



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2013

Сыктывкар 2014

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2014. 114 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2013 г.

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

Научно-исследовательские работы в 2013 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН велись в соответствии с «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН», «Планом фундаментальных исследований РАН на период до 2025 года», «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы» и основными научными направлениями Института. 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:

чл.-корр. РАН, доктор хим. наук А.В. Кучин – главный редактор
кандидат хим. наук И.В. Клочкова – ответственный секретарь
доктор хим. наук И.Ю. Чукичева – научный редактор
доктор хим. наук С.А. Рубцова – научный редактор
кандидат геол.-мин. наук В.Э. Грасс – научный редактор
кандидат хим. наук Б.Н. Дудкин – научный редактор
кандидат хим. наук Е.В. Удоратина – научный редактор
кандидат хим. наук Л.Л. Фролова – научный редактор
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 2013 г.	6
СВЕДЕНИЯ О ВАЖНЕЙШИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ В ИНТЕРЕСАХ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ	14
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ	15
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2013 г.	15
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ПРЕЗИДИУМА РАН, ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, УРО РАН, А ТАКЖЕ МОЛОДЕЖНЫЕ ПРОЕКТЫ	15
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ	25
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	26
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2013 г.	33
ПУБЛИКАЦИИ	35
ИННОВАЦИИ	36
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	36
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	37
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	40
СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ	40
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	44
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КАРАНИЛСУЛЬФАНИМИДАЗОЛОВ	44
О СТЕРЕОХИМИИ σ -БОРНИЛФЕНОЛА	48
SiO ₂ КАК ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ИЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ХЛОРИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ И ДИОЛОВ	50
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ	54
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Ti ₃ SiC ₂ ИЗ ПРОДУКТОВ КАРБОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНА	61
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ТИТАНАТЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	63
2-УНДЕЦИЛОКСИЭТАНОЛ-1 – КОМПОНЕНТ АГРЕГАЦИОННОГО ФЕРОМОНА ЧЕРНЫХ СОСНОВЫХ УСАЧЕЙ РОДА MONOSHAMUS: СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ	70
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ SiC	74
ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	76
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТИТАНА (IV) В ВОДЕ, ОЧИЩЕННОЙ ТИТАНОВЫМ КОАГУЛЯНТОМ	80
ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	82
НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ БОРНАНОВЫХ ДИФЕНИЛМЕТИЛИМИНОВ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	90
АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ КАМФЕНОМ НА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД ТИТАНА	94
КОНФЕРЕНЦИИ	99
СОБЫТИЯ	103
ЮБИЛЯРЫ	106
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ	112
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ	113

Структура института

ДИРЕКЦИЯ

Директор

Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Заместитель директора по научной работе

Светлана Альбертовна РУБЦОВА
доктор 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

Документовед I категории:

Наталья Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией:

Марина Владимировна ДРУГОВА

Ведущий инженер по охране труда:

Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Главный инженер по организации эксплуатации и ремонта здания:

Виктор Егорович ЖЕРОНКИН

Ведущий инженер

по материально-техническому снабжению:
Ольга Николаевна ГРИБОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз

Председатель: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

Совет молодых ученых

Председатель: Павел Васильевич КРИВОШАПКИН

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

Заведующая: Елена Васильевна УДОРАТИНА

Технологическая группа

Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

Отдел химии и физики материалов

Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория ультрадисперсных систем

Заведующий: Павел Васильевич КРИВОШАПКИН

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-II-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 QP 2010 Plus фирмы «Shimadzu»;
 - Газовые хроматографы «Thermo Focus GC» (США); GC-2010AF фирмы «Shimadzu»; «Кристалл 2000 М»;
 - Высокопроизводительный комплект газового хроматографа Thermo Focus GS (США);
 - Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ «SURVEYOR» LC фирмы «Textronica AG (Termo Finnigan)» с масс-спектрометром Finnigan LCQ Fleet;
 - Препаративная ВЭЖХ система Knauer с рефрактометрическим детектором;
 - Препаративная флеш-хроматографическая система;
 - Аналитические жидкостные хроматографы «Орланд модель 122»;
 - Прибор синхронного термического анализа (ТГ-ДСК/ДТА) STA 409 PC/4/H фирмы «Netzsch Geratcbau GmbH» (Германия);
 - ИК Фурье спектрометр «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
 - Сканирующий фотоседиментограф Analysett - 20 фирмы «Fritsch»;
 - Элементный анализатор CHNS «Vario MICRO cube» (Германия);
 - 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);
 - Ультracентрифуга MOM – 3180;
 - Машина разрывная ИР5057 – 50;
 - Испытательный пресс ИП – 100;
 - Аналитические весы;
 - Бидистиллятор;
 - Магнитные мешалки «Velp Ars»;
 - pH-метры;
 - Шкафы сушильные «Универсал-3В»;
 - Центрифуга УО – 01.00.000;
 - Вакуум-выпарная установка ВВУ – 50;
 - Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
 - Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
 - 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-1, ИП-10;
 - Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
 - Генератор азота NM30LA (США);
 - Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
 - Весы лабораторные «Mettler Toledo XP6» для CHNS-анализатора Vario MICRO cube;
 - Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS»;
 - Автоматический поляриметр PolAAR-3001;
 - Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus;
 - Платформа для параллельного синтеза Poly BLOCK.
- В 2013 г. приобретены:
1. Фрезерно-сверлильный станок;
 2. Шкаф сушильный ES-4610;
 3. Центрифуга CM-6M;
 4. Титратор цифровой «Biotrate»;
 5. pH-метр «Эксперт-pH»;
 6. Термостат ТКВ-2;
 7. Вакуумный насос V-700;
 8. Комплект «Титрион-Base-1»;
 9. Магнитные мешалки.
- Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**
- Институт обеспечен локальной сетью с 86 компьютерами (компьютеризация - 95%). Сервер Института входит в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Официальный сайт Института: www.chemi.komisc.ru

Итоги года

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2013 г.

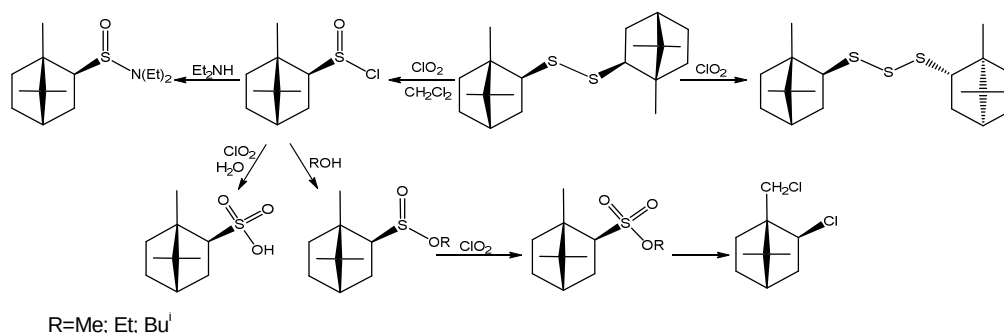
44. Фундаментальные основы химии.

1. Выявлено новое направление реакции терпеновых тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора (ClO_2), не характерное для аналогичных реакций диалкил- и диарилдисульфидов.

Лаборатория химии окислительных процессов.
Исполнители: к.х.н. Лезина О.М.,
к.х.н. Измestьев Е.С.

Установлено, что при окислении динеоментил- и диизоборнилдисульфидов ClO_2 с высокими выходами (до 78%) образуются неизвест-

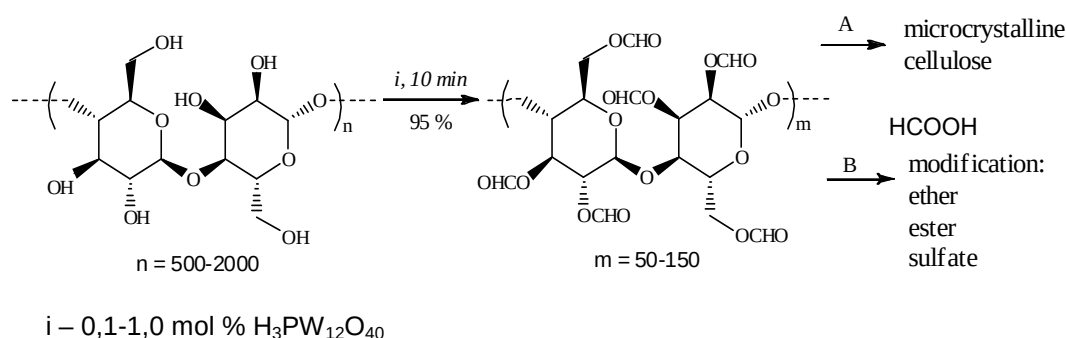
ные ранее соответствующие трисульфиды. Реакцией диизоборнилдисульфида с ClO_2 синтезированы новые производные: изоборнилсульфинхлорид, сульфинамид, сульфокислота, эфиры сульффиновой и сульфоновой кислот. Полученные результаты расширяют синтетические возможности ClO_2 , а введение новых реакционных центров в структуру лабильных терпеновых соединений позволит использовать их в синтезе физиологически активных веществ.



2. Предложен новый метод комплексной трансформации растительных полисахаридов с использованием гетерополиоксидов, заключающийся в направленной деструкции макромолекул с их одновременной функционализацией, в результате которой получены производные полисахаридов с заданной молекулярной массой.

Лаборатория химии растительных полимеров.
Исполнители: к.х.н. Торлопов М.А.,
к.х.н. Удортина Е.В.

В результате кратковременного каталитического воздействия гетерополиоксидов в среде муравьиной кислоты на макромолекулу целлюлозы синтезированы ее формиаты с регулируемыми значениями молекулярной массы и степени замещения. Получаемые материалы являются реакционноспособными полупродуктами для выработки высококачественной микрокристаллической целлюлозы или получения в гомогенных реакционных средах разнообразных производных целлюлозы (сульфатов, простых эфиров, дезоксицеллюлоз).



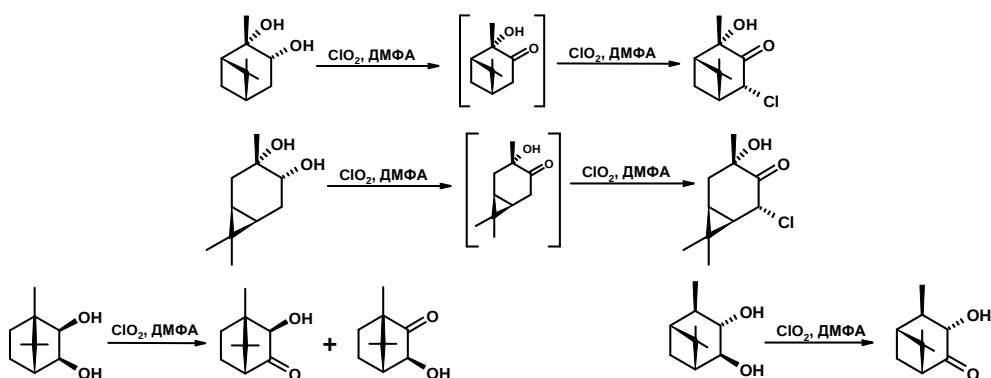
3. Впервые для окисления терпеновых диолов использована система диоксид хлора – диметилформамид (ClO₂-ДМФА).

Лаборатории органического синтеза и химии природных соединений; химии окислительных процессов.

Исполнители: к.х.н. Фролова Л.Л., Попов А.В.

Установлено, что взаимодействие вторично-третичных вицинальных терпеновых диолов с

диоксидом хлора в диметилформамиде приводит к селективному образованию α -хлоркетолов, тогда как при окислении вторично-вторичных диолов с высокой селективностью образуются α -гидроксикетоны. Впервые получены 4 α -хлор, 2 α -гидроксипинанон-3, 5 α -хлор, 3 α -гидроксикарнанон-4 и 3 α -гидрокси-10 β -пинанон-4, структура которых подтверждена методом PCA.

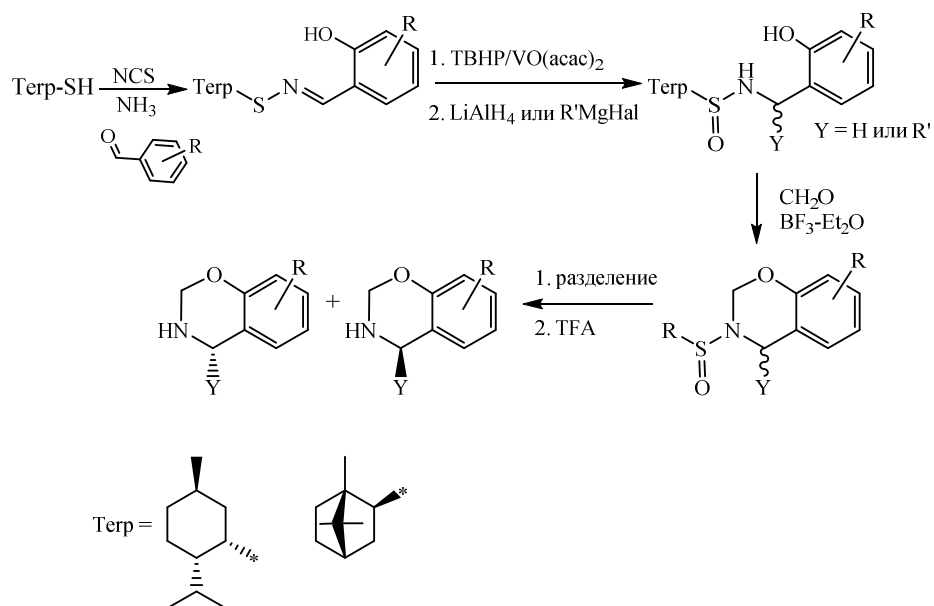


4. Впервые предложен эффективный метод асимметрического синтеза новых гетероциклов 1,3-бензоксазинового типа.

Лаборатория химии окислительных процессов.
Исполнитель: к.х.н. Измestьев Е.С.

Впервые на основе неоментантиола и изоборнантиола синтезированы оптически активные гетероциклы 1,3-бензоксазинового типа с хиральным терпенсульфинильным фрагментом у атома азота. В качестве стартовых реагентов для их получения использованы терпеновые меркаптаны: неоментантиол и изобор-

нантиол. Наличие хиральной индукции терпенового фрагмента позволяет проводить направленное введение новых функциональных групп в структуру гетероциклического фрагмента и проводить эффективное разделение полученных диастереомеров методами колоночной хроматографии. Кислотным гидролизом индивидуальных диастереомеров, содержащих 1,3-бензоксазиновый фрагмент, удалось синтезировать 1,3-бензоксазины в виде индивидуальных энантиомеров.

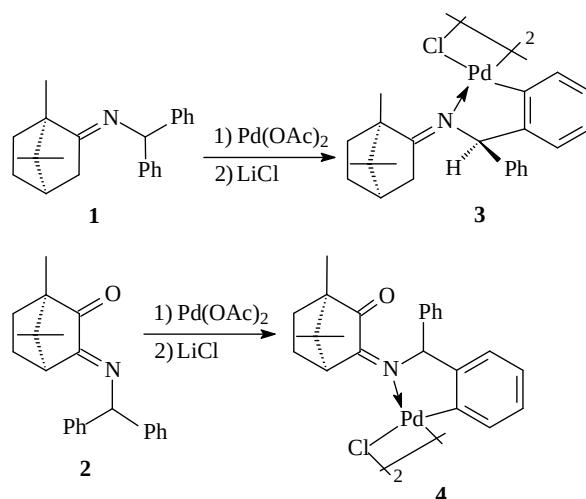


5. Впервые синтезированы оптически активные палладациклы на основе борнано-вых дифенилметилиминов. Показана высокая диастереоселективность циклопалладирования этих лигандов.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Исполнители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Гурьева Я.А.

Циклопалладированием дифенилметилиминов камфоры и камфорохинона (**1** и **2**) ацетатом палладия получены новые оптически активные палладациклы (**3** и **4**). На основании данных ЯМР-спектроскопии и РСА установлено, что реакция орто-палладирования идет диастереоселективно.



6. Используя в качестве исходного соединения (-)-α-пинен синтезирована серия новых хиральных 1,2-диаминов с различной ориентацией (цис- или транс-) гидроксид- и аминогрупп в терпеновом фрагменте. Полученные амины протестированы в качестве лигандов в асимметрической нитроаль-

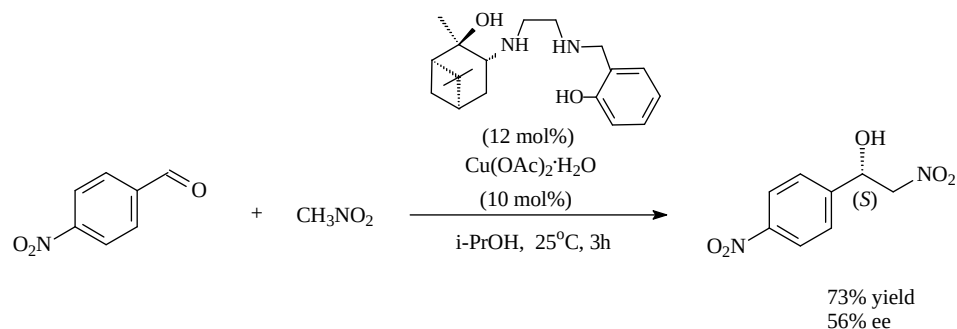
дольной реакции между нитрометаном и 4-нитробензальдегидом.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Исполнитель: Дворникова И.А.

Показано, что оптическая чистота нитроальдольного продукта существенно зависит от стереохимии используемого лиганда. При применении катализатора, полученного из $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и несимметричного диамина – (1*R*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-[2-(2-гидроксибензиламино) этиламино]-2,6,6-

триметилбисцикло[3.1.1]гептан-2-ола, соответствующий β -нитроспирт был получен с хорошим выходом (73%) и умеренной энантиоселективностью (56% ee).



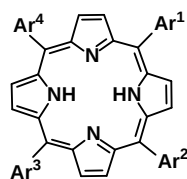
7. Показано, что агрегация молекул тетраарилпорфиринов, растворенных в ДМФА, может быть зафиксирована методом Сведберга (сочетание скоростной седиментации и поступательной диффузии).

Лаборатории физико-химических методов исследования; органического синтеза и химии природных соединений.

*Исполнители: к.х.н. Беляев В.Ю.,
асп. Рочева Т.К., д.х.н. Белых Д.В.*

Средняя молекулярная масса агрегатов порфиринов (2-6) соответствует образованию агрегатов в среднем из трех молекул. Тот факт, что

средняя масса агрегатов не зависит от природы ароматических заместителей, свидетельствует о преимущественно стекликовой природе взаимодействия между молекулами (2-6). В случае порфирина (1) средняя масса агрегатов соответствует двум молекулам (соединения (1-6), схема 1). Преимущественное образование димерных агрегатов в растворе порфирина (1) обусловлено, по всей видимости, образованием межмолекулярных водородных связей с участием карбоксимидного фрагмента в одном из ароматических заместителей (схема 2). Дальнейшее использование полученного результата перспективно с точки зрения изучения супрамолекулярных взаимодействий порфиринов в растворе.



