С) уже через 2 часа с хорошей конверсией (табл. 2, схема 4). В качестве основного продукта конденсации образуется С-алкилированный фенол **2a** с изоборнильным строением терпенового заместителя с гораздо более высоким выходом (58%) нежели при алкилировании борнеолом. Этот факт можно объяснить экзо-расположением гидроксильной группы

изоборнеола – ее большей доступностью и, следовательно, более реакционноспособной. Следует отметить, что при алкилировании фенолята алюминия изоборнеолом, в отличие от борнеола, выделено большее количество моно- **2b** и диалкилированных **3a** фенолов с изокамфильным строением терпенового фрагмента. Проведение реакции с использованием как реагентных, так и каталитических количеств (*i*-PrO)₃Al приводит к образованию камфена **5** (99%) – продукта дегидратации изоборнеола.

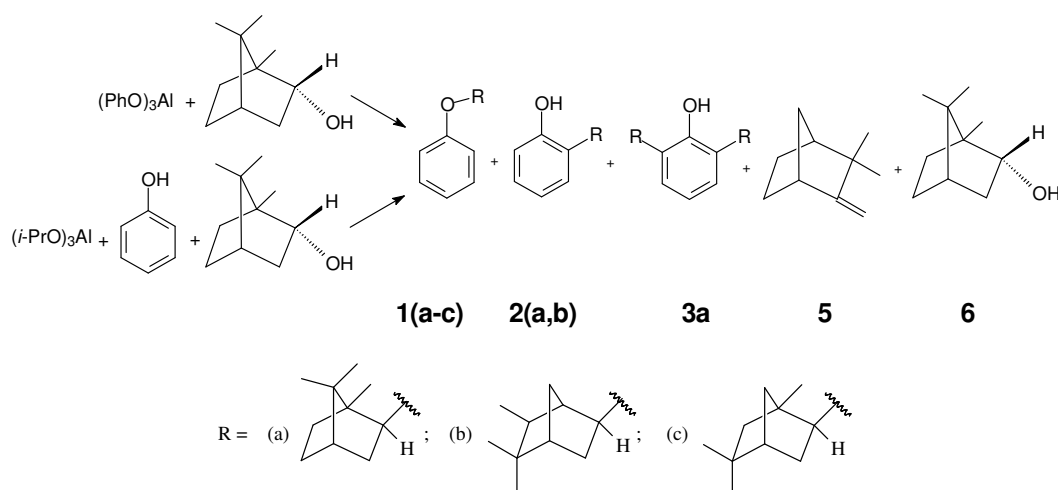


Схема 4.

При использовании в качестве катализатора ацетилацетоната алюминия в реакции алкилирования фенола **7** изоборнеолом при 160°C в течение 10 ч образуется изоборнилацетат **8** с

выходом 99%, при полном отсутствии продуктов взаимодействия фенола с изоборнеолом (схема 5).

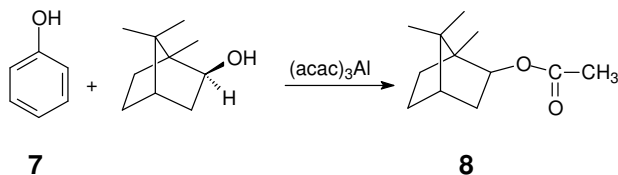


Схема 5.

Таким образом, применение органоалюминиевых соединений подразумевает протекание реакции в координационной сфере алюминия, структура спирта оказывает влияние на возможность координации с органоалюминиевым

соединением и далее на взаимодействие с ароматическим ядром. На состав продуктов реакции оказывает влияние вид органоалюминиевого соединения и температура процесса.

Литература

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Сорокина И.В., Крысин А.П., Хлебникова Т.Б., Кобрин В.С., Попова Л.Н.. Аналит. обзор СО РАН. ГПНТБ. Ин-т органической химии. Новосибирск, 1997. Сер. Экология. В. 46. 68 с.
3. Питлу Р., Дабс П.. // Патент СН №2067972. 1996.
4. Пантух Б.И., Колесников С.В., Сурков В.Д.. // Патент RU №216509. 2001.
5. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000. 664 с.
6. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
7. Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Koroleva A.A., Kutchin A.V. Reaction of menthol and phenol in the presence of aluminium alkoxides. // Chemistry of Natural Compounds, 2008. V. 44. No. 4. P. 450-454.
8. Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В. Пренилирование фенола алифатическими терпеновыми спиртами. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2009. №1. С. 27-33.
9. Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В. Способ алкилирования фенолов. // Патент РФ № 2340592. бюл. №34 от 10.12.2008.
10. Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В. Способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами. // Патент РФ № 2341511. бюл. №3 от 20.12.2009.
11. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Рос. хим. журнал. XLVIII – 21. 2004.
12. Хейфиц Л.А., Аульченко И.С. Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М., 1968. с.142.