- (1): $\text{Ar}^1 = p\text{-(NHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H)-Ph}$, $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}^4 = \text{Ph}$;
 (2): $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}^4 = \text{Ph}$; (3): $\text{Ar}^1 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$, $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}^4 = \text{Ph}$;
 (4): $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$, $\text{Ar}^3 = \text{Ar}^4 = \text{Ph}$; (5): $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$, $\text{Ar}^4 = \text{Ph}$;
 (6): $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}^4 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$.

Схема 1.

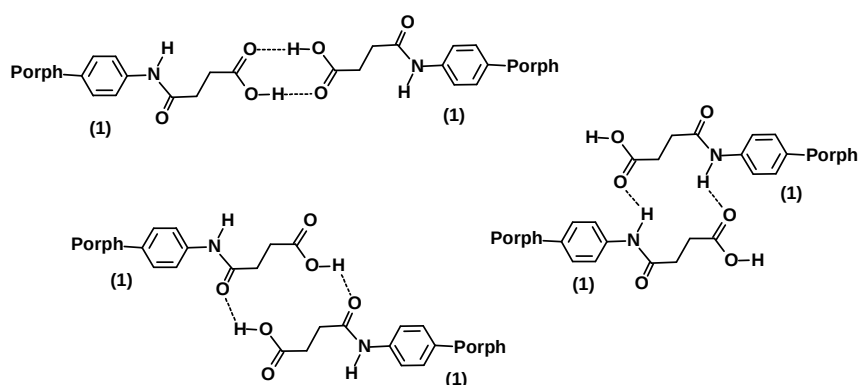


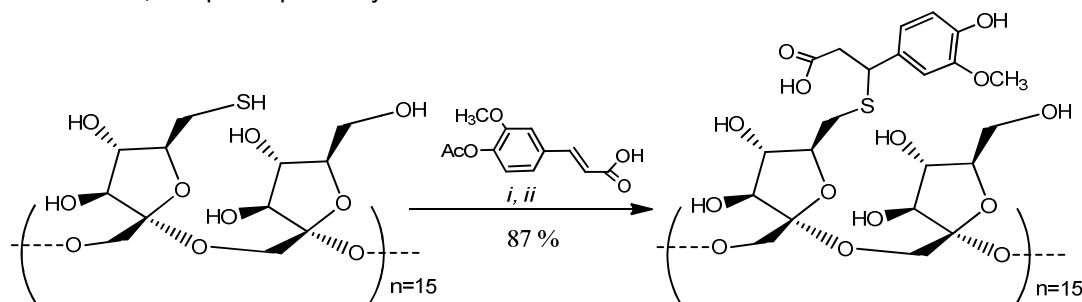
Схема 2.

8. Впервые осуществлена тиол-еновая реакция с участием тиолдезоксиполисахаридов и оксикоричных кислот.

Лаборатория химии растительных полимеров.
Исполнитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Реакция эффективно протекает при повышенных температурах без катализаторов или в присутствии инициаторов при облучении УФ-

светом. В качестве тиольного компонента использованы тиолдезоксиполисахариды (производные полиглюканов, полифруктанов), еновых фрагментов – оксиацетаты фенилпропеновых кислот. В результате с хорошим выходом получены фенолполисахаридные соединения, содержащие фенилпропановые фрагменты, присоединенные к полисахаридной цепи сульфидными связями.



i – T°C, катализатор или УФ-облучение, ii – NaOH

45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.

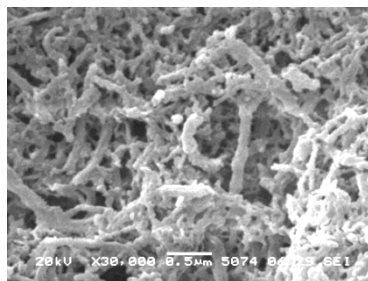
9. Впервые получены наноразмерные волокна оксида алюминия с использованием водных растворов соединений алюминия и углеродных нановолокон перистой структуры в качестве темплата.

Лаборатория ультрадисперсных систем.
Исполнители: к.х.н. Кривошапкин П.В.,
асп. Мартаков И.С., к.х.н. Кривошапкина Е.Ф.

Синтезированы наноструктурированные волокнистые алюмооксидные материалы нового морфологического типа. Эти материалы характеризуются высокой удельной поверхностью (более 200 м²/г) и могут быть получены пропиткой углеродных волокон перистой морфологии раствором соли алюминия или золев гидроксида алюминия с дальнейшей термической обработкой. При удалении углеродной основы образуются волокна оксида алюминия, повто-

ряющие морфологию углеродного темплата. Средний диаметр волокон составляет 50 нм.

Полученные волокна отличаются высокой реакционной активностью при адсорбционном взаимодействии с газовыми и жидкими средами, сочетающейся с химической инертностью, что позволяет использовать их в качестве носителей катализаторов, фильтрующих сред, средств капиллярного транспорта агрессивных сред, теплоизолирующих засыпок и слоев.



Микрофотография нановолокон оксида алюминия.

10. Предложен новый способ химического модифицирования порошков карбида титана путем силицирования в газовой атмосфере SiO₂, который позволяет существенно

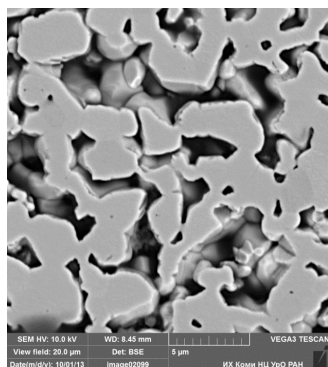
улучшить их термомеханические характеристики и добиться спекания до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия.

Лаборатория керамического материаловедения.

Исполнители: к.х.н. Истомин П.В.,
к.х.н. Истомина Е.И., к.т.н. Надуткин А.В.,
к.г.-м.н. Грасс В.Э.

Силицирование порошков карбида титана в газовой атмосфере SiO при 1300–1350°C в течение 15 мин приводит к формированию на поверхности частиц TiC слоя фазы Ti_3SiC_2 (до 7 мас.%), зерна которой имеют наноламинатное

строение и проявляют микропластичный характер деформации при температурах выше 1000°C. Это существенно улучшает термомеханические характеристики порошков, в частности, прессуемость при высоких температурах. Одноосевое горячее прессование модифицированных порошков TiC при 10 МПа и 1500°C приводит к резкому уплотнению в интервале 1000–1350°C и позволяет сформировать материал с однородной микроструктурой и остаточной пористостью на уровне менее 1%.



А



Б

Микроструктура керамики, полученной горячим прессованием порошков немодифицированного (А) и модифицированного (Б) карбидов титана.

11. Установлено состояние атомов железа в новых твердых растворах со структурой пироклора – железосодержащих титанатах висмута $Bi_{1,6}Fe_xTi_2O_{7-δ}$ ($0,1 < x < 0,5$).

Лаборатория керамического материаловедения.

Исполнители: к.х.н. Пийр И.В., асп. Королева М.С., к.х.н. Королев Д.А., д.х.н. Чежина Н.В., д.ф.-м.н. Семенов В.Г. совместно с Санкт-Петербургским государственным университетом.

Для синтезированных по керамической методике железосодержащих титанатов висмута-пироклоров измерена магнитная восприимчивость по методу Фарадея в температурном ин-

тервале 73–420°K. На основании температурных и концентрационных зависимостей удельных величин парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости железосодержащих твердых растворов установлено антиферромагнитное косвенное обменное взаимодействие между атомами железа 3+ в высокоспиновом состоянии. Анализ спектров Мессбауэра (298°K) железосодержащих титанатов висмута (пироклоров) приводит к заключению о нескольких структурных состояниях железа в степени окисления 3+ в искаженном октаэдрическом кислородном поле лигандов (два состояния для соединений с малым содержанием железа и три – для более концентрированных по железу образцов).

12. Предложен способ регулирования размеров пор алюмооксидных фильтрационных керамических мембран, основанный на получении совместных водно-органических дисперсных систем гидроксидов алюминия

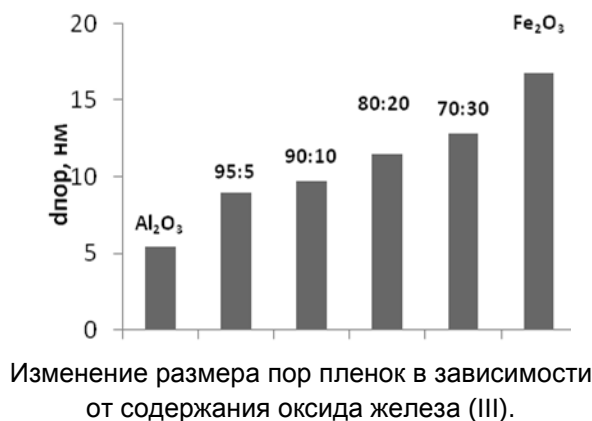
и железа, синтезированных золь-гель методом.

Лаборатория ультрадисперсных систем.

Исполнители: к.х.н. Кривошапкин П.В., асп. Михайлов В.И., к.х.н. Кривошапкина Е.Ф.

Для полученных систем характерна высокая агрегативная устойчивость в течение длительного времени и широкий интервал концентрационных параметров. Термическая обработка систем приводит к удалению органического связующего и формированию пористой структуры. Установлено влияние нанодисперсных частиц оксида железа (III) на процесс порооб-

разования и параметры пор керамических мембран. Данные системы могут быть использованы как мембраны для разделения газовых или жидких смесей, мембранный элемент каталитических реакторов или самостоятельная мембранно-каталитическая система, например, – в реакции разложения пероксида водорода.



44. Фундаментальные основы химии.

В области прикладных исследований.

13. Впервые установлено влияние терпенофенолов на термостабильность эпоксидных полимеров в воздушной среде при температурах до 150°C. Экспериментально установлено, что при термическом старении полимерного материала сохранение механических характеристик зависит от химического строения и структуры применяемых терпенофенолов.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, группа технологии и механики материалов.

Исполнители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Ситников П.А., к.х.н. Чукичева И.Ю., Васенева И.Н., к.т.н. Белых А.Г., к.х.н. Буравлев Е.В.

Методом рК-спектроскопии показано, что присоединение к молекуле фенола терпенового фрагмента в *орто*-положении приводит к

увеличению кислотности фенильного радикала по сравнению с алкилзамещенными аналогами (в промышленности широкое применение находит ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол)) (рК (фенол)=9,96; рК(ионол)=12,23; рК (диборнол®)=10,49), что позволяет терпенофенолам быть более эффективными полимерными стабилизаторами. Методами дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что введение в эпоксиполимерную матрицу терпенофенолов позволяет повысить температуру начала окислительных процессов на 40°C, сохранить стабильность механических характеристик в воздушной среде при температурах до 150°C (снижение прочностных характеристик при термическом старении для полимерного материала, содержащего терпенофенолы, составляет 3–5 %, ионол – 15–20 %, без стабилизатора – 30–35 %).

14. Установлена фотокаталитическая активность ультрадисперсных порошков

Bi_{1,6}M_xTi₂O_{7-δ} (M = Fe, Cu) в видимой области спектра.

Лаборатория керамического материаловедения.

Исполнители: асп. Королева М.С.,
асп. Краснов А.Г., Короткова Т.И.,
к.х.н. Пийр И.В.

Фотокаталитическая активность ультрадисперсных порошков титаната висмута, допированных катионами меди, железа, кобальта, никеля $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ со структурой пирохлора, оценивалась по степени разложения красителя Родамин-Б при воздействии видимого света. Экспериментально подобраны условия опре-

деления фотокаталитической активности металлосодержащих титанатов висмута (пирохлоров) в видимой области спектра (РБ, ртутная лампа, фильтр / р-ра $\text{NaNO}_2 = 5 \text{ см}$, $c(\text{NaNO}_2) = 1 \text{ моль/дм}^3$).

Наноразмерные порошки металлосодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора получены гидротермальным синтезом. ПЭМ и СЭМ показано, что частицы имеют сферическую форму и их размеры лежат в нанометровом диапазоне (до 100 нм).

15. Впервые из оксидного минерального сырья получен беспористый керамоматричный композит $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$, не уступающий по прочностным характеристикам аналогам, полученным из синтетического сырья.

Лаборатория керамического материаловедения.

Исполнители: к.х.н. Истомин П.В.,
к.т.н. Надуткин А.В., к.г.-м.н. Грасс В.Э.

Беспористый керамический композит с матрицей на основе Ti_3SiC_2 , дисперсно-упрочненной частицами TiC , получен из кварц-рутилового минерального сырья Ярегского лейкоксенового концентрата (ЛК) по двухстадийной схеме. На первой стадии проводится вакуум-

ное карботермическое восстановление ЛК при 1450–1500°C, приводящее к формированию слабоспеченных агрегатов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$. На второй стадии проводится горячее прессование синтезированного продукта при 1450–1600°C и давлении до 10 МПа. Для улучшения спекания и формирования плотной микроструктуры к продуктам карботермической обработки ЛК добавляется до 5 масс.% кремния. Остаточная пористость данного материала не превышает 0,2%, плотность составляет 4,7 г/см³. Прочность на изгиб достигает 600 МПа, трещиностойкость – 5,8 МПа·м^{1/2}. Таким образом, по прочностным характеристикам материал сопоставим с керамическими композитами $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$, полученными с использованием химически чистых реагентов.

16. Построена уточненная модель переноса заряда через межзеренные границы оксидной керамики путем введения в эквивалентную схему индуктивного элемента.

Лаборатория керамического материаловедения.

Исполнитель: д.ф.-м.н. Секушин Н.А.

В результате изучения электрических свойств поликристаллических образцов оксидной ке-

рамики (ферропсевдобрукитовой, ульвошинельной и др.), благодаря применению разработанных новых методов анализа импеданс-спектров, обнаружено присутствие индуктивной составляющей в импедансе поликристаллических образцов. Это объясняет эффекты запаздывания токов по отношению к прикладываемому напряжению и позволяет прогнозировать электрофизические свойства при проектировании новых полифункциональных материалов.

СВЕДЕНИЯ О ВАЖНЕЙШИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ В ИНТЕРЕСАХ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.

1. Проект № 12-33-004-АРКТИКА «Разработка научных основ формирования морозостойких гетерогенных эластичных композитов на основе полиуретанов и создание материалов, работоспособных в экстремальных условиях Крайнего Севера и Арктики при температурах до минус 50 – минус 60°C».

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

Исполнители: к.х.н. Ситников П.А.,

к.т.н. Белых А.Г., Васенева И.Н.

Впервые проведен синтез нанодисперсных систем на основе оксида алюминия, допированного оксидом железа, золь-гель способом. В синтезированные золи оксида алюминия вводили добавки гидроксида железа. Мольное соотношение металла-допанта к алюминию составляло 1/10. Удельная площадь поверхности и объем пор полученных порошков достигают значений до 500 м²/г и 1,2 см³/г соответственно. Методом рК-спектроскопии проведено исследование кислотно-основных свойств поверхности оксида титана (анатаз, рутил), оксида алюминия (гипс, бемит, γ-Al₂O₃, корунд), оксида железа, наноксид кремния (аэросил). На основании 4 рК-модели показано, что только для γ-Al₂O₃ и γ-AlO(OH) имеются кислотно-основные центры, описываемые уравнением:



2. Тема «Развитие методологии асимметрического органического синтеза; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопrenoидов, порфиринов и гетероциклических соединений. Получение новых веществ и материалов, научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья».

№ гос. регистр. 01201255403.

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

Исполнители: к.х.н. Хуршайнен Т.В.,

Скрипова Н.Н.

При изучении зоотехнической эффективности применения хвойных кормовых добавок на молодняке крупного рогатого скота в СПК «Па-

левицы» Сыктывдинского района Республики Коми было выявлено положительное влияние кормовой добавки Вэрва (4 мл/гол/сутки) на прирост живой массы телят молочного периода. Обнаружено достоверное положительное влияние на прирост массы ремонтных телок во все периоды опыта кормовой добавки, обогащенной кобальтом.

Применение изучаемых добавок не оказало вредного воздействия на физиологическое состояние и здоровье подопытных животных. Все биохимические показатели крови у молодняка всех групп не выходили за пределы физиологических норм, а их колебания между группами не имели достоверных различий и были, вероятно, связаны с индивидуальными особенностями животных.

3. Тема «Развитие методологии асимметрического органического синтеза; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопrenoидов, порфиринов и гетероциклических соединений. Получение новых веществ и материалов, научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья».

№ гос. регистр. 01201255403.

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

Исполнители: к.х.н. Хуршайнен Т.В.,

Скрипова Н.Н.

Изучение влияния препарата из древесной зелени ели на посевные качества и зараженность семян моркови, на формирование урожая, качество и лежкость корнеплодов моркови, на скороспелость, урожайность и качество клубней картофеля, на степень поражения растений фитофторозом и другими болезнями. Опыты проводили на полях ФГУП «Северное» Россельхозакадемии в центральном районе Республики Коми. Было установлено, что препарат ели более эффективно влияет на повышение посевных качеств семян моркови (энергию прорастания, всхожесть и снижение зараженности), снижение нитратов (на 32 % ниже контроля), повышение ранней и общей уро-

жайности моркови, на увеличение массы корнеплода, на накопление в корнеплодах каротина и защитное действие от болезней в период зимнего хранения. Отмечено стимулирующее действие препарата ели на картофеле, при вегетации картофеля грибных заболеваний, в частности фитофтороза, не отмечено, что позво-

ляет сделать вывод об иммунных, бактерицидных и фунгицидных свойствах изучаемого препарата. Отмечено повышение ранней и общей урожайности при обработке клубней и растений картофеля в период вегетации.

Проекты, программы, гранты

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2013 г.

1. Тема: Развитие методологии асимметрического органического синтеза; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопреноидов, порфиринов и гетероциклических соединений. Получение новых веществ и материалов, научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья.

№ гос. регистр. 01201255403.

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

2. Тема: Структура, физико-химические свойства, химическая трансформация полимеров растительного происхождения, создание новых полифункциональных материалов и фармакологически активных веществ.

№ гос. регистр. 01201255402.

Руководитель: к.х.н. Удорткина Е.В.

3. Тема: Физико-химические основы технологии керамических, композиционных и на-

но - материалов с использованием синтетического и природного минерального сырья.

№ гос. регистр. 01201260994.

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

4. Тема: Научные основы получения эпоксиполимерных композиционных материалов, содержащих синтетические и природные модифицирующие компоненты с новыми свойствами.