События

С 14 по 18 июня 2010 года в г. Санкт-Петербург (п. Репино) на базе Санкт-Петербургского государственного университета при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках кластера из четырех комплементарных конференций *ChemWasteChem* состоялась **VI Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»**. Ответственным за организацию и проведение конференции являлся Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Список авторов докладов, представленных в общем сборнике материалов конференции, включал более 1000 человек. Очное участие в работе кластера конференций приняли около 250 ученых.

Научная программа VI Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» включала доклады по направлениям: «Структура, свойства и химическая модификация растительных веществ», «Технология и биотехнология растительных веществ», «Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ».

Заседание секции «Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ» состоялось совместно с симпозиумом некоммерческого партнерства институтов РАН «ОрХиМед» – «Разработка лекарственных и физиологически активных соединений на основе природных веществ».

Устные и стендовые доклады конференции «Химия и технология растительных веществ» были посвящены изучению низкомолекулярных компонентов растительного сырья, синтезу аналогов и производных природных соединений, изучению физиологической активности этих соединений. Ученые из разных уголков страны представили результаты своих исследований.

В рамках конференции состоялось заседание круглого стола некоммерческого партнерства «ОрХиМед» – «Подходы к внедрению инновационных научных разработок в биофармацевтическую индустрию», на котором обсуждались практические вопросы, связанные с внедрением научных разработок в мировую и отечественную биофармацевтическую индустрию.

С 21 по 25 июня 2010 года Институт химии Коми НЦ УрО РАН совместно с Научным центром порошковой металлургии Пермского государственного технического университета и Сыктывкарским государственным университетом провели **Седьмую Всероссийскую конференцию** (с международным участием) **«Керамика и композиционные материалы»**.

Конференция проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, а также при финансовом участии Научного центра порошковой металлургии Пермского государственного технического университета и ООО «Композит С».

Список авторов и соавторов докладов конференции включал 276 человек из России, Украины, Казахстана, представлявших 22 организаций, в том числе 9 научных учреждений РАН, 9 Высших учебных заведений, 4 производственные организации из 19 городов.

В работе конференции приняли очное участие 105 ученых, молодых специалистов, аспирантов и студентов. На конференции заслушано 13 пленарных и 27 секционных докладов, проведена стендовая сессия.

В рамках конференции обсуждались проблемы и результаты исследований по разработке новых перспективных керамических и композиционных материалов, результаты физико-химических исследований, ориентированных на совершенствование технологий переработки минерального сырья для новых технически важных материалов, для керамической промышленности. Большое внимание участники конференции уделили вопросам получения, исследования свойств и применения наноматериалов.

Всесторонне обсуждались достижения и результаты исследований по определению влияния состава и микроструктуры керамических материалов на химическую и термическую устойчивость, а также механическую прочность карбидных и оксидных керамических материалов, керамических и гибридных композитов, обладающих специфическим распределением наноразмерных структурных элементов.

В докладах участников большое внимание уделено получению, свойствам и использованию наноразмерных объектов (частиц, воло-

кон, трубок), ультрадисперсных твердофазных частиц различного состава, гибридных органо-неорганических материалов различного назначения, керамических композитов с наноразмерными структурными элементами.

В рамках конференции работали круглый стол «Титановое сырье и производство наукоемких материалов в Республике Коми» и школа молодых ученых «Наноструктурированные керамические и композиционные материалы».

Участники круглого стола высоко оценили научную и технологическую значимость проекта создания Ярегского горно-химического комплекса, наметили практические пути совместных работ по завершению поддерживающих НИОКР, запланированных в рамках реализации 1-го этапа проекта, который в настоящее время находится на экспертизе ГК «Роснано-тех».