№ гос. регистр. 01201255401.

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

5. Тема: Изучение механизмов свободно-радикальных редокс процессов сераорганических соединений и терпенофенолов магнитно-резонансными и спектральными методами.

№ гос. регистр. 01201350825.

Руководитель: д.х.н. Садыков Р.А.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ПРЕЗИДИУМА РАН, ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, УРО РАН, А ТАКЖЕ МОЛОДЕЖНЫЕ ПРОЕКТЫ

44. Фундаментальные основы химии.

1. Программа Президиума РАН № 6.

Проект №12-П-3-1024 «Адаптация метода рК-спектроскопии к изучению кислотно-основных свойств и структуры ионогенных биополимеров и их производных».

Руководитель: к.х.н. Фролова С.В.

С помощью современных методов анализа на основе модельных соединений растительных биополимеров исследован функциональный состав, рассчитаны константы диссоциации кислых групп лигнинов и установлена взаимосвязь «структура–свойство», определяющие реакционную способность лигнина цен-

ных лекарственных растений в окислительно-восстановительных реакциях.

Кислотно-основные свойства целлюлозосодержащих материалов как древесного, так и травянистого происхождения, сопоставлены со свойствами фрагмента наиболее характерного моносахарида – D-глюкозы, а также со свойствами представителя «чистой целлюлозы» – хлопкового волокна.

Показано, что направленное химическое модифицирование поверхности биополимера в растворах кислот Льюиса, приводящее к деструкции его макромолекул, способствует повышению количества ионогенных групп в получаемых тонкодисперсных продуктах.

С помощью химических и инструментальных методов анализа показаны особенности изменения микроструктуры поверхности, кристаллографических характеристик и физико-химических свойств при воздействии на растительные полимеры титан- и алюминий-содержащих соединений. Введение неорганической составляющей в биополимерный материал способствует получению на его основе новых органо-неорганических ионогенных порошковых продуктов, что позволит расширить области их традиционного практического применения.

2. Программа Президиума РАН № 8.

Проект №12-П-3-1028 «Высокоэффективные стабилизаторы полимеров и полимерных композиций».

Руководитель: к.х.н. Чукичева И.Ю.

Синтезирована серия новых несимметричных гидроксибензилфенолов, содержащих изоборнильные и *трет*-бутильные заместители, гидроксибензилфенолов, включающих 2,6-диизоборнильный фрагмент. Синтезированные пространственно-затрудненные фенолы являются потенциальными стабилизаторами полимерных материалов.

Установлено, что после термического старения прочность полимеров ангидридного отверждения с терпенофенольными стабилизаторами снижается незначительно (3–15%), а полимеров аминного отверждения – на 10%, в то время как прочность полимера без добавления стабилизаторов понижается на 30%.

Введение в качестве модификаторов терпенофенолов и их аминотетильных производных в полимерные матрицы позволяют повысить

температуру стеклования композиционного материала на 15°C в сравнении с полимером без модификаторов.

Исследование производных микрокристаллической целлюлозы в качестве реагентов для раскрытия ангидридного цикла показало, что этилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза и аморфная целлюлоза не раскрывают цикл ангидрида, а меркаптоцеллюлоза, тозилатцеллюлоза, напротив, активируют процесс раскрытия ангидридного цикла на поверхности модифицированных образцов целлюлозы.

3. Программа Президиума РАН № 5.

Проект №12-П-3-1027 «Гибридные препараты на основе терпенофенолов и водорастворимых полимеров природного и синтетического происхождения, обладающие уникальным комплексом фармакологических свойств».

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

Осуществлен синтез новых производных сульфатированных полисахаридов, содержащих в структурном звене полиэтиленоксидные цепочки, в результате реакции оксиалкилирования в присутствии катализатора основной природы. Структура полученных производных доказана с использованием ЯМР спектроскопии. Исследованы физико-химические свойства сульфатированных производных, которые определяют их действие на биологические объекты. Изучен ξ -потенциал натриевых солей сульфатированных целлюлоз (СЦ-Na) различных молекулярных масс полученных полимеров. Данная информация представляет интерес для сопоставления биологической активности сульфатированных полисахаридов и их электрокинетических характеристик, определяемых функциональным составом и молекулярной массой. Исследование способности СЦ и их оксиэтилированных (ОЭСЦ) производных ингибировать факторы свертываемости крови показало, что ОЭСЦ, как и СЦ, являются антикоагулянтами прямого действия. Антитромбиновая (alla) активность СЦ со степенью замещения на сульфатированные группы ($СЗ_{\text{сульф}}$) 0,8 больше, чем у ОЭСЦ с такой же $СЗ_{\text{сульф}}$; alla активность СЦ с $СЗ_{\text{сульф}}$ 1,5 больше в 245 раз, чем у ОЭСЦ с наибольшим значением $СЗ_{\text{сульф}} = 2,0$.

Синтезированы низкомолекулярные серосодержащие производные фармакологически-перспективных соединений класса терпенофе-

нолов и их соединения с макромолекулярными носителями.

4. Программа Президиума РАН № 3.

Проект №12-П-3-1036 «Получение энергоемких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья».

Руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

Проведена оценка термогравиметрических параметров процесса пиролиза (температуры начала и окончания термодеструкции, потери массы образцов) при введении в древесину нескольких групп катализаторов, включающих галогениды щелочных, щелочноземельных металлов и кислот Льюиса.

Проведены кинетические исследования процесса термодеструкции лигносодержащего сырья, установлено влияние каталитического действия изучаемых веществ на кинетические параметры пиролиза, а именно значения энергии активации и порядка реакции термодеструкции.

Показана перспективность использования в качестве катализаторов термодеструкции кислот Льюиса, в частности хлоридов цинка и олова, применение которых значительно снижает температуру начала термодеструкции, энергию активации и повышает выход угля.

Методами ВЭЖХ проведен анализ конденсируемых продуктов, получаемых при каталитической термодеструкции гидролизного лигнина. Определен химический состав пиролизированных фрагментов лигнина, представленный остатками коричной, феруловой кислот и оксикоричного спирта. При использовании в качестве катализатора хлорида олова выявлены особенности состава продуктов пиролиза, отличающегося наличием хлорированных фрагментов, способствующих более полному разрушению макромолекулы лигнина.

5. Программа ОХНМ РАН №1.

Проект №12-Т-3-1030 «Изучение кинетики и механизма окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов и дисульфидов диоксидом хлора».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Выявлены направления реакции терпеновых тиолов и дисульфидов диоксидом хлора (ClO_2). Показано, что увеличение количества

окислителя приводит к поэтапному образованию продуктов с нарастающей степенью окисления серы: дисульфиды – трисульфиды – эфиры сульфеновой кислоты, сульфохлориды. Впервые реакцией динеоментил- и диизоборнилдисульфидов с ClO_2 получены с высокими выходами (до 78%) соответствующие трисульфиды. Образование трисульфидов не характерно для аналогичных реакций алкил-, арил- и гетерилтиолов и дисульфидов и связано, вероятно, с непрочностью связи C-S в терпеновых дисульфидах.

6. Программа ОХНМ РАН № 7.

Проект № 12-Т-3-1018 «Научные основы переработки растительного сырья с использованием высокоэффективного оборудования и экологически безопасных технологий».

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

Продолжено исследование способа эмульсионной экстракции хвойной древесной зелени с использованием роторно-пульсационного аппарата. Изучено влияние условий переработки сырья на процесс фильтрования.

Проведена предварительная обработка исходного материала в водной среде с использованием механоакустических воздействий, в результате которых получен активированный целлюлозный материал с заданными молекулярной и надмолекулярной структурами, с высокой реакционной способностью в гетерогенных и гомогенных реакциях этерификации. На основе активированного целлюлозного материала были получены их производные – сульфатированные полисахариды. Доступность используемого метода в сочетании с его эффективностью позволяют предложить его в качестве препаративного синтеза и основы для разработки технологий промышленного синтеза сульфатированной целлюлозы.

7. Программа ОХНМ РАН № 3.

Проект №12-Т-3-1026 «Функционализация биополимеров химическими и физико-химическими методами для создания новых композиционных материалов».

Руководитель: д.х.н. Демин В.А.

С целью расширения ряда реакционно-способных модифицирующих компонентов при создании эпоксиполимерных композиционных материалов синтезированы производные по-

лисахаридов растительного происхождения (на примере целлюлозы) с заданными значениями молекулярной массы и степени замещения, содержащие карбоксиметильные, альдегидные и аминные группы.

С помощью методов ДСК и ИК-спектроскопии изучены процессы, протекающие при синтезе полимерного композиционного материала на основе эпоксидного олигомера и производных целлюлозы. Установлено, что химически реакционно-способными при взаимодействии с эпоксиолигомером являются производные целлюлозы, содержащие активные карбоксильные и аминные группы, а именно карбоксиметилцеллюлоза и гексаметилендиамидальдегидцеллюлоза. Показано, что предварительная ультразвуковая обработка компонентов полимерной матрицы с частицами наполнителя оказывает благотворное влияние на качество смешения компонентов.

Разработаны варианты технологических режимов (температурно-временной режим полимеризации, способ и очередность смешивания исходных компонентов) получения эпокси-полимерных композиционных материалов с содержанием растительного полимера в количестве 1–10% масс. Выявлены оптимальные условия получения композитов, повышающие его прочностные характеристики на 15–20%.

8. Программа ОХНМ РАН № 5.

Проект №12-Т-3-1004 «Использование древесной зелени хвойных пород для создания комплекса высокоактивных препаратов».

Руководитель: к.х.н. Хуршкайнен Т.В.

Выделены экстрактивные вещества древесной зелени сосны эмульсионным способом. Проведено фракционирование экстрактивных соединений древесной зелени сосны и исследование состава физико-химическими методами анализа (ИК и ЯМР спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии). В 2012–2013 гг. впервые в России были проведены испытания потенциальных аттрактантов для мониторинга большого черного усача (*Monochamus galloprovincialis*) – вредителя хвойных лесов и деловой древесины. Определен наиболее эффективный состав привлекающей смеси, подобрана наиболее оптимальная концентрация основных компонентов.

9. Программа междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН.

Проект №12-М-23-2052 «Разработка физико-химических основ создания материалов для СВЧ техники на основе ферритов со структурой ильменита».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Разработаны оригинальные методики синтеза порошков ильменитоподобных титанатов с анизотропной формой зерна с использованием методов Печини и гидротермального синтеза.

Впервые получены анизотропные частицы титанатов никеля, кобальта, железа с применением гидротермального метода синтеза. Установлено, что ацетатные прекурсоры в заметно большей степени способствуют формированию анизотропных частиц титанатов в гидротермальных условиях.

10. Программа междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН.

Проект №12-М-235-2063 «Спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и электронно-зондовое химическое датирование U-, Th-содержащих минералов: кристаллохимия, дефектность, микро- и наноразмерная структурно-химическая гетерогенность, корректность возрастных оценок».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Впервые синтезированы серии оксидных материалов на основе фосфата иттрия, твердые растворы хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{6.4+1.5x}$ где $0,04 \leq x \leq 0,16$, и двойного перовскита, допированные переходными элементами. Изучены структурно-химические зависимости степени дефектности решеток от природы и концентрации атомов допантов. Соединения со структурой пирохлора за счет возможности формировать стабильную решетку с концентрацией вакансий в подрешетке тяжелого металла (висмута) до 15–20 ат.% перспективны в качестве ловушек тяжелых (радиоактивных) атомов в технологиях очистки и захоронения отходов. Синтезированные оксидные системы предложены в качестве модельных для изучения радиогенных эффектов изменений в кристаллических структурах.

11. Программа междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН.

Проект №12-М-35-2055 «Разработка научных принципов флотационного извлечения ценных минералов из труднообогатимого минерального сырья на основе создания селективно действующих реагентов и новых технологических решений рудоподготовки».

Руководитель: д.г.-м.н. Котова О.Б. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН);

д.х.н. Рубцова С.А. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

Изучены особенности флотируемости титанооксидных минералов из лейкоксенового концентрата и хвостов флотационного обогащения с использованием сераорганических соединений в качестве собирателей. Проведена сравнительная оценка флотоактивности этих соединений. Определены наиболее эффективные флотореагенты для разделения оксидов титана и кремния. Лучшие результаты получены при использовании в качестве веществ-собирателей смеси сульфоксида с талловым маслом, в результате чего достигнут выход диоксида титана в пенном продукте 76%, что в 1,5 раза выше, по сравнению со штатным собирателем.

12. Программа инициативных фундаментальных исследований УрО РАН.

Проект №12-У-3-1015 «Асимметрический синтез полифункциональных монотерпеноидов».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Синтезированы оптически активные триазолсодержащие монотерпеновые сульфиды с выходом до 95%. Установлена их антиоксидантная и мембранопротекторная активность. Синтезированы новые серосодержащие производные монотерпеноидов с углеводными фрагментами и проведено их асимметрическое окисление для получения диастереомерно чистых и диастереомерно обогащенных сульфоксидов. Проведено окисление вторично-третичных и вторично-вторичных диолов (2-экзо-, 3-экзо-борнандиол и 3 α , 4 β -пинандиол) диоксидом хлора в ДМФА, получены α -гидроксикетоны с селективностью 92–99%. При окислении вторично-третичных диолов (изомерных 3,4-карандиолов и 2,3-пинандиолов) с селективностью 85–97% и препаративным выходом до 70% образуются соответствующие α -гид-

роксикетоны, а при использовании в качестве растворителя диметилформамида впервые получены трифункциональные производные – α -хлоргидроксикетоны с препаративным выходом 40–50%. В результате реакции конденсации 2 α -гидроксипинан-3-она, камфоры, камфорхинона и 2 β -гидроксипинан-3-она с дифенилметиламином, бензиламином и (S)- α метилбензиламином получены новые имины в виде индивидуальных геометрических изомеров, которые были исследованы в реакции циклопалладирования.

13. Проект молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 13-3-НП-13 «Синтез энантиобогащенных производных 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и новых тетра-арилпорфиринов на их основе».

Руководитель: к.х.н. Буравлёв Е.В.

Исходя из рацемического 2,6-диизоборнил-4-метилфенола синтезирован рацемический 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегид, и его успешное разделение на энантиомеры осуществлено с использованием хлорангидрида (1S)-камфановой кислоты. Полученная смесь камфанатов разделена методом дробной кристаллизации. (–)- и (+)-энантиомеры 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида использованы в реакции тетрапиррольной конденсации и на их основе впервые получены тетра(мезо-арил)порфирины с заданной конфигурацией хиральных центров изоборнильных заместителей.

14. Проект молодых ученых и аспирантов УрО РАН №13-3-НП-127 «Синтез хиральных аминов с использованием неоментантиола как хирального индуктора».

Руководитель: к.х.н. Сударинов Д.В.

Разработаны методы синтеза энантиомерно чистого неоментантиола, проведено его амидирование в соответствующие первичные амиды и *in situ* конденсация с альдегидами с образованием соответствующих сульфенамидов. Сульфенамиды были окислены ахиральными окислителями с образованием диастереомерных сульфинамидов. На примере индивидуальных (S) и (R) (E)-N-(5-бromo-2-гидроксибензилиден-неоментил-1-сульфинамидов показана возможность получения хиральных N-замещенных α -разветвленных сульфинамидов и оптически активных аминов. Установлено, что

сульфинильная группа является хиральным индуктором диастереоселективного присоединения реагентов Гриньяра.

15. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-267 Казакова Е.Г. (участие в V Всероссийской научной конференции с международным участием «Физикохимия процессов переработки полимеров», г. Иваново).

16. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-79 Быховцова Ю.В. (участие в VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения, г. Иваново).

17. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН № 13-3-ТГ-343 Королева М.С. (участие в XVI Конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, г. С.-Петербург).

45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов

21. Программа Президиума РАН №27.

Проект № 12-П-3-1038 «Разработка научных основ технологии комплексной переработки рутилового и ильменитового сырья и получения функциональных наноматериалов на основе соединений титана».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Синтезированы новые сераорганические соединения – органические сульфиды, сульффонаты, сульфокислоты и нефтяные сульфоксиды, которые были впервые испытаны в качестве флотореагентов для выделения диоксида титана из кондиционного лейкоксенового концентрата и обедненных отходов обогащения Ярегской обогатительной фабрики.

Сульфоксиды, полученные из нефтяных сульфидов, проявили высокую флотоактивность по отношению к механоактивированному диоксиду титана, в результате получен диоксид титана, соответствующий требованиям к маркам Р-03 и Р-04 по ГОСТ 9808-84 «Двуокись титана пигментная. ТУ».

На основе выделенного диоксида титана синтезированы новые функциональные материалы – ультрадисперсные порошки титанатов $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cr}$), для которых ус-

18. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-318 Рочева Т.К. (участие в VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с Международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», С.-Петербург).

19. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-316 Смирнова О.М. (участие в VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с Международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», С.-Петербург).

20. Трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-1 Пестова С.В. (участие в VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с Международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», С.-Петербург).

тановлена фотокаталитическая активность в видимой области спектра.

22. Проект программы инициативных фундаментальных исследований № 12-У-3-1014 «Керамические мембраны асимметричного типа на основе волокнистой формы оксида алюминия».

Руководитель: к.х.н. Дудкин Б.Н.

В рамках годового периода было запланировано три этапа. Этап проекта, направленный на получение макропористой керамики из природного сырья, выполнен полностью, произведен подбор оптимальных условий и соотношений при синтезе кордиеритовой керамики с использованием серпентинита. Исследованы основные технологические характеристики пористой керамики. Во второй части проекта проведен подбор оптимальных условий синтеза волокнистых материалов на основе оксида алюминия, изучена их морфология. Получена пористая алюмооксидная керамика из волокон и определены основные характеристики. На третьем этапе проведена адаптация методов нанесения селективных слоев для создания керамических мембран асимметричного типа.

23. Проект программы инициативных фундаментальных исследований № 12-У-3-1017 «Разработка наноструктурированных полимерных композиционных материалов для высоконагруженных конструкций».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Проведено сравнение влияния природы новых высокодисперсных наполнителей (природных и синтетических с модифицированной поверхностью) на термомеханические характеристики органо-неорганических композиционных материалов. Показаны преимущества наполнителей - нановолокон (углеродных и алюмооксидных) и высокодисперсных частиц анатаза, обеспечивающих формирование высокопрочных материалов матриц для изготовления высоконагруженных конструкций. Предложены оптимизированные варианты технологических схем для производства матриц с высокими теплофизическими характеристиками для получения армированных образцов изделий для высоконагруженных конструкций.

24. Программа фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий и финансируемых из средств Уральского отделения РАН в 2012–2014 гг.

Проект № 12-С-3-1019 «Мембранно-каталитические системы на основе модифицированной пористой керамики».

Руководитель: к.х.н. Дудкин Б.Н.

Разработка высокоэффективных каталитических мембранных реакторов на основе слоев, полученных различными способами – сложная, но актуальная задача. Данное исследование является междисциплинарным, объединяющее методы математического моделирования с методами химии твердого тела и коллоидно-химического материаловедения высокопористых объектов. Получены керамические мембраны с рабочим слоем из наноразмерных частиц или микроразмерных волокон оксида алюминия, допированного оксидом железа. Разработан подход для регулирования размера пор слоев из наночастиц оксида алюминия. Основным достижением является возможность с помощью методов математического моделирования определять оптимальные характери-

стики рабочих слоев мембран, а с помощью методов золь-гель синтеза получать слои с заданными характеристиками.

25. Программа фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий и финансируемых из средств Уральского отделения РАН в 2012–2014 гг.

Проект №12-С-3-1007 «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкция целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов».

*Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.,
акад. Сакович Г.В. (ИПХЭТ, г. Бийск).*

Предложены химические в комбинации с физико-механическими обработки способы выделения полисахаридного комплекса из растительной биомассы травянистого происхождения, способствующие эффективной делигнификации и увеличению площади поверхности продуктов. Изучен качественный и количественный состав полученных материалов, дана оценка пригодности активированного различными способами сырья в качестве субстратов для ферментативного гидролиза. Показано, что лигноцеллюлозные материалы на основе соломы ржи, подготовленные с использованием химических и механо-физических воздействий, являются перспективными субстратами для получения глюкозо-пентозных гидролизатов с преимущественным содержанием глюкозы (70–88 %).

Партнерами по проекту проведен ферментативный гидролиз полученных образцов лигноцеллюлозы. Установлены закономерности ферментативной деструкции лигноцеллюлозных материалов от вида и способа их подготовки. Оценка результатов накопления количества редуцирующих веществ в гидролизатах в пересчете на глюкозу по окончании ферментативной обработки позволила сделать вывод о реакционной способности изучаемого ряда субстратов. Установлено, предобработка субстратов с использованием S-эмульгирования и ультразвука способствует их аморфизации, снижению молекулярной массы и содержания лигнинной составляющей, что немаловажно для процесса ферментативной деструкции.

Изучены физико-химические свойства остатков биомассы, неактивной к воздействиям ферментных препаратов, а также исследован моносакхаридный состав полученных гидролизатов. Показано, что активирующая обработка, комбинирующая S-эмульгирование и ультразвуковую активацию, способствует повышению качества гидролизатов, количество глюкозы в которых достигает до 93% от общей массы присутствующих в гидролизате моносакхаридов.

26. Программа интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН.

Проект №12-И-3-2005 «Разработка научных основ создания армированных нанодисперсными и наноструктурированными компонентами тепло-влажностойких эпоксиполимерных материалов, в том числе одноупаковочных композиций и клеевых соединений с латентными системами отверждения».

Руководители: д.т.н. Федосеев М.С. (Институт технической химии УрО РАН);

к.х.н. Ситников П.А. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

1. Предложен новый подход при создании теплостойких эпоксидных клеевых композиций. Сущность его заключается в том, что единственным полимерообразующим реагентом является эпоксидный олигомер заданной структуры, содержащий в молекуле необходимые функциональные группы, при взаимодействии которых при заданной температуре образуется сетчатый полимер с высокой температурой стеклования.

2. Синтезирован новый эпоксидный олигомер 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан (ЭСОД) заданной структуры, содержащий функциональные эпоксидные и вторичные аминные группы, обладающий латентными свойствами. Физическими методами ЯМР, ИК-спектроскопией и хроматомасс-спектрометрией доказана его молекулярная структура.

3. Методом ДСК изучена кинетика отверждения олигомера ЭСОД и установлены температурные области реакций. Показана возможность снижения температуры отверждения олигомера с помощью катализаторов.

4. Определены физико-механические и термомеханические свойства полимеров на основе ЭСОД в широком температурном диапазоне. Выявлена взаимосвязь между термо-

стойкостью полимеров и термомеханическими свойствами.

5. Разработаны однокомпонентные эпоксидные клеевые композиции на основе олигомера ЭСОД. Изучены их адгезионные свойства по отношению к алюминию, угле-, органо- и стеклопластикам. По результатам испытаний разработанные клеевые композиции отнесены к категории конструкционных клеев, которые могут быть при соответствующей доработке использованы в машиностроении, авиакосмической и ракетной технике.

6. Проведен синтез нанодисперсных систем на основе оксида алюминия, допированного оксидом железа, золь-гель способом.

7. Методом кислотно-основного потенциометрического титрования исследованы обменные свойства синтетического слоистого силиката магния, синтезированного методами механохимического синтеза и термообработки с оборотом жидкой фазы. Проведена оценка обменной емкости образцов слоистого силиката магния, синтезированных различными методами. Методом механохимического синтеза возможно получение образцов слоистого силиката магния с величинами обменной емкости до 0,55 ммоль/г, что в два раза превышает аналогичное значение для образцов силиката магния, полученных методом термообработки с оборотом жидкой фазы.

8. При окислении углеродных нановолокон, волокон, сажевого углерода, углеродных нанотрубок в смеси концентрированных азотной и серной кислотах, а также при изотермической выдержке на воздухе (400°C), по данным рК-спектроскопии, установлено, что при окислении образуются три кислотно-основных центра, которые можно отнести к гидроксильной ($pK_3=10$), карбонильной ($pK_2=8$) и карбоксильным ($pK_1=3$) группам. Методом ДСК, ИК-Фурье спектроскопии установлено взаимодействие модифицированных углеродных волокон с модельным эпоксидным соединением (фенилглицидиловый эфир) в интервале температур 90–100°C.

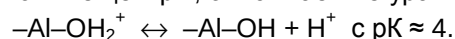
27. Проект № 12-33-004-АРКТИКА «Разработка научных основ формирования морозостойких гетерогенных эластичных композитов на основе полиуретанов и создание материалов, работоспособных в экстремальных условиях Крайнего Севера и Арктики при температурах до минус 50 – минус 60°C».

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

Впервые проведен синтез нанодисперсных систем на основе оксида алюминия, допированного оксидом железа, золь-гель способом. Полученные дисперсные системы были охарактеризованы по ряду параметров, таких как значение pH, средний размер частиц, содержание дисперсной фазы, плотность, электрокинетический потенциал. Размеры частиц в водных дисперсиях определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Для золя гидроксида железа характерно узкое распределение частиц по размерам со средним диаметром 9 нм. Золь оксида алюминия имеет большую полидисперсность со средним диаметром частиц 90 нм. В синтезированные золи оксида алюминия вводили добавки гидроксида железа. Мольное соотношение металла-допанта к алюминию составляло 1/10.

Удельная площадь поверхности и объем пор полученных порошков достигают значений до 500 м²/г и 1,2 см³/г соответственно.

Методом рК-спектроскопии проведено исследование кислотно-основных свойств поверхности оксида титана (анатаз, рутил), оксида алюминия (гиббсит, бемит, γ -Al₂O₃, корунд), оксида железа, наноксида кремния (аэросил). На основании 4рК-модели показано, что только для γ -Al₂O₃ и γ -AlO(OH) имеются кислотно-основные центры, описываемые уравнением:



28. Тревел-грант для молодых ученых УрО РАН №13-3-ТГ-288 Михайлов В.М. (участие в Российской конференции «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», С.-Петербург).

48. Фундаментальные физико-химические исследования механизмов физиологических процессов и создание на их основе фармакологических веществ и лекарственных форм для лечения и профилактики социально значимых заболеваний

29. Программа Президиума РАН № 7.

Проект №12-П-34-2009 «Новые производные природных пигментов (гиперицина, псевдогиперицина, хлорофилла а) для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний: синтез и исследование сенсibiliзирующей активности».

Руководитель: д.х.н. Белых Д.В.

Синтезирован ряд не описанных производных хлорофилла а с фрагментами олигоэтиленгликолей и аминокислот на периферии хлорофиллового макроцикла. Показано, что в ряде случаев внедрение фрагментов олигоэтиленгликолей позволяет получить производные, растворимые в водно-спиртовых смесях с небольшим (до 5%) содержанием спирта. Впервые исследовано взаимодействие некоторых производных хлорофилла а с золями оксида алюминия в водно-спиртовых смесях. Показано, что при удалении спирта часть находящегося в смеси хлорофилла сорбируется на частицы золя, что может быть использовано для приготовления водорастворимых форм производных хлорофилла а. Выполнена апробация синтеза гиперина из эмодинантрона с активацией процесса микроволновым излучением. На модели гемолиза эритроцитов крови продемонстрировано отсутствие темновой токсичности и

высокая фотодинамическая активность гиперина в широком диапазоне концентраций.

30. Программы ОХНМ РАН № 9.

Проект №12-Т-3-1020 «Биомиметические антиоксиданты на основе порфиринов и терпенофенолов».

Руководитель: д.х.н. Белых Д.В.

Методом тетрапиррольной конденсации синтезированы новые тетра(мезо-арил)порфирины на основе (+)- и (–)-энантиомеров 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида. Показано, что при использовании в реакции смеси стереоизомеров 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегида образуется преимущественно порфирин с мезо-диастереомерными 4-гидрокси-3,5-диизоборниlfенильными заместителями, причем выход этого порфирина близок к тому, который получается из чистого мезо-диастереомера. На основе полученного порфирина были синтезированы комплексы с катионами некоторых переходных металлов. Показано, что антиоксидантное действие порфирина с мезо-диастереомерными 4-гидрокси-3,5-диизоборниlfенильными заместителями обусловлено не только суммарным эффектом четырех терпенофенольных заместителей, но и наличием в молекуле порфиринового макро-

цикла. Изучена антирадикальная активность некоторых производных хлорофилла *a* с различными заместителями в макроцикле и внутрикомплексных соединений $Zn(II)$ и $Co(II)$ на их основе и показано, что механизм ингибирования окисления этилбензола комплексами ме-

таллов на основе макроциклов хлорофилла *a* включает первичную координацию пероксирадикала атомом металла с последующим окислением донорных атомов азота, входящих в состав хелатного узла.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА МИНИСТЕРСТВА ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕСПУБЛИКИ КОМИ вручена

директору Института химии, чл.-корр. РАН,
доктору химических наук
КУЧИНУ Александру Васильевичу;

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА МИНИСТЕРСТВА РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТРАНСПОРТА РЕСПУБЛИКИ КОМИ вручена

заведующему лабораторией «Керамического
материаловедения»,
доктору химических наук
РЯБКОВУ Юрию Ивановичу;

БЛАГОДАРНОСТЬ ГОССОВЕТА РЕСПУБЛИКИ КОМИ объявлена

ведущему научному сотруднику,
доктору химических наук
ЧУКИЧЕВОЙ Ирине Юрьевне;

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА АДМИНИСТРАЦИИ МО ГО «СЫКТЫВКАР» вручена

старшему научному сотруднику,
доктору физико-математических наук
СЕКУШИНУ Николаю Александровичу;

ведущему технологу Института химии
ЗАЙНУЛЛИНОЙ Елене Николаевне;

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА МИНИСТЕРСТВА СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРОДОВОЛЬ- СТВИЯ РЕСПУБЛИКИ КОМИ вручена

старшему научному сотруднику,
кандидату химических наук
ХУРШКАЙНЕН Татьяне Владимировне;

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И ПРОФСОЮЗА РАБОТНИКОВ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК вручена

старшему научному сотруднику,
кандидату химических наук
БУГАЕВОЙ Анне Юлиановне;

БЛАГОДАРНОСТЬ РАН объявлена

научному сотруднику,
кандидату химических наук
КОРОЛЕВОЙ Алле Альбертовне;

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА УрО РАН вручена
старшему научному сотруднику,
кандидату геолого-минералогических наук
ГРАССУ Владиславу Эвальдовичу;

научному сотруднику,
кандидату геолого-минералогических наук
НАЗАРОВОЙ Людмиле Юрьевне;

зав. лабораторией «Ультрадисперсных сис-
тем», кандидату химических наук
КРИВОШАПКИНУ Павлу Васильевичу;

научному сотруднику,
кандидату химических наук
ЩЕРБАКОВОЙ Татьяне Петровне;

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВА- НИЙ за исследования, имеющие важное зна-

чение для социально-экономического развития
Республики по теме «Научные основы глубо-
кой переработки растительного сырья Респу-
блики Коми с целью получения новых лекарст-
венных средств» вручена
научному сотруднику,
кандидату химических наук
ТОРЛОПОВУ Михаилу Анатольевичу;

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВА- НИЙ ДЛЯ АСПИРАНТОВ за научные исследо-

вания, имеющие важное значение для соци-
ально-экономического развития Республики по
теме «Исследование структуры и свойств
сложных титанатов для перспективных функ-
циональных материалов на основе минераль-
ного сырья Республики Коми» вручена
младшему научному сотруднику,
аспиранту Института химии
КОРОЛЕВОЙ Марии Сергеевне;

Звание **ВETERAN КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА
УрО РАН** присвоено
помощнику директора Института химии
КОЖЕЯКИНОЙ Тамаре Ивановне;

заместителю директора по общим вопросам
РОМАНТЕЕВУ Вадиму Николаевичу;

ведущему технологу Института химии
ЗАЙНУЛЛИНОЙ Елене Николаевне.

Диссертации, ученые звания

ЧУКИЧЕВА ИРИНА ЮРЬЕВНА



12 ноября 2013 г. в г. Черноголовка Московской области на заседании Диссертационного совета Д 002.102.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физиологически активных веществ Российской академии наук» состоялась защита диссертации «Закономерности алкилирования фенолов монотерпеноидами и направленный синтез терпенофенолов» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный консультант:

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

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф., зам. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН Злотин С.Г. (г. Москва);

д.х.н., проф., ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН Катаев В.Е. (г. Казань);

д.х.н., зав. лабораторией гомолитических реакций элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Кочетков К.А. (г. Москва).

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Актуальность темы. Значительное количество исследований и публикаций, посвященных проблемам окислительной деструкции органических материалов, включая биосистемы, приводят к выводу, что необходимым условием устойчивости и долговечности любой органической системы становится наличие в ней функционально разнообразных антиоксидантов. Фенольные соединения природного и син-

тетического происхождения занимают особое место среди антиоксидантов.

В настоящее время фенольные стабилизаторы широко применяются в различных отраслях промышленности (полимерной, резинотехнической, косметической, пищевой). Поскольку большинство фенольных соединений нетоксичны, они находят применение в производстве медицинского оборудования, пищевых упаковок, а также продуктов питания и кормов. Препараты антиоксидантного типа действия составляют новую фармакологическую группу лекарственных средств, обладающих разнообразным спектром биологической активности. Важнейшим классом экзогенных антиоксидантов являются низко- и высокомолекулярные фенольные соединения.

Основной путь синтеза фенольных антиоксидантов – алкилирование ароматических соединений олефинами, спиртами, галогенпроизводными в присутствии катализаторов: минеральных или органических кислот, катионообменных смол, галогенидов металлов, алюмосиликатов и других соединений кислого характера. Селективность реакции и получение продуктов с заданной структурой обеспечиваются подбором условий процесса, учитывающих особенности структуры исходных фенолов и алкилантов, а также применяемых катализаторов. Высокой селективностью *орто*-алкилирования фенолов обладают некоторые алюминийсодержащие гомогенные катализаторы, среди которых одним из наиболее активных является фенолят алюминия.

Природные терпенофенолы (они же меротерпеноиды) – важный и весьма распространенный в природе класс соединений. Они выступают переносчиками электронов в дыхательной цепи, радиопротекторами, экзогенными антиоксидантами, гепатопротекторами и кардиопротекторами. Методы выделения терпенофенолов из природных источников зачастую трудоемки и неэффективны. В связи с этим разработка подходов к синтезу труднодоступных биологически активных фенолов, поиск новых активных катализаторов для полу-

чения замещенных фенолов, исследование химических свойств фенолов и выявление возможностей их применения в препаративной химии является перспективным направлением. Использование в качестве алкилирующих агентов терпеновых соединений, отличающихся необычайной склонностью к различным скелетным перегруппировкам, вносит большое своеобразие в реакции алкилирования и выделяет терпенофенолы из общего класса замещенных фенолов. Многие реакции с участием терпеноидов протекают как tandemные, в ходе которых одновременно с основной реакцией происходит и скелетная перегруппировка, поэтому разработка регио- и стереоселективных методов получения терпенофенолов приобретает особую актуальность.

Цель работы заключается в выявлении закономерностей алкилирования фенолов терпеноидами и разработке на их основе методов селективного синтеза терпенофенольных соединений.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Исследование алкилирования фенолов монотерпеноидами в присутствии различных гомогенных алюминийсодержащих катализаторов и гетерогенных кислотных катализаторов.
2. Изучение продуктов реакции.
3. Оптимизация условий для направленного синтеза терпенофенолов с учетом выявленных закономерностей.
4. Исследование антиоксидантных и фармакологических свойств синтезированных соединений.

Научная новизна. Установлены основные принципы регулирования направления реакции алкилирования фенольных соединений монотерпенами и монотерпеноидами. Разработаны селективные методы направленного синтеза полусинтетических терпенофенолов различных структурных типов.

В ходе изучения перегруппировки фенил-изоборниллового эфира в условиях катализа кислотами и фенолятом алюминия установлено, что вероятной причиной высокой селективности превращения эфира в присутствии фенолята алюминия является tandemная внутримолекулярная перегруппировка типа Кляйзена и Вагнера-Меервейна, проходящая в организованной сфере катиона алюминия.

Впервые изучено влияние соотношения исходных компонентов и температуры реакционной смеси на селективность алкилирования изомерных крезолов камфеном в присутствии соответствующих крезолов алюминия. Определены оптимальные условия синтеза 2,6-дизоборнил-4-метилфенола – перспективной фармакологической субстанции.

Показано, что направление взаимодействия двухатомных фенолов (гидрохинона, пирокатехина и резорцина) камфеном (С- или О-алкилирование) в присутствии фенолята алюминия или изопропилата алюминия в значительной степени определяется соотношением исходных компонентов.

Установлено влияние типа катализатора на состав продуктов алкилирования дигидроксibenзолов камфеном в присутствии гомогенных алюминийсодержащих и гетерогенных кислотных катализаторов. Показано, что при алкилировании 1-нафтола и 2-нафтола камфеном в присутствии алюминийсодержащих катализаторов соотношение исходных реагентов влияет на региоселективность реакции, а структура терпенового заместителя в образующемся алкилнафтоле зависит от типа органоалюминиевого катализатора. Для получения 2-изокамфил-1-нафтола и 1-изокамфил-2-нафтола эффективным катализатором является фенолят алюминия; нафтолят алюминия – селективный катализатор для получения 6-изокамфил-2-нафтола, в то время как изопропилат алюминия способствует образованию изоборнилнафтолов.