Фото участников конференции «Керамика и композиционные материалы»

Юбилары

Михаил Анатольевич Рязанов



7 декабря исполнилось 75 лет известному ученому, специалисту в области физической химии и химии растворов, доктору химических наук, профессору, Заслуженному работнику РК, главному научному сотруднику лаборатории «Ультрадисперсных систем» отдела химии и физики материалов Института химии Коми НЦ УрО РАН **Рязанову Михаилу Анатольевичу**.

Михаил Анатольевич родился в г. Ленинград. Окончил химический факультет Ленинградского государственного университета, получил квалификацию радиохимик. С 1959 по 1970 г. работал старшим лаборантом, а затем младшим научным сотрудником в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина, там же закончил аспирантуру. С 1970 по 1973 год работал старшим преподавателем и доцентом в Ухтинском Индустриальном институте, а с 1973 по 2006 г. – доцентом и профессором в Сыктывкарском государственном университете, где читал основной курс «Физической химии» для студентов-химиков химико-биологического факультета, ряд спецкурсов, вел лабораторные и практические занятия, являлся руководителем курсовых и дипломных работ. С 2006 г. – он главный научный сотрудник Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Михаил Анатольевич талантливый и активный ученый, ведущий специалист по физической химии в Республике Коми. К его научным

интересам можно отнести химическую термодинамику, физическую химию растворов, физико-химический анализ растворов, структуру воды и водных растворов, разработку научных основ переработки водных растворов, природных и сбросных вод и естественных рассолов, радиохимию.

Важнейшими заслугами Михаила Анатольевича являются: развитие модели изоактивных растворов, позволяющей на основании свойств бинарных растворов предсказывать термодинамические свойства многокомпонентных растворов без химических взаимодействий растворенных веществ. Полученные в этих исследованиях результаты используются при расчете свойств многокомпонентных растворов (коэффициенты активности, плотность растворов, энтропия, теплота образования и др.). Им сформулирована и обоснована методология изучения состава и устойчивости образующихся в растворе комплексных соединений (ионообменное взаимодействие физико-химического анализа растворов), предложено обоснование и развитие модели двух состояний молекул в жидкой воде и водных растворах. М.А. Рязановым, совместно с А.М.Асхабовым, разработана кватеронная концепция возникновения новой фазы в гомогенной системе, которая используется для предсказания эволюции морских и озерных вод и процессов кристаллообразования в них.

Михаил Анатольевич внес существенный вклад в развитие метода рК-спектроскопии, его математическое обоснование и программное обеспечение для анализа свойств поверхности в дисперсных системах и растворов биополимеров. Его работы хорошо известны и востребованы среди специалистов. Михаил Анатольевич регулярно участвует с докладами в конференциях различного уровня и поддерживает тесные научные контакты с коллегами, работающими в области термодинамики и теории растворов. Он – автор более 160 научных статей и трудов, пяти учебных пособий по физической химии.

Михаил Анатольевич – эрудит, многогранный по своим интересам, любознательный че-

ловек, с активной жизненной позицией. Всегда интересен в общении, авторитетен для коллег. Он полон позитивной энергии, оптимизма, жизнелюбия, всегда готов оказать посильную помощь аспирантам, студентам, сотрудникам Института химии и Сыктывкарского университета, является примером профессионального отношения к делу.

За многолетний добросовестный труд Михаил Анатольевич награжден почетной грамотой Республики Коми, имеет почетное звание Заслуженный работник Республики Коми, знак «Житель блокадного Ленинграда».

Ольга Николаевна Грибова



26 марта отметила юбилей ведущий инженер по материально-техническому снабжению института **Ольга Николаевна Грибова**.

Ольга Николаевна в 1982 г. закончила Коми государственный педагогический институт по специальности учитель математики и физики. На работу в Институт химии поступила в 1997 г. на должность начальника хозяйственного обслуживания, с 1.01.2004 г. переведена на должность ведущего инженера группы материально-технического снабжения, а с 25.01.2008 г. – на должность ведущего инженера по МТС.

Ольга Николаевна возглавляет работу по обеспечению потребностей Института материалами для

работы лабораторий и хозяйственных нужд. Хорошо знает и умело применяет необходимые в работе руководящие документы, законодательные и нормативно-правовые акты, касающиеся материально-технического снабжения организации. Вносит конструктивные предложения руководству по вопросам улучшения работы по этой части. Обеспечивает своевременное и качественное оформление установленной документации. Анализирует расход основных материалов, изучает на местах порядок расходования материалов и выступает с предложениями, направленными на более экономное их расходование, принимает своевременные меры по соблюдению необходимых условий хранения материальных ценностей.