Впервые определены условия для селективного синтеза оптически активных 2-борнилфенола и фенилборнилового эфира при алкилировании фенола (-)-β-пиненом или (+)-α-пиненом с использованием фенолята алюминия.

Впервые установлены закономерности алкилирования фенолов монотерпенами в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов (волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 и монтмориллонитовой глины, цеолитов). При использовании глины KSF и ФИБАН К-1 для алкилирования *p*-крезола камфеном выделен ранее не описанный продукт – 2,2,3-триметил-5-(5-метил-2-(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гептан-2-илокси)фенил)-бицикло[2.2.1]гептан. Глина KSF является селективным катализатором для получения 2-изокамфил-4-метилфенола и 4-изокамфил-1,2-дигидроксibenзола.

Предложен новый метод синтеза терпенофенолов путем алкилирования терпеновыми спиртами фенолята алюминия или фенола в присутствии эквимольных количеств изопропилата алюминия. Состав продуктов алкилирования свидетельствует, что реакция проходит в организованной сфере алюминия, причем определяющую роль в селективности процесса играет структура алкилирующего агента.

Впервые получены и охарактеризованы индивидуальные диастереомеры дитерпенофенолов, осуществлено препаративное разделение на энантиомеры изоборнилфенолов.

Практическая значимость. На основании полученных результатов разработаны методы синтеза хиральных и оптически активных *орто*-терпенофенолов с различным строением терпенового заместителя, терпенилфениловых эфиров. Из ряда синтезированных терпенофенолов выявлены перспективные соединения для создания лекарственных препаратов.

Впервые показано, что 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (Диборнол®) обладает антиоксидантной, гемореологической, эндотелийпротекторной, церебропротекторной активностью, проявляет нейропротекторные и ретинопротекторные свойства. Проведенные доклинические исследования 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с изучением острой, хронической и репродуктивной токсичности, установлением иммунотоксичных, аллергизирующих и мутагенных свойств определили Диборнол® как перспективную фармакологическую субстанцию с низкой токсичностью и мультитаргетным механизмом действия. Разработан лабораторный регламент на производство 2,6-диизоборнил-4-метилфенола.

Показано, что моно- и диалкилированный резорцин с изоборнильным заместителем и

орто-геранилфенол проявляют антиоксидантные, адаптогенные и антитоксические свойства.

Выявлено цитотоксическое действие (-)-энантиомера 2-изоборнил-4-метилфенола на модели *in vitro* в отношении клеток немелкоклеточного рака легкого линии A549 (IC₅₀ 35,00±1,05 мкМ). В результате исследования противовоспалительной активности терпенофенолов и их производных установлено, что рацемические *орто*-изоборнилфенол и 2-морфолинометил-6-изоборнил-4-метилфенол обладают противовоспалительным эффектом.

Показано, что синтезированные терпенофенолы являются перспективными антиоксидантами и стабилизаторами в шинной и резинотехнической промышленности, нефтепереработке, производстве полимеров, пищевой промышленности. Установлено, что применение 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и 3-изоборнилпирокатехина позволяет с высокой эффективностью и меньшим удельным расходом (0,005–0,025% масс.) ингибировать нежелательный процесс термополимеризации продуктов нефтепереработки. Показано, что основная роль терпенофенолов при стабилизации ПВХ-пластиков заключается в резком замедлении процесса накопления гидропероксидов при автоокислении сложных эфиров. В составе резиновой смеси терпенофенолы сыграли роль бифункциональной добавки, сочетающей эффект противостарителя и усилителя клейкости эластомерной композиции.

Таким образом, продемонстрирована перспективность синтеза терпенофенолов с целью получения новых фармакологических субстанций, антиоксидантов и стабилизаторов технического назначения. Полученные результаты представляют несомненный интерес для дальнейших фундаментальных исследований в области синтеза аналогов природных соединений.

ДЕМАКОВА МАРИНА ЯКОВЛЕВНА

21 января 2013 г. в г. Екатеринбург на заседании диссертационного совета Д.212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» состоялась защита диссертации «Синтез и окисление монотерпенилсульфанилимидазолов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

д.х.н. Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Салоутин В.И. (ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»);

д.х.н., проф. Никитина Л.Е. (ГБОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения РФ).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук».

Актуальность работы. Исследования в области терпеновых сульфидов, содержащих гетероциклический фрагмент, а также продуктов их окисления – сульфоксидов и сульфонов, несомненно, представляют интерес, так как обусловлены широким применением данных соединений. Имидазол- и бензимидазолсодержащие сульфанильные и сульфинильные производные используются в качестве субстратов и лигандов в асимметрическом синтезе, позволяющих осуществлять различные химические трансформации, кроме того являются компонентами многочисленных лекарственных препаратов. Среди азотсодержащих сульфоксидов имеются мощные антидепрессанты, иммуносупрессоры, ингибиторы склеивания тромбоцитов, противоязвенные препараты. Соединения, содержащие сульфонильную группу, используются как противовирусные и противовоспалительные препараты. Большое внимание привлекает синтез диастереомерно обогащенных и диастереомерно чистых сульфоксидов,

так как действие стереоизомеров на организм может быть различным.

При синтезе хиральных соединений важную роль играют природные вещества, которые могут быть использованы в качестве источника хиральности для продукта реакции. Монотерпеноиды все чаще выполняют роль такого источника при синтезе оптически чистых биологически активных соединений.

Наиболее привлекательным путем получения диастереомерно обогащенных монотерпеновых сульфоксидов, содержащих гетероциклический фрагмент, является асимметрическое окисление исходных сульфидов. Существует большое количество исследований, посвященных изучению данных процессов, однако механизмы реакций, протекающих в условиях металлокомплексного катализа, остаются неизвестными, что делает невозможным прогнозирование результатов. Поэтому изучение закономерностей получения индивидуальных стереоизомеров сульфоксидов в различных условиях является актуальной задачей.

Цель работы – синтез новых монотерпеновых сульфидов, содержащих гетероциклические фрагменты, и установление стереохимических особенностей протекания реакций их окисления ахиральными окислителями и в условиях хирального катализа и получение новых диастереомерно обогащенных и диастереомерно чистых терпеновых сульфинильных производных.

Научная новизна. Получены и охарактеризованы новые сульфиды, содержащие монотерпеновые фрагменты ментановой, пинановой, карановой структур и гетероциклические заместители (52 соединения). Установлено, что окисление неоментил- и каранилсодержащих сульфидов органическими пероксидами протекает с умеренной диастереоселективностью. Показано, что окисление 1*H*-имидазол- и бензимидазолсодержащих сульфидов диоксидом хлора протекает хемоселективно – без образования хлорированных продуктов, в то время как основным продуктом взаимодействия 1-метил-2-терпенилсульфанилимидазолов с диоксидом хлора являются 5'-хлорпроизводные. Показано, что окисление 2-каранилсульфанил-1*H*-имидазола системами Боляма и Казана-Модены и 2-каранилсульфанил-1*H*-бенз-

имидазола системой Кагана-Модены протекает стереоселективно с образованием индивидуальных сульфоксидов с (*R*)-конфигурацией сульфинильной группы. Впервые в индивидуальном виде выделены диастереомеры неоментил- и каранилсульфинилимидазолов и установлена их абсолютная конфигурация. Синтезированы новые монотерпеновые имидазол- и бензимидазолсодержащие сульфоны при использовании в качестве окислителя кумилгидропероксида.

Практическая значимость. Определены оптимальные условия реакций асимметричес-

кого окисления монотерпеновых сульфанилимидазолов, связанные с выбором окислителя, лиганда, растворителя и условий проведения процесса. Полученные монотерпеновые имидазол- и бензимидазолсодержащие сульфиды и сульфоксиды могут найти применение в асимметрическом синтезе в качестве лигандов и синтонов. Серосодержащие производные монотерпеноидов с гетероциклическими фрагментами представляют интерес для медицины в качестве потенциальных физиологически активных веществ.

ИЗМЕСТЬЕВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ



21 января 2013 г. в г. Екатеринбург на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» состоялась защита диссертации «Синтез новых S- и N-сульфинилсодержащих соединений на основе неоментантиола и изоборнантиола» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный консультант:

д.х.н. Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Филякова В.И. (ФГБУН «Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН»);

д.х.н., проф. Катаев В.Е. (ФГБУН «Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН»).

Ведущая организация: ФГБУН ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова».

Актуальность работы. Исследования в области химии терпеновых тиолов, а также продуктов их окисления: дисульфидов, тиосульфидов и других сульфинильных производных – обусловлены их практической значимостью как потенциально биологически актив-

ных соединений для получения лекарственных препаратов, обладающих антинеовротической, антиастматической и антиаллергенной активностью. Для повышения эффективности биологического действия монотерпеновых тиолов и дисульфидов используют реакции окисления с образованием сульфинильной и сульфонильной групп.

В настоящее время остается актуальной проблема проведения асимметрического синтеза диастереомерно обогащенных монотерпеновых сульфиниминов, являющихся промежуточными продуктами в синтезе практически важных органических соединений: лекарственных веществ, лигандов и катализаторов. Использование сульфиниминов в органическом синтезе предпочтительнее, чем азометинов из-за наличия дополнительной резонансной стабилизации двойной связи со стороны сульфинильной группы, что приводит не только к увеличению устойчивости сульфиниминов, но и повышению их реакционной способности. Кроме того, сульфинильная группа является хорошим хиральным индуктором, позволяющим осуществлять асимметрические трансформации близлежащих прохиральных центров субстрата. Поэтому разработка удобных методов синтеза хиральных сульфиниминов и их химическая трансформация требуют более детального изучения.

Цель работы. Разработка методов синтеза новых терпеновых S- и N-сульфинилсодержащих соединений с неоментановой и изоборнантиолиновыми структурами, основанных на окислении

сульфанилсодержащих субстратов, и синтез аминов на основе сульфениминов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез неоментантиола и изоборнантиола, их окисление до тиосульфидов через дисульфиды.

2. Получение новых сульфениминов с неоментановой и изоборнмановой структурами окислением сульфениминов и конденсацией сульфенимидов с альдегидами.

3. Синтез *N*-замещенных и *N,N*-дизамещенных сульфенимидов.

4. Получение хиральных аминов и *N*-замещенных α -разветвленных сульфенимидов на основе терпеновых сульфениминов.

Научная новизна. Впервые проведено окисление дисульфидов с ментановой, неоментановой и изоборнмановой структурами до хиральных тиосульфидов. Выявлены стереохимические особенности реакций окисления. Установлено, что структура терпенового фрагмента оказывает решающее влияние на протекание реакций окисления и способствует образованию стереохимически менее затрудненного стереоизомера.

Осуществлен синтез диастереомерно чистых сульфениминов неоментановой структуры конденсацией неоментилсульфенимида с альдегидами, а также синтез сульфениминов с не-

оментановой и изоборнмановой структурами окислением сульфениминов.

Впервые синтезированы *N*-замещенные сульфенимиды с неоментановой и изоборнмановой структурами восстановлением сульфениминов. Показана высокая селективность восстановления $C=N$ -связи при помощи $LiAlH_4$.

Показана возможность использования диастереомерно чистых неоментилсульфениминов для получения хиральных *N*-замещенных α -разветвленных сульфенимидов и оптически активных аминов. Установлено, что сульфенильная группа является хиральным индуктором диастереоселективного присоединения реагентов Гриньяра.

Практическая значимость. Разработаны эффективные методы получения хиральных *N*-сульфенил- и *S*-, *N*-сульфенилсодержащих соединений на основе неоментантиола и изоборнантиола. Предложен метод получения энантиомерно чистых аминов с использованием терпеновых сульфениминов в качестве промежуточных продуктов.

Синтезировано около 90 новых серо- и азотсодержащих соединений терпенового ряда, которые могут быть рекомендованы для получения новых лигандов, комплексов на основе *d*-переходных металлов и создания медицинских препаратов.

ИСТОМИНА ЕЛЕНА ИННОКЕНТЬЕВНА



18 апреля 2013 г. в г. Москва на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 при Федеральном государственном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» со-

стоялась защита диссертации «Силицирование карбидов титана и оксикарбидов титана газообразным монооксидом кремния» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия».

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Истомин П.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Бамбуров В.Г. (ИХТТ УрО РАН);

д.х.н., проф. Кецо В.А. (ИОНХ РАН).

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН РАН).

Актуальность работы. В настоящее время во всем мире ведется активное изучение MAX-фаз – сложных карбидных и нитридных соединений переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (где $M = Ti, V, Zr, Hf, Nb$; $A = Al, Si, Ge, Sn$; $X = C, N$). Эти соединения имеют слоистую кристаллическую решетку, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]_{\infty}$ разде-

лены монослоями атомов IIIA и IVA элементов. Ti_3SiC_2 является типичным представителем МАХ-фаз. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к тому, что зерна Ti_3SiC_2 имеют выраженное наноламинатное строение. Такое строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зерна без макроскопического разрушения материала. Характер деформаций не типичен для большинства керамических материалов и проявляется через расслаивание, изгиб и сминание зерен. Это обеспечивает материалам на основе Ti_3SiC_2 высокие прочностные характеристики, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару в сочетании с хорошей механической обрабатываемостью и химической стойкостью. Такое сочетание ценных эксплуатационных свойств дает возможность широкого технического применения материалов на основе Ti_3SiC_2 .

Исследования по карботермической переработке титанового минерального сырья, проводимые в Институте химии Коми научного центра УрО РАН, показали, что Ti_3SiC_2 может образовываться в достаточно больших количествах (до 70 мас.%) при совместном вакуумном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния. Была выдвинута гипотеза о формировании Ti_3SiC_2 в результате силицирования промежуточных продуктов карботермического процесса – карбидов и оксикарбидов титана – газообразным SiO. Однако этот процесс ранее не изучался, в связи с чем возникла задача проведения подобного исследования.

Цель работы. Изучение высокотемпературного взаимодействия между карбидами титана TiC_x и оксикарбидами титана TiO_yC_x различного состава с газообразным монооксидом кремния.

Задачи исследования:

1. Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системах: $Ti(тв.) - SiO(г.)$, $TiC_x(тв.) - SiO(г.)$, $C(тв.) - SiO(г.)$ и приводящих к формированию силицидных фаз.
2. Экспериментальное исследование закономерностей фазообразования в системах $TiC_x -$

SiO , $TiC_xO_y - SiO$, при температуре 1350°C и давлении газовой фазы $10^{-3} \div 10^{-2}$ Па.

3. Изучение микроструктуры продуктов силицирования и характера пространственного распределения кремнийсодержащих фаз в зависимости от содержания углерода в исходных образцах и продолжительности силицирования.

Научная новизна.

1. Впервые предложено использование газообразного монооксида кремния SiO в качестве силицирующего агента.
2. Предложен новый метод получения материалов на основе Ti_3SiC_2 путем высокотемпературного силицирования карбидов титана TiC_x и оксикарбидов титана TiO_yC_x газообразным монооксидом кремния в условиях вакуума.
3. Впервые исследована зависимость фазового состава продуктов силицирования и их пространственного распределения от содержания углерода в исходных карбидах и оксикарбидах титана и от продолжительности силицирования.
4. Предложен новый способ получения высокопористого биоморфного SiC, характеризующегося канальной микроструктурой, путем силицирования углеродного темплата парами SiO при 1350°C в условиях вакуума.

Практическая значимость:

1. Проведенные в работе исследования являются развитием практики синтеза силицидных и карбидкремниевых материалов и покрытий с использованием нового перспективного силицирующего агента SiO.
2. Полученные результаты являются научной основой для развития нового способа получения Ti_3SiC_2 путем силицирования карбидов и оксикарбидов титана, выгодно отличающегося от используемых в настоящее время методов синтеза (химическое осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез) относительной простотой и низкой стоимостью исходных реагентов, а также возможностью получения целевого продукта в больших масштабах.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2013 г.

♦ **Кучин Александр Васильевич** – чл.-корр. РАН, директор Института.

1. С 14 по 17 апреля 2013 г. принял участие в работе делегации Республики Коми в г. Пекин (Китай), выступил с устным докладом.

Источник финансирования: средства Министерства экономического развития РК, договор с НИИ фармакологии СО РАН.

2. С 29 июня – 1 июля 2013 г. принял участие во Всемирном конгрессе по катализу с устным докладом в г. Далянь (Китай).

Источник финансирования: субсидии на выполнение гос. задания, грант РФФИ №12-03-00900_а.

3. С 21 по 23 ноября 2013 г. в г. Ташкент (Узбекистан) принял участие в X Международном симпозиуме по химии природных соединений с пленарным докладом.

Источник финансирования: безвалютный эквивалентный обмен в рамках договоров о научном сотрудничестве и бюджетные средства.

♦ **Рубцова Светлана Альбертовна** – д.х.н., зам. директора по научной работе. С 1 по 6 сентября в г. Прага (Чешская республика) приняла участие в работе XIV Европейского симпозиума по реакционной способности органических соединений со стендовым докладом.

Источник финансирования: безвалютный эквивалентный обмен в рамках договоров о научном сотрудничестве и бюджетные средства, грант РФФИ №13-03-98807 р_север_а, №13-03-01312.

♦ **Судариков Денис Владимирович** – к.х.н., научный сотрудник.

1. С 29 июня по 1 июля принял участие в работе Всемирного конгресса по катализу в г. Далянь (Китай) с устным докладом.

Источник финансирования: гранты РФФИ №12-03-31338 мол_а, УрО РАН №13-3-НП-127.

2. С 1 по 6 сентября в г. Прага (Чешская республика) со стендовым докладом принял участие в XIV Европейском симпозиуме по реакционной способности органических соединений.

Источник финансирования: безвалютный эквивалентный обмен в рамках договоров о научном сотрудничестве и бюджетные средства, грант РФФИ №12-03-31338 и №13-03-98807 р_север_а.

♦ **Пийр Ирина Вадимовна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник. С 2 по 7 июня приняла участие в XIX Международной конференции «Твердые иониты», г. Киото (Япония). Представила два стендовых доклада.

Источник финансирования: грант РФФИ №13-03-00132.

♦ **Истомина Елена Иннокентьевна** – к.х.н., младший научный сотрудник. С 22 по 27 сентября в г. Сиань (Китай) приняла участие в работе VIII Международной конференции «Высокотемпературные композиты с керамической матрицей» со стендовым докладом.

Источник финансирования: грант РФФИ №11-03-00529_а, субсидии на выполнение гос. задания.

♦ **Истомин Павел Валентинович** – к.х.н., старший научный сотрудник. С 22 по 27 сентября в г. Сиань (Китай) принял участие в работе VIII Международной конференции «Высокотемпературные композиты с керамической матрицей» с устным докладом.

Источник финансирования: грант РФФИ №11-03-00529_а, субсидии на выполнение гос. задания.

♦ **Грасс Владислав Эвальдович** – к.г.-м.н., старший научный сотрудник. С 22 по 27 сентября в г. Сиань (Китай) принял участие в работе VIII Международной конференции «Высокотемпературные композиты с керамической матрицей» с устным докладом.

Источник финансирования: грант РФФИ №11-03-00529_а, субсидии на выполнение гос. задания.

♦ **Рябков Юрий Иванович** – д.х.н., зав. лабораторией «Керамического материаловедения». С 18 по 20 декабря принял участие в работе XVI съезда зарубежных китайских ученых в области науки и техники «III Международной инновационной ярмарки» в г. Гуанчжоу (Китай).

Представил инновационные разработки Института химии в области новых материалов.

Источник финансирования: грант РФФИ №13-03-00132.

♦ **Фролова Светлана Валерьевна** – к.х.н., старший научный сотрудник. С 22 по 27 июля в г. Лунд (Швеция) приняла участие во II Международной конференции «Катализ для переработки возобновляемого сырья: топливо, энергия, химические продукты». Представила три стендовых доклада.

Источник финансирования: проект РАН №12-П-3-1024, договор с ОАО «Группа ИЛИМ».

♦ **Кривошапкин Павел Васильевич** – к.х.н., зав. лабораторией «Ультрадисперсных систем». С 24 августа по 1 сентября принял участие в XVII Международной конференции «Золь-гель 2013» в г. Мадрид (Испания). Представил стендовый доклад.

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-31272 мол_а.

♦ **Кривошапкина Елена Федоровна** – к.х.н., младший научный сотрудник. С 24 августа по 1 сентября приняла участие в работе XVII Международной конференции «Золь-гель 2013» в г. Мадрид (Испания). Представила стендовый доклад.

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-31272 мол_а.

♦ **Хуршайнен Татьяна Владимировна** – к.х.н., старший научный сотрудник. С 21 по 23 ноября приняла участие с устным докладом в работе X Международного симпозиума по химии природных соединений в г. Ташкент (Узбекистан).

Источник финансирования: безвалютный эквивалентный обмен в рамках договоров о научном сотрудничестве и бюджетные средства.

Продолжали действовать **два договора о сотрудничестве** с зарубежными организациями:

♦ Договор о сотрудничестве в области научно-исследовательской работы между Институтом химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 8 июня 2010 г.

♦ Договор о сотрудничестве на создание научно-технической продукции между Институтом химии и Национальным техническим университетом «Харьковский политехнический институт» от 1 июля 2010 г.

Прием иностранных ученых

В 2013 г. Институт химии посетили:

♦ **Василькевич Алексей Игоревич** – гражданин Республики Беларусь, младший научный сотрудник Института биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск. Цель: участие в VIII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» со стендовым докладом «Получение обогащенного фосфатидилсерином фосфолипидного комплекса из липидов соевых бобов» (7 – 10 октября 2013 г.).

♦ **Шарко Ольга Леонидовна** – гражданка Республики Беларусь, старший научный сотрудник Института биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск. Цель: участие в VIII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» со стендовым докладом «Хромогенный аналог природного фосфатидилхолина – новый субстрат для определения активности фосфолипаз A₂» (7 – 10 октября 2013 г.).

♦ **Ева Мария Свежевская-Кула** – гражданка Польши, профессор Института биохимии и биофизики Академии наук Польши, г. Лодзь. Цель: участие в проведении совместных исследований (25 ноября – 4 декабря 2013 г.).

Публикации

В 2013 г. сотрудниками Института были опубликованы: 1 монография, 2 главы в зарубежных монографиях, 58 статей в научных журналах: 51 – в рецензируемых российских журналах, 7 – в зарубежных журналах, 33 статьи – в отечественных сборниках, 173 тезиса. Результаты исследований опубликованы в следующих журналах:

Зарубежные издания:

1. Tetrahedron: Asymmetry.
2. Journal of Physics and Chemistry of Solids.
3. Journal of Sol-Gel Science and Technology.
4. Innovative Materials for Processes in Energy Systems (Chemical Science & Engineering Series 3).
5. Ceramics International.
6. Journal of Solid State Chemistry.
7. Carbohydrate Polymers.
9. Неорганические материалы / Inorganic Materials.
10. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.
11. Известия ВУЗов. Лесной журнал.
12. Мембраны и мембранные технологии.
13. Макрогетероциклы / Macroheterocycles.
14. Бутлеровские сообщения / Butlerov Communications.
15. Заводская лаборатория. Диагностика материалов.
16. Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry.
17. Доклады академии наук / Doklady Chemistry (Doklady Akademii Nauk).
18. Биологические мембраны / Biochemistry. Membrane and Cell Biology.
19. Башкирский химический журнал.
20. Вода Magazine.
21. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.
22. Ползуновский вестник.
23. Известия Самарского научного центра Российской академии наук.
24. Клеи. Герметики. Технологии.
25. Известия Коми НЦ УрО РАН.
26. Вестник Института геологии 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 4 заявки на выдачу патента РФ на изобретения:

1. «Эпоксидная композиция для высокопрочных, щелочестойких конструкций», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И., Кучин А.В., заявка №2013103975, приоритет 29.01.13 (совместная заявка с ООО «Композит» и ООО «Композит-С»);

2. «Способ получения микрокристаллической целлюлозы», авторы: Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Кучин А.В., заявка №2013112914, приоритет 22.03.13;

3. «Эпоксидная композиция с повышенной стойкостью к термостарению», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В., заявка №2013148250, приоритет 29.10.13;

4. «Средство, улучшающее реологические свойства крови», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А., Буравлёв Е.В., Плотников М.Б., Алиев О.И., Сидехменова А.В., заявка №2013151527, приоритет 19.11.13 (совместная заявка с ФГБУ Научно-исследовательский институт фармакологии СО РАН).

1.2. Получено 12 патентов РФ на изобретение:

1. №2471809 «Способ сульфатирования карбоксиметилцеллюлозы», автор Торлопов М.А., заявка №2011123243, приоритет 08.06.11, опубл. 10.01.13.

2. №2478664 «Способ получения порошковой целлюлозы», авторы: Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В., заявка №2011119751, приоритет 16.05.11, опубл. 10.04.13.

3. №2478680 «Клеевая композиция на основе эпоксидного олигомера», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И., заявка №2011118799, приоритет 10.05.11, опубл. 10.04.13.

4. №2485090 «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка №2012117460, приоритет 26.04.12, опубл. 20.06.13.

5. №2485793 «Биологически активная добавка кормовая Вэрва», авторы: Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка №2011114192, приоритет 11.04.11, опубл. 27.06.13 (совместная заявка с НТП ИХ КНЦ УрО РАН).

6. №2486164 «Способ получения керамики и композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 », авторы: Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В., заявка №2011130145, приоритет 19.07.11, опубл. 27.06.13.

7. №2490254 «Способ получения диметилсульфона», авторы: Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В., заявка №2012125328, приоритет 18.06.12, опубл. 20.08.13.

8. №2493169 «Способ получения титансодержащих целлюлозных материалов», авторы: Кучин А.В., Фролова С.В., Кувшинова Л.А., заявка №2012116172, приоритет 20.04.12, опубл. 20.09.13.

9. №2493172 «Способ переработки древесной зелени пихты», авторы: Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., заявка №2012116170, приоритет 20.04.12, опубл. 20.09.13 (совместная заявка с НТП ИХ КНЦ УрО РАН).

10. №2496761 «Тетра-(мезо-арил)-порфирин с диизоборнилфенольными заместителями в макроцикле», авторы: Белых Д.В., Рочева Т.К., Кучин А.В., Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., заявка №2012119767, приоритет 14.05.12, опубл. 27.10.13.

11. №2497828 «Гидрофильный конъюгат гидроксипропила крахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы: Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Буравлёв Е.В., Кучин А.В., Власов П.С., Сергеева О.Ю., Домнина Н.С., заявка №2012126270, приоритет 22.06.12, опубл. 10.11.13.

12. №2502719 «2,6-диизоборнилфенолы», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., заявка №2011127771, приоритет 06.07.11, опубл. 27.12.13.

На конец 2013 г. поддерживается в силе **32 патента РФ и три свидетельства на товарный знак.**

2. Деятельность малых предприятий

Инновационная структура Института: созданы и работают малые предприятия – ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН» (ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН») (2007 г.), ООО «Композит - С» (2008 г.), ООО «Вэрва» (2012 г.).

Предприятие ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН» в 2013 г. профинансированы регистрационные испытания нового препарата «ВЭРВА-ЕЛЬ» на пшенице озимой в ГНУ ВНИИА «Россельхозакадемии» (0,18 млн. руб.), доработка и введение в эксплуатацию экстрактора гравитационного типа (0,3 млн. руб.). Произведено 14 тонн препарата «ВЭРВА». Отгружено 6 тонн препарата в следующие регионы РФ: Ставропольский край, Ростовская область, Республика Чувашия, Республика Коми, Кировская область. Выручка по состоянию на 01.12.2013 г. составила 0,4 млн. руб.

ООО «Композит-С» совместно с соучредителем – Институтом химии, подготовлены предложения в Коми республиканскую программу по композиционным материалам; разработан инновационный проект «Организация производства изделий из полифункциональных композитов для строительства дорог, зданий и сооружений с высоким ресурсом службы»; разработаны требования к технологической схеме изготовления опытных образцов высокопрочных конструкций из композитов для потенци-

альных заказчиков (ОАО «Комизэнерго» и ОАО «Комиавиатранс»); проведена VIII Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы».

ООО «Вэрва» приобретено, смонтировано и подключено к инженерным коммуникациям новое технологическое оборудование: размольное оборудование грубого (измельчитель УИК-4) и тонкого размла (измельчитель TS22 FTS 136UT Fama), экстракционное оборудование в составе экстракционного модуля и рамной оснастки. Затраты на оборудование составили 1,3 млн. руб. Проведены регистрационные испытания нового препарата «ВЭРВА-ЕЛЬ» в ГНУ ВНИИА «Россельхозакадемии» на двух технических культурах (пшеница озимая, картофель). Готовится экспертное заключение на материалы регистрационных испытаний. Ведется дальнейшая работа по государственной регистрации препарата, заявлено проведение общественных слушаний на объект государственной экологической экспертизы с размещением объявлений в федеральном, республиканском, муниципальном СМИ. Затраты составили 0,1 млн. руб.

Получена субсидия на компенсацию части затрат, связанных с началом предпринимательской деятельности в сфере инноваций в сумме 0,62 млн. руб.

Выполнен первый этап по программе СТАРТ - 2013 с ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

♦ Республиканский конкурс «Золотой Меркурий-2012» по номинации «Изобретение года - 2012». Получен диплом от Торгово-промышленной палаты Республики Коми за разработку «*Новые тонкодисперсные материалы на основе растительных полимеров*».

♦ Проведено обновление базы данных научно-инновационных разработок и проектов, разрабатываемых и реализуемых на территории Республики Коми в государственном учрежде-

нии Республики Коми «Центре поддержки развития экономики Республики Коми»:

➤ *Синтетический слоистый силикат магния.*

➤ *Керамические волокна состава диоксид циркония – диоксид церия.*

➤ *Керамика муллитового состава, модифицированная оксидом иттрия (Муллит).*

➤ *Способ получения плотных керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 с использованием слоистых композиций листового титана и*

полимерных листов, наполненных частицами карбида кремния и углерода.

➤ Сульфатированные производные растительных полисахаридов, обладающие антитромбогенной активностью.

➤ Получение хвойных экстрактов для ванн на основе эмульсионной технологии переработки растительного сырья.

➤ Получение терпенофенолов, обладающих гемореологической активностью.

➤ Организация малого производства (цеха) на базе лесозаготовительного предприятия по получению препаратов для сельского хозяйства на основе комплексной переработки древесной зелени хвойных пород (Вэрва Троицко-Печорск).

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

♦ Высокие технологии. Инновации. Инвестиции «НИ-ТЕХН» (Выставочный комплекс «Ленэкспо» 12-14 марта 2013 г., г. Санкт-Петербург). На конкурс была представлена и награждена дипломом разработка в номинации «Лучший инновационный проект в области новых материалов и химических продуктов»:

➤ «Технические антиоксиданты и стабилизаторы на основе полусинтетических терпенофенолов».

♦ IX Международная специализированная выставка «Мир биотехнологии - 2013» (г. Москва, 19-22 марта 2013 г.). На конкурс были представлены и награждены разработки:

➤ «Сульфатированные производные растительных полисахаридов, обладающие антитромбогенной активностью» (медаль, диплом жюри).

➤ «Комплексная переработка растительного сырья с получением биологически активных препаратов» (медаль, диплом жюри).

➤ «Биологически активные препараты на основе растительного сырья» (медаль, диплом жюри).

♦ XVI Московский Международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед-2013» (Конгрессно-выставочный центр «Сокольники» 2-5 апреля 2013 г., г. Москва). На конкурс были представлены и награждены разработки:

➤ «Клеевые композиции на основе эпоксидных олигомеров для монтажа высоконагруженных конструкций» (золотая медаль, диплом международного жюри).

➤ «Биополимерные титансодержащие порошковые материалы» (золотая медаль, диплом международного жюри).

➤ «Эффективный метод получения сульфатированных производных целлюлозы».

♦ Международная выставка и форум промышленности и инноваций «ИННОПРОМ-2013» (г. Екатеринбург, международный выставочный центр «Екатеринбург-Экспо» 11-14 июля 2013 г.). Подготовлены и опубликованы новые разработки Института химии Коми НЦ УрО РАН в каталоге УрО РАН к выставке ИННОПРОМ – 2013:

➤ «Композиционная керамика корунд / гексаалюминат лантана / алюмооксидное нановолокно» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Способ получения сульфата алюминия из слоистых алюмосиликатов» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Синтетические слоистые силикаты магния» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Клеевые композиции на основе эпоксидных олигомеров для монтажа высоконагруженных конструкций» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Получение композиционных керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 методом CVC-компактирования слоевых композиций $Ti - SiC$ » (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Карботерический способ переработки кварц- и силикатсодержащего минерального сырья» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Пористая керамика из минерального сырья» (раздел: Новые материалы и технологии).

➤ «Тонкодисперсные титансодержащие композиционные материалы на основе биополимеров» (раздел: Новые материалы и технологии, рациональное природопользование).

➤ «Абиенаны – пектины древесной зелени пихты сибирской» (раздел: Рациональное природопользование).

♦ Китайско-русский семинар о специальном питании и защите в экстремальных условиях (г. Харбин, Китай Центр промышленно-техничес-

кого сотрудничества с СНГ в провинции Хэйлунцзян, 20-26 мая 2013 г.).

♦ Международная выставка-конференция инновационных решений «Биоиндустрия 2013» (16-18 октября 2013 г., г. Санкт-Петербург, Комплекс Ленэкспо). На конкурс были представлены и награждены разработки:

➤ «Сульфатированные производные растительных полисахаридов, обладающие антитромбогенной активностью» (серебряная медаль).

➤ «Комплексная переработка растительного сырья с получением биологически активных препаратов» (серебряная медаль).

♦ XVII международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2013» (Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР», 28-31 октября 2013 г.). На конкурс были представлены и награждены разработки:

➤ «Новые материалы на основе титанатов висмута как фотокатализаторы в видимом свете» (диплом финалиста).

➤ «Новые производные хлорофилла а для фотодинамической терапии онкологических заболеваний».

➤ «Алюмооксидные материалы различной морфологии, модифицированные оксидом железа (III)».

➤ «Получение материалов медицинского назначения на основе биоразлагаемого и возоб-

новляемого сырья растительного происхождения» (диплом за первое место).

♦ Международная выставка изобретений Inventions De Geneve 2013 (Швейцария, г. Женева, выставочный комплекс Palexpo, 10-14 апреля 2013 г.). На конкурс была представлена и награждена разработка:

➤ «Комплекс природных биологически активных препаратов на основе экологически безопасной технологии переработки растительного сырья» (золотая медаль).

♦ V Международный форум по интеллектуальной собственности Expropriority'2013 (г. Москва ЦВК «Экспоцентр», 27-29 ноября 2013 г.). На конкурс были представлены и награждены разработки:

➤ «Субстанция лекарственного препарата ДИБОРНОЛ™».

➤ «Комплексная переработка растительного сырья с получением биологически активных препаратов» (диплом от Торгово-промышленной палаты РФ).

♦ III Международная инновационная ярмарка (18-20 декабря 2013 г., г. Гуанчжоу, Китай).

➤ «Разработка технологии получения гибридных композиционных материалов».

➤ «Поликристаллические микроразмерные волокна составов: Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , $3Al_2O_3-2SiO_2$ ».

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ

Сотрудничество с научными организациями и ВУЗами:

1. Институт высокомолекулярных соединений РАН, лаборатория физической химии полимеров, г. Санкт-Петербург.
2. Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, лаборатория биоконверсии, г. Бийск.
3. Ухтинский государственный технический университет, кафедра водоснабжения и водоотведения.
4. Казанский государственный технологический университет, кафедра технологии синтетического каучука.
5. Институт физиологии Коми НЦ, лаборатория гликологии.
6. Институт биологии Коми НЦ, лаборатория биотехнологии.
7. Институт геологии Коми НЦ.
8. Институт геологии и геохимии УрО РАН.
9. Институт твердого тела УрО РАН.
10. Институт физики металлов УрО РАН.
11. Институт горного дела ДВО РАН.
12. Институт горного дела СО РАН.
13. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.
14. Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН.
15. Новосибирский институт органической химии СО РАН.
16. Институт химической кинетики и горения СО РАН.
17. Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН.
18. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.
19. Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН.
20. Вятский государственный гуманитарный университет.
21. Вятская государственная сельскохозяйственная академия.
22. Южно-Уральский государственный университет.
23. Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск.
24. Петрозаводский государственный университет.
25. Всероссийский научно-исследовательский институт химических средств защиты растений (ВНИИХСЗР) (г. Москва).
26. Россельхозакадемия (г. Сыктывкар).

С зарубежными ВУЗами:

1. Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.
2. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

В 2013 г. продолжили работу две базовые кафедры, созданные в интеграции с ВУЗами:

1. Кафедра химии – Институт естественных наук Сыктывкарского государственного университета.
2. Кафедра целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии – Сыктывкарский лесной институт.

Работают пять научно-образовательных центров (НОЦ):

1. «Химия и технология наноматериалов»;
2. «Химия и технология новых материалов» (Институт химии, Сыктывкарский государственный университет);
3. «Технология новых материалов» (Институт химии, Ухтинский государственный технический университет);
4. «Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» (Институт химии, Кировская государственная академия);
5. Учебно-научный центр (УНЦ) «Физико-химическая биология» (Институт химии, Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкарский государственный университет).