Кроме своих должностных обязанностей, Ольга Николаевна принимает активное участие в обеспечении требований охраны и условий труда, санитарно-эпидемиологического благополучия в Институте, ведет учет рабочего времени обслуживающего персонала, контролирует качество уборки помещений и работу сторожей, является ответственной за получение и обеспечение сотрудников спецодеждой. Не считаясь с личным временем, всегда готова выполнить просьбы коллег и оказать им посильную помощь.

Ольга Николаевна исполнительна в работе, рекомендовала себя как ответственный и трудолюбивый работник. В общении с людьми вежлива и доброжелательна, общительна, справедлива, в коллективе пользуется заслуженным уважением.

За добросовестную работу награждена почетной грамотой Коми Научного центра.

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ

Избран на общем собрании сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН,
утвержден постановлением Президиума Уральского отделения РАН №10 -14 от 16 ноября 2006 г.

Председатель совета
КУЧИН
Александр Васильевич
член-корреспондент РАН

ГОЛДИН Борис Алексеевич
доктор геолого-минерал. наук

ГРАСС Владислав Эвальдович
кандидат геолого-минерал. наук

ОВОДОВ Юрий Семенович
академик РАН

ПИЙР Ирина Вадимовна
кандидат химических наук

Ученый секретарь совета
КЛОЧКОВА
Ирина Владимировна
кандидат химических наук

ДЁМИН Валерий Анатольевич
доктор химических наук

РУБЦОВА
Светлана Альбертовна
кандидат химических наук

ДУДКИН Борис Николаевич
кандидат химических наук

РЯБКОВ Юрий Иванович
доктор химических наук

ИСТОМИН Павел Валентинович
кандидат химических наук

СИТНИКОВ
Петр Александрович
кандидат химических наук

КАРМАНОВ Анатолий Петрович
доктор химических наук

УДОРАТИНА
Елена Васильевна
кандидат химических наук

ЛОГИНОВА Ирина Валериановна
кандидат химических наук

ЧУКИЧЕВА Ирина Юрьевна
кандидат химических наук

Информация для контактов

✉ 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел./факс (8212) 21-84-77; тел. (8212) 21-99-47
E-mail: info@chemi.komisc.ru
<http://www.chemi.komisc.ru>

Директор Института химии Коми НЦ УрО РАН, заведующий лабораторией органического синтеза и химии природных соединений; заведующий лабораторией химии растительных полимеров

Александр Васильевич КУЧИН

член-корр. РАН, доктор химических наук
(8212) 21-84-77; 21-99-16; 21-99-61
kutchin-av@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по научным вопросам, заведующая лабораторией химии окислительных процессов

Светлана Альбертовна РУБЦОВА

кандидат химических наук
(8212) 24-02-00; 24-10-45
rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующий отделом химии и физики материалов

Борис Алексеевич ГОЛДИН

доктор геолого-минералогических наук
(8212) 21-99-21

Заведующий лабораторией ультрадисперсных систем

Борис Николаевич ДУДКИН

кандидат химических наук
(8212) 21-99-16
dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией керамического материаловедения

Юрий Иванович РЯБКОВ

доктор химических наук
(8212) 21-99-21
ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией физико-химических методов исследования

Раис Асхатович САДЫКОВ

доктор химических наук
(8212) 24-33-04
sadykov-ra@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) 21-99-47
klochкова-iv@chemi.komisc.ru

Ведущий инженер по патентной и изобретательской работе

Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

(8212) 44-57-89
jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru

Главный специалист

по кадрам и аспирантуре

Евгений Степанович ЮРКИН

(8212) 24-33-04
yurkin-es@chemi.komisc.ru

Ведущий инженер по охране труда и технике безопасности

Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

(8212) 21-99-47
chemi@ksc.komisc.ru

Главный бухгалтер

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

(8212) 21-99-18
lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией

Марина Владимировна ДРУГОВА

(8212) 21-99-47
chemi@ksc.komisc.ru

Для заметок

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2010

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Лицензия №0047 от 10.01.1999.

Компьютерный набор.

Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл.-печ. л. 9.

Тираж 300 экз.

Заказ № 1739

Информационно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г.Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

ISBN 978-5-89606-440-4



Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Коми республиканская типография»
167982, г. Сыктывкар, ул. Савина, 81, т. 24-46-57, 24-05-31