В 2013 г. девять сотрудников Института вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете и Сыктывкарском лесном институте.

В Сыктывкарском государственном университете:

- ✓ Старший научный сотрудник, д.х.н. Белых Д.В. «Спектральные методы исследования», «Основы научных исследований», руководитель магистерской программы «Химия биологических систем».
- ✓ Ведущий научный сотрудник, д.х.н. Чукичева И.Ю. «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты».
- ✓ Старший научный сотрудник, к.х.н. Фролова Л.Л. «Химия терпенов».
- ✓ Научный сотрудник, к.х.н. Щербакова Т.П. Чтение курса лекций и проведение практических работ по дисциплине «Безопасность жизнедеятельности».

В Сыктывкарском лесном институте:

- ✓ Научный сотрудник, к.х.н. Щербакова Т.П. – доцент кафедры «ЦБП, ЛХ и ПЭ» – чтение курса лекций по предмету «Общая химическая технология» («ОХТ»), «Технология переработки целлюлозы, бумаги и картона» («ТП ЦБ и К»), «Физико-химические основы древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит и фанеры» («ФХО ДВП ДСП и фанеры»), проведение лабораторных практикумов по предметам: «ОХТ», «ТП ЦБ и К», «ФХО ДВП ДСП и фанеры», «Технология целлюлозы», научная работа со студентами (руководство дипломными практиками и работами студентов СЛИ).

- ✓ Главный научный сотрудник, д.х.н. Демин В.А. – зав. кафедрой ЦБП, ЛХ и ПЭ.
- ✓ Старший научный сотрудник, к.г.-м.н. Зайнуллин Г.Г. «Коллоидная химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы».
- ✓ Научный сотрудник, к.х.н. Логинова И.В. «Спектроскопическая идентификация органических соединений». Научная работа со студентами (руководство дипломными практиками и работами студентов СЛИ).
- ✓ Младший научный сотрудник Казакова Е.Г. – ст. преподаватель кафедры теплотехники и гидравлики: проведение лабораторных работ.
- ✓ Д.х.н. Рубцова С.А. – председатель ГЭК в СЛИ.
- ✓ Научная работа со студентами, руководство дипломными практиками и дипломными работами: с.н.с., к.х.н. Хуршайнен Т.В.; зав. лабораторией ультрадисперсных систем, к.х.н. Кривошапкин П.В.; с.н.с., к.х.н. Буравлев Е.В.

В Институте химии в 2013 г. прошли дипломную практику и под руководством сотрудников Института подготовили 25 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ.

Магистрант Цветкова Е.В. выполнила выпускную работу в лаборатории керамического материаловедения, в 2013 г. после успешной защиты поступила в очную аспирантуру Института химии по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН приняли участие
в 48 конференциях различного уровня**

Конференции	Место проведения
Международные зарубежные	
VI International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles	г. Харьков, Украина
Международная конференция «Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения»	г. Крым, Украина
VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии»	г. Днепропетровск, Украина
IX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы»	г. Новый Афон, Абхазия
IV Международная научно-техническая конференция «АИСТ – 2013»	г. Минск, Беларусь
IX Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы экологии»	г. Гродно, Беларусь
International Conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals»	г. Лунд, Швеция
19 th Intern. Conference on Solid State Ionics (SSI-19)	г. Киото, Япония
IV ежегодный Всемирный конгресс по катализу (BIT's 4 th Annual Global Congress of Catalysis 2013)	г. Далянь, Китайская Народная Республика
VIII Международная конференция «High Temperature Ceramic Matrix Composites» (HT-CMC8)	г. Сиань, Китайская Народная Республика
11 th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors	г. Порто, Португалия
XVII International Sol-Gel conference	г. Мадрид, Испания
XIV Европейский симпозиум по реакционной способности органических соединений (XIV European Symposium on Organic Reactivity) ESOR–2013	г. Прага, Чешская Республика
X Международный симпозиум по химии природных соединений	г. Бухара, Узбекистан
Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы ветеринарного акушерства и репродукции животных»	г. Горки, Беларусь
Международные в РФ	
Международная научно-практическая конференция «Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине»	г. Новосибирск
Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы биологической и химической экологии»	г. Москва
IV Междисциплинарная конференция СМУ УрО РАН	г. Ижевск
V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»	г. Москва
III Международная научная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»	г. С.-Петербург
XX Всероссийская научная конференция с международным участием «Структура и динамика молекулярных систем»	г. Яльчик
XVI Российская конференция с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»	г. Екатеринбург
II Международный междисциплинарный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов LFPM-2013»	г. Ростов-на-Дону
Международная научно-практическая конференция «Региональные аспекты развития биоэкономики»	г. Киров
Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013)»	г. Сыктывкар

V Всероссийская научная конференция с международным участием «Физикохимия процессов переработки полимеров»	г. Иваново
Международный научно-технический семинар «Модификация целлюлозы различного происхождения (хвойные и лиственные породы древесины, лен, хлопок и т.д.) и формирование нанокомпозитов на ее основе»	г. Петрозаводск
IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»	г. Новосибирск
Международные в РФ молодежные	
Международная конференция молодых ученых и VI школа им. академика Н.М. Эмануэля	г. Москва
Российская конференция (с международным участием). Научная школа молодых ученых «Высокотемпературная химия оксидных наносистем»	г. С.-Петербург
IX Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»	г. С.-Петербург
VII конкурс проектов молодых ученых в рамках XVII Международной выставки химической промышленности и науки «Химия - 2013»	г. Москва
Всероссийские	
Всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции»	г. Краснодар
Всероссийская конференция «Возобновляемые растительные ресурсы и органическая химия» в рамках Кластера конференций по органической химии «ОргХим – 2013»	г. С.-Петербург
Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»	г. Уфа
I Российская конференция по медицинской химии (MedChem Russia-2013) с международным участием	г. Москва
VIII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ»	г. Калининград
VIII Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы»	г. Сыктывкар
Всероссийские молодежные	
III Научно-практическая конференция молодых ученых РАН	г. С.-Петербург
VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013»	г. С.-Петербург
II Всероссийская (XVII) молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере»	г. Сыктывкар
IX Всероссийская конференция «Химия и медицина» с молодежной научной школой по органической химии	г. Уфа
X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»	г. Москва
II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики»	г. Черноголовка
XX научная конференция молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»	г. Сыктывкар
Региональные	
Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава СЛИ по итогам научно-исследовательской работы в 2012 г. «Научные чтения»	г. Сыктывкар
Семинар по полимерным композитам	г. Ухта
Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Гарантии качества современного профессионального образования в университетском комплексе» (проходила в рамках праздничных мероприятий, посвященных 55-летию Ухтинского государственного технического университета)	г. Ухта

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2013 ГОДА

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КАРАНИЛСУЛЬФАНИЛИМИДАЗОЛОВ

Демакова М.Я., Судариков Д.В., Рубцова С.А.

Лаборатория химии окислительных процессов

Азотсодержащие сульфиды, а также продукты их окисления – сульфоксиды и сульфоны, представляют значительный интерес ввиду широких возможностей их применения. В частности, данные соединения могут выступать в качестве инсектицидов, флотореагентов, синтонов и лигандов в асимметрическом синтезе, а также являются биологически активными соединениями с различным типом активности [1–4]. Введение терпенового фрагмента в структуру серосодержащего производного позволяет получить оптически активное соединение, перспективное для асимметрического синтеза, а также увеличивает фармакологическую активность [5]. Например, в последнее время активно изучается возбудитель язвы желудка – *Helicobacter pylori*. Существуют лекарства для лечения этого заболевания, однако они не эффективны, если не подавлен протонный насос. Наиболее перспективны для ингибирования протонного насоса сульфоксиды, причем наличие в их структуре терпенового фрагмента, увеличивающего липофильность молекулы, позволит усилить действие средства. При этом наиболее острой проблемой встает получение индивидуальных стереоизомеров, так как фармакологическая активность двух энантио- или диастереомеров может значительно отличаться. В связи с этим актуальной становится задача установления стереохимических особенностей синтеза индивидуальных каранилсульфинилимидазолов.

В представляемой работе осуществлен синтез каранилсульфанилимидазолов **2–4** (схема 1) и проведено их окисление в различных условиях (ахиральными окислителями и в присутствии хиральных каталитических систем). Строение всех соединений доказано методом ЯМР-спектроскопии, элементным анализом,

для сульфида **4**, сульфоксидов **2a** и **3a** получены данные РСА (рис. 1–3).

Для асимметрического окисления полученных сульфидов использовали как ахиральные окислители – органические пероксиды и диоксид хлора, так и хиральные каталитические системы Больма и Кагана-Модены с различными лигандами. Результаты окисления приведены в табл. 1.

При окислении органическими пероксидами каранилсодержащих сульфидов вне зависимости от условий реакции окисления и структуры гетероциклического фрагмента наблюдается достаточно стабильная умеренная диастереоселективность в пределах 40–56%, причем основными во всех случаях являются сульфоксиды с R-конфигурацией атома серы.

Окисление оптически активного субстрата в присутствии хиральных каталитических систем представляет значительный интерес ввиду возможности как согласованного, так и несогласованного действия индукторов хиральности. При сульфоксидировании каранилсодержащих субстратов хиральными системами удалось достичь полной диастереоселективности. При окислении каранилсульфанил-1*H*-имидазола **2** системой Больма в присутствии лиганда **L**¹ и системой Кагана-Модены с (+)-DET образуется один диастереомер **2a**, который преобладает и при использовании ахиральных окислителей. Аналогично при окислении бензимидазолсодержащего субстрата **4** с использованием системы Кагана-Модены с (+)-DET был получен один диастереомер **4a** с выходом 76%. Преобладающим диастереомером при окислении 1-метилимидазолсодержащего сульфида **3** является **3a**.

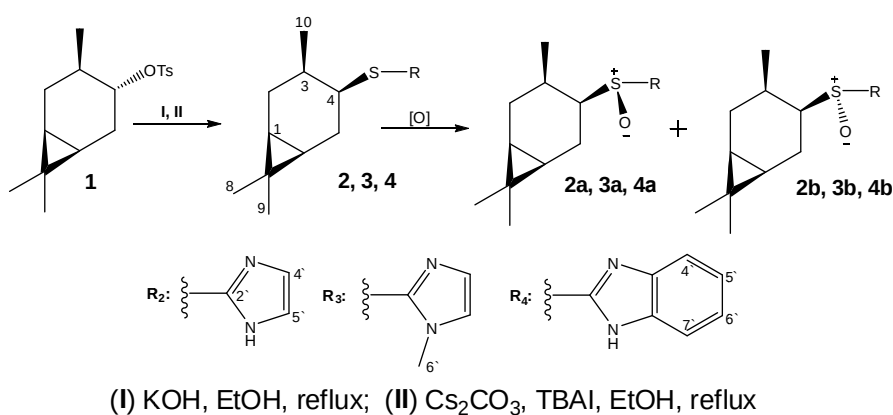


Схема 1. Синтез и окисление каранилсульфанилимидазолов.

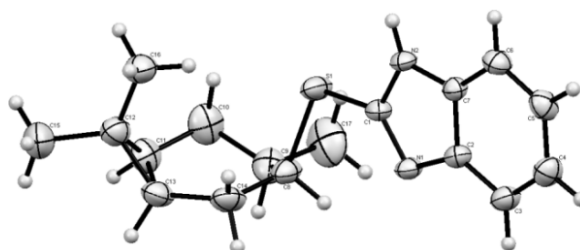


Рис. 1. Общий вид молекулы 4, по данным PCA.

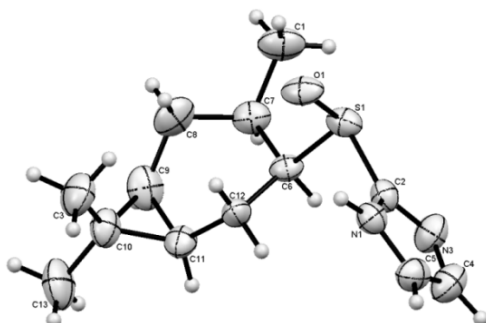


Рис. 2. Общий вид молекулы 2a, по данным PCA.

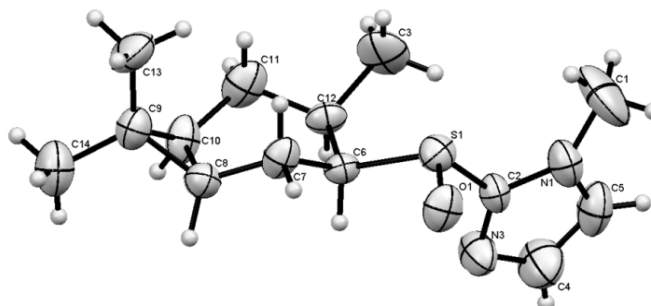


Рис. 3. Общий вид молекулы 3a, по данным PCA.

Все каранилсодержащие сульфоксиды были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии. Состав и строение сульфоксидов **2a** и **3a** однозначно установлены с помощью данных PCA. В приведенных структурах видно, что сульфинильная группа направлена в противоположную сторону от метильной группы при десятом атоме углерода каранового фрагмента.

Для сульфоксидов **2b** и **3b** абсолютную конфигурацию установили методом сравнения – как (S)-диастереомеров. Для соединений

4a,b кристалл вырастить не удалось – их абсолютную конфигурацию доказывали с помощью корреляции данных ЯМР спектроскопии: ЯМР ¹H-спектры соединений с шифром **a** демонстрируют значительное сходство по химическим сдвигам и константам спин-спинового взаимодействия. Аналогичное сходство наблюдается между спектрами сульфоксидов с шифром **b**, что позволяет сделать вывод – соединение **4a** имеет (R)-конфигурацию, а **4b** – (S)-конфигурацию сульфинильной группы.

Таблица 1

Результаты окисления каранилсульфанилимидазолов

Субстрат		<i>m</i> -CPBA	TBHP/ VO(acac) ₂	CHP/ VO(acac) ₂	Система Больша*		Система Кагана- Модены**	
					L ¹	L ²	L ³	L ⁴
2	Выход, %	69	73	76	83	96	80	76
	<i>de</i>	48	51	56	100	64	100	46
3	Выход, %	86	71	67	82	94	89	84
	<i>de</i>	42	48	43	91	52	94	38
4	Выход, %	99	83	79	86	97	76	85
	<i>de</i>	40	50	52	91	57	100	52

Примечание:

* – сульфид: VO(acac)₂:L^{1/2}:H₂O₂ = 50:1:1.5:50; L¹ – (S,S)-(+)-N,N'-бис(3,5-би-*мрет*-бутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамин; L² – (1S,2R)-1-[(3,5-ди-*мрет*-бутил-2-гидроксibenзилиден)амино]-2-инданол;
 ** – сульфид: L^{3/4}:TBHP:Ti(*i*-PrO)₄:H₂O:(C₂H₅)(*i*-C₃H₇)₂N = 1:2:1:1:1:1; L³ – (+)-DET – диэтилтарtrat; L⁴ – (R)-(+)-1,1'-би(2-нафтол).

Если рассмотреть окисление терпенилсульфанилимидазолов органическими пероксидами на примере окисления 1*H*-имидазолсодержащих сульфидов, то видно, что наибольшие значения выходов и *de* могут быть достигнуты для каранильных сульфоксидов. При этом преобладающими диастереомерами являются изомеры с (*R*)-конфигурацией сульфинильной группы.

При сравнении результатов окисления системой Больша каранилсодержащих сульфидов с субстратами, содержащими другие терпеновые заместители, видно, что наилучшие результаты достигаются именно для каранильных соединений (табл. 2). В данном случае наблюдается высокий выход сульфоксидов и очень высокая диастереоселективность (до 100%). Аналогично, при использовании каталитической системы Кагана-Модены: для каранилсодержащего субстрата достигается стереоселективность окисления (табл. 2). В данном случае наблюдается двойная согласованная индукция хиральности.

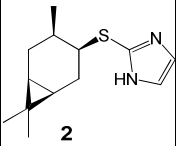
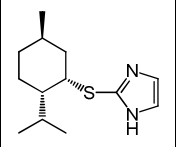
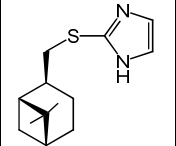
При окислении каранилсульфанилимидазолов преобладающие диастереомеры имеют *R*-конфигурацию атома серы, что было доказано PCA. В этом случае атом кислорода сульфинильной группы при четвертом атоме углерода

направлен в противоположную сторону от метильной группы при третьем атоме углерода. Следовательно, стерически более выгодно образование менее затрудненного *R*-диастереомера.

При окислении неоментилсульфанилимидазолов в большинстве случаев образуются диастереомеры **b**, в которых атом кислорода сульфинильной группы направлен в сторону изопропильной группы ((*S*)-конфигурация), а в некоторых случаях, при окислении хиральными каталитическими системами, наблюдается преобладание диастереомера **a**, в котором атом кислорода направлен от изопропильной группы. С точки зрения стереохимии последнее расположение сульфоксидной группы более выгодно, так как экваториально направленная изопропильная группа должна создавать большее стерическое затруднение в отношении соседней аксиальной тиоэфирной группы. В растворе молекулы имидазол- и бензимидазолсодержащих сульфидов выстроены в ассоциаты, образованные N-H...N водородными связями. Возможно, при таком расположении молекул в цепочечные ассоциаты подход окислителя к тиоэфирной группе со стороны изопропильной группы более выгоден.

Таблица 2

Результаты окисления монотерпенилсульфанил-1*H*-имидазолов

Субстрат		<i>m</i> -CPBA	TBHP/ VO(acac) ₂	CHP/ VO(acac) ₂	Система Больша*		Система Кагана- Модены**	
					L ¹	L ²	L ³	L ⁴
 2	Выход, %	69	73	76	83	96	80	76
	<i>de</i>	48	51	56	100	64	100	46
	Выход, %	75	83	84	85	74	72	84
	<i>de</i>	32	50	12	68	52	90	72
	Выход, %	67	63	72	68	63	96	96
	<i>de</i>	0	0	0	28	14	12	12

Примечание: *, ** - см. примечание табл. 1.

В молекуле миртанилсодержащих субстратов отсутствуют стерические затруднения, препятствующие подходу окислителя с какой-либо стороны. Образование диастереомерно обогащенных продуктов связано с хиральной индукцией каталитической системы.

Таким образом, впервые были получены сульфиды и сульфоксиды, содержащие каранильный заместитель и гетероциклический фрагмент. Абсолютная конфигурация всех сульфоксидов установлена с помощью PCA и корреляции данных ЯМР. Показано, что диастереоселективность и стереохимия реакции окисления монотерпеновых сульфидов в значительной степени зависит от природы терпенового фрагмента. Каранильный заместитель является стерическим препятствием для свободной атаки окислителя на атом серы, в связи с чем хиральная индукция в основном направлена в сторону преимущественного образования (*R*)-диастереомера.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории «Физико-химических методов исследования» Института химии Коми НЦ УрО

РАН Алексееву И.Н., Зайнуллиной Е.Н., Кузнецову С.П., Кривошапкиной Е.Ф., Ипатовой Е.У. за регистрацию спектральных данных. А также искренне благодарят сотрудника Института органического синтеза им. И.Я.Постовского, к.х.н. Слепухина П.А. за регистрацию данных PCA.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01312а), Уральского отделения РАН (проект №12-У-3-1015).

Литература

1. Minoru U. // Chem. Pharm. Bull. 1989. Vol. 37. № 21. P. 210.
2. Holt S., Howden C.W. // Digestive Diseases and Sciences. 1991. Vol. 36. № 4. P. 385–393.
3. Legros J., Dehli R.J., Bolm C. Adv. Synth. Catal. 2005. 347. 19.
4. Лапина Т.Л. Клиническая фармакология и терапия. 2002. №2.
5. Duclos Jr.R.I., Lu D., Guo J., Makriyannis A. Tetrahedron Lett. 2008. 49. 5587.

О СТЕРЕОХИМИИ *o*-БОРНИЛФЕНОЛА

Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Шумова О.А., Кучин А.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Известно, что для различных форм хиральных молекул биологическая активность может как различаться, так и быть идентичной. Так, биологические свойства некоторых хиральных фенолов (например, стереоизомеров катехина и эпикатехина [1], *l*-нонилфенолов [2], α -токоферола [3]) могут определяться конфигурацией хиральных центров. На двух линиях раковых клеток нами было показано, что на цитотоксичность энантиомеров 2-изоборнил-4-метилфенола и его 6-морфолинометильных производных оказывает влияние конфигурация терпенового фрагмента, в то время как в тесте острого формалинового воспаления на мышах для данных соединений различия не были замечены [4]. Поэтому для изучения биологической активности новых хиральных молекул важна информация об их стереохимических особенностях.

Недавно в нашей лаборатории из фенола и (–)- β -пинена получен энантиобогащенный *o*-борнилфенол (+)-**1** [5], однако конфигурация хиральных центров этого соединения оставалась неустановленной (схема 1).

Данная работа посвящена определению стереохимии соединения **1** и некоторых синтезированных на его основе производных. Достоверные результаты для решения поставленной задачи могут быть получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

С целью получения кристаллических образцов проведена функционализация *o*-борнилфенола (+)-**1**. С использованием реакций ароматического кольца фенола (+)-**1** синтезировано бромпроизводное **2**, представляющее твердое соединение, но не дающее монокристаллов. В реакциях фенольной гидроксильной группы соединения (+)-**1** с хлорангидридом камфановой кислоты, камфор-10-сульфонилхлоридом и *l*-бромбензоил хлоридом получены соединения **3–5** в виде масел. По реакции

Манниха из морфолина и параформа также синтезирован маслообразный амин **6**.

Известно, что диазакраун-эфиры, замещенные по обоим атомам азота гидроксibenзильными заместителями, могут представлять собой кристаллические продукты [6–11]. Действительно, из фенола (+)-**1**, параформа и 4,13-диаза-18-краун-6 нами синтезировано аминометильное производное **7**, для которого получены пригодные для РСА монокристаллы. Общий вид молекулы соединения **7** представлен на рисунке. Абсолютная конфигурация этого амина определена на основе аномального рассеяния рентгеновского излучения. Хиральные центры борнильного фрагмента соединения **7**, а значит и (+)-**1**, **2–6** имеют конфигурацию (1*R*, 2*R*, 4*S*). В соединении (–)-**1** конфигурация этого заместителя противоположная – (1*S*, 2*S*, 4*R*). Координаты атомов и температурные факторы для структуры **7** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 917550).

Строение и состав соединений **2–7** подтверждены спектральными данными и элементарным анализом. Количество, мультиплетность и интегральная интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^1H подтверждают структуры ожидаемых соединений. Спектры ЯМР ^{13}C продуктов **2–7** содержат сигналы атомов углерода терпенофенольного фрагмента и дополнительно введенных групп.

Таким образом, на основании данных РСА продукта, синтезированного по реакции Манниха из 4,13-диаза-18-краун-6, определена конфигурация хиральных центров (+)-энантиомера *o*-борнилфенола и новых производных на его основе.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Супоницкому К.Ю. (ИНЭОС РАН, Москва) за выполнение рентгеноструктурных исследований.

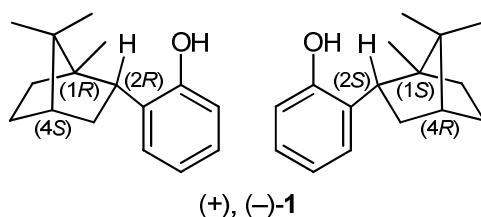


Схема 1.

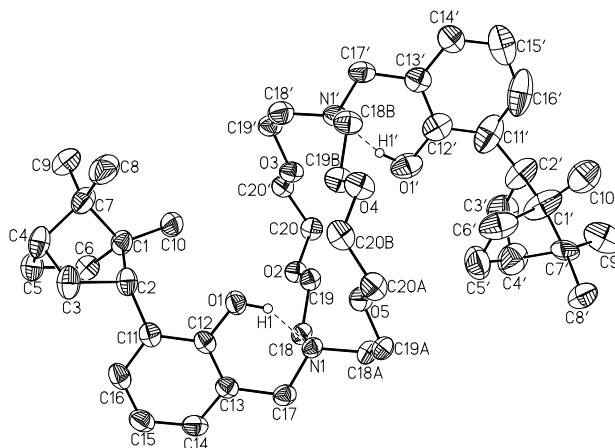


Рисунок. Молекулярная структура соединения 7, по данным РСА.

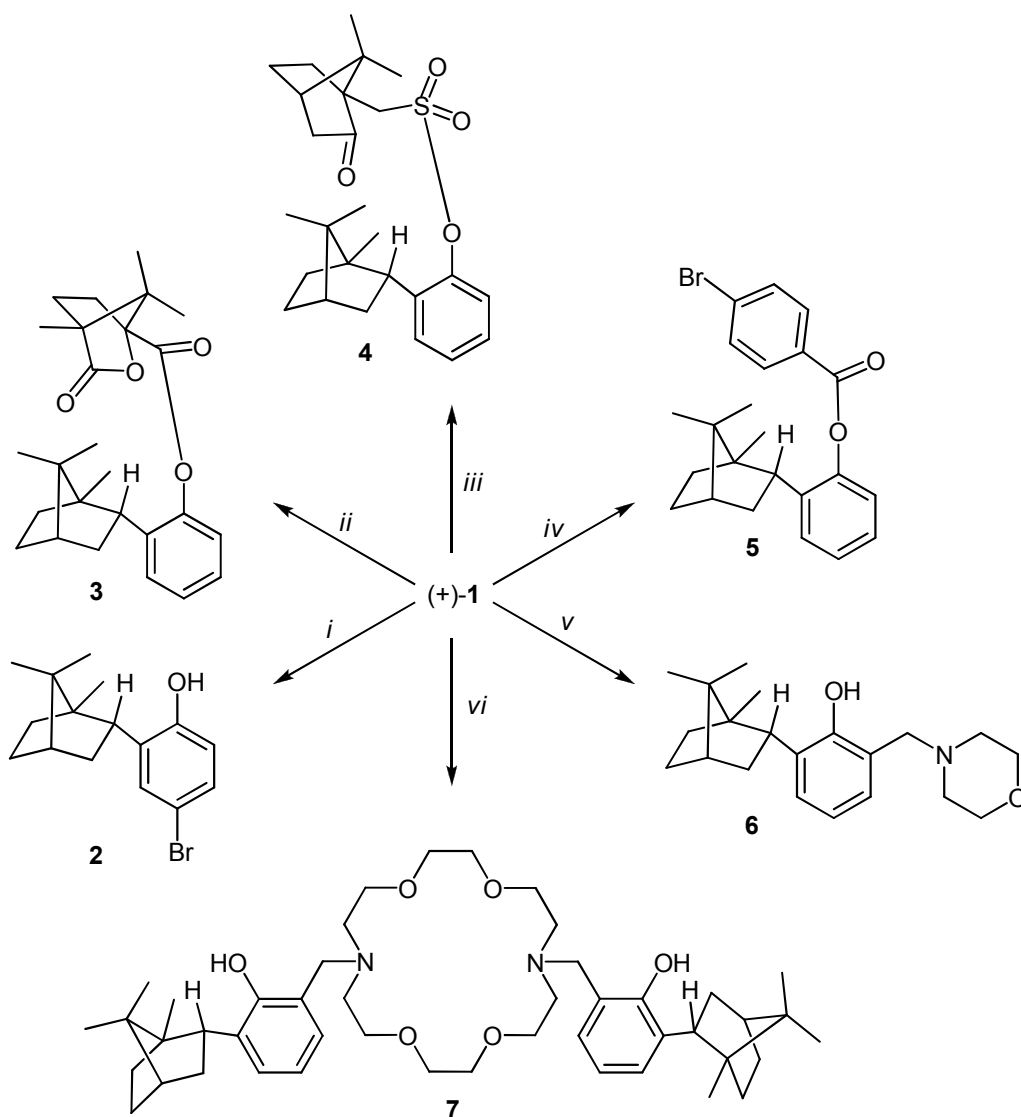


Схема 2. Условия реакций: *i.* Br₂, CCl₄; *ii.* хлорангидрид (1*S*)-камфановой кислоты, Et₃N; *iii.* (1*R*)-камфор-10-сульфонилхлорид, Et₃N; *iv.* 4-бромбензоил хлорид, Et₃N; *v.* морфолин, HCHO; *vi.* 4,13-диаза-18-краун-6, HCHO.

Литература

1. Ottaviani J.I., Momma T.Y., Heiss C., Kwik-Urbe C., Schroeter H., Keen C.L. Free Radical Biol. Med. 2011. 50. 237.
2. Saito H., Uchiyama T., Makino M., Katase T., Fujimoto Y., Hashizume D. J. Health Sci. 2007. 53. 177.
3. Burton G.W., Traber M.G., Acuff R.V., Walters D.N., Kayden H., Hughes L., Ingold K.U. Am. J. Clin. Nutr. 1998. 67. 669.
4. Buravlev E.V., Chukicheva I.Y., Suponitsky K.Y., Vikharev Y.B., Grishko V.V., Kutchin A.V. Lett. Org. Chem. 2011. 8. 301.
5. Чукичева И.Ю., Шумова О.А., Кучин А.В. ХПС. 2012. 42.
6. Chi K.-W., Wei H.-C., Kottke T., Lagow R.J. J. Org. Chem. 1996. 61. 5684.
7. Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J. Tetrahedron Lett. 1998. 39. 3501.
8. Meadows E.S., De Wall S.L., Barbour L.J., Fronczek F.R., Kim M.-S., Gokel G.W. J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 3325.
9. Ma S.-L., Wang X.-Z., Fan C.-H., Guo Q.-L., Zhu W.-X., Zhang J. J. Mol. Struct. 2007. 846. 23.
10. Ho M.-L., Chen K.-Y., Wu L.-C., Shen J.-Y., Lee G.-H., Ko M.-J., Wang C.-C., Lee J.-F., Chou P.-T. Chem. Commun. 2008. 2438.
11. Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Супоницкий К.Ю., Кучин А.В. ЖОХ. 2012. 82. 1349.

ClO₂ КАК ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ИЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ХЛОРИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ И ДИОЛОВ

Фролова Л.Л.¹, Попов А.В.², Кукольщикова Ю.А.¹, Алексеев И.Н.³, Кучин А.В.¹

¹ Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

² Лаборатория окислительных процессов

³ Лаборатория физико-химических методов исследования

Ранее мы показали, что при окислении некоторых терпеновых спиртов и вицинальных вторично-третичных диолов диоксидом хлора в пиридине без или в присутствии катализаторов (ZrOCl₂, MoCl₅, VO(acac)₂) с высокой селективностью и хорошим препаративным выходом можно получать соответствующие кетоны или α-гидроксикетоны [1, 2]. В последнем случае реакция сопровождается образованием небольшого количества кислот **4** и **6** (схема 1).

Оказалось, что при проведении реакции окисления соединений **1** и **2** в диметилформамиде (ДМФА) основными продуктами являются трифункциональные хлорсодержащие гидроксикетоны **7** и **8**, структура которых была однозначно подтверждена методом РСА (рис. 1).

При окислении 2-ехо, 3-ехо-борнандиола **9** (вицинальный вторично-вторичный диол) как в пиридине, так и ДМФА образуется практически эквимольная смесь α-гидроксикетонов – 2β-гидроксиэпикамфора (**10**) и 3β-гидроксикамфора (**11**). Различие здесь заключается в том, что при использовании пиридина реакция сопровождается образованием небольших количеств камфорохинона **12** (до 15%) и камфорного ан-

гидрида **13** (до 10%), тогда как в ДМФА селективность образования кетолов, особенно в присутствии MoCl₅ или VO(acac)₂, составляет 95–99% (схема 2).

Взаимодействие 3α,4β-пинандиола (**14**) с ClO₂ в среде пиридина приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых были выделены и идентифицированы два изомерных кетона – 3α-гидрокси-10β-пинанон-4 (**15**) и 4β-гидрокси-10β-пинанон-3 (**16**), хлорированный дикетон **17**, пинокамфорная (**18**) и пинононовая (**19**) кислоты (схема 3). При замене пиридина на диметилформамид без или в присутствии молибденсодержащих катализаторов единственным продуктом этой реакции является α-гидроксикетон (**15**), который получен впервые с выходом 63–65%, его структура подтверждена методом РСА (рис. 2). При использовании системы ClO₂–ДМФА–VO(acac)₂ основным продуктом окисления диола **14** является хлорированный дикетон **17**, который выделен хроматографией в виде масла ярко-желтого цвета. Следует отметить, что при окислении диолов диоксидом хлора в ДМФА кислоты не образуются.

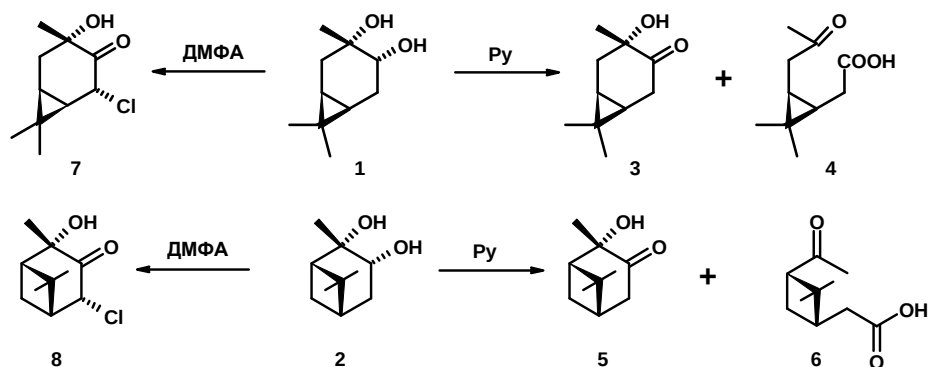
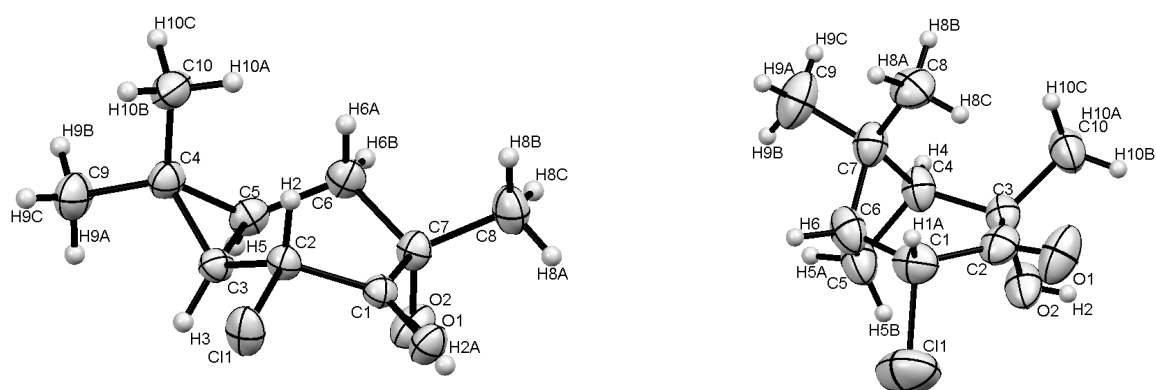


Схема 1.



А

В

Рис 1. Структура: А – 5α-хлор, 3α-гидрокси-каранона-4;
В – 4α-хлор, 2α-гидрокси-пинанона-3.

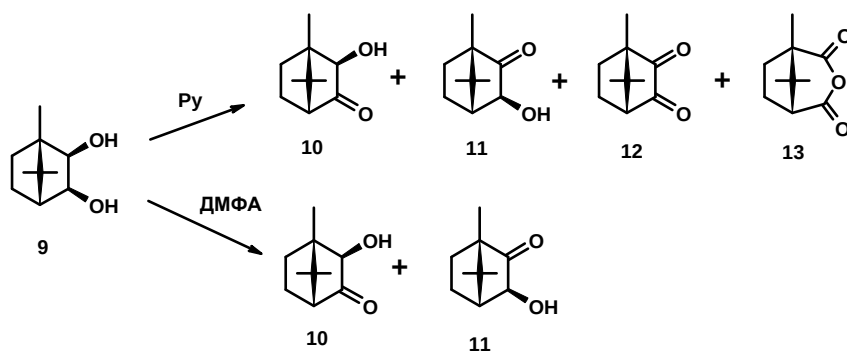


Схема 2.

Борнеол и изоборнеол вне зависимости от растворителя и катализатора образуют только камфору с селективностью до 100% (схема 4).

Изопинокамфеол (23) и неоизовербанол (24) в пиридине дают соответствующие кетоны (25, 27), а в ДМФА – α-хлоркетоны (26, 28) (схема 5). 3α-хлор-10β-пинанон-4 (28) получен впервые. При этом следует отметить, что неоизовербанол подвергается окислительному

хлорированию значительно быстрее, чем изопинокамфеол. В последнем случае реакция ускоряется в присутствии катализаторов ($ZrOCl_2$, $MoCl_5$, $VO(acac)_2$). Если изокаранол-4 (29) в пиридине образует соответствующий кетон 30, то в ДМФА реакция не идет ни без катализаторов, ни в присутствии $ZrOCl_2$, $MoCl_5$ или $VO(acac)_2$ (схема 5).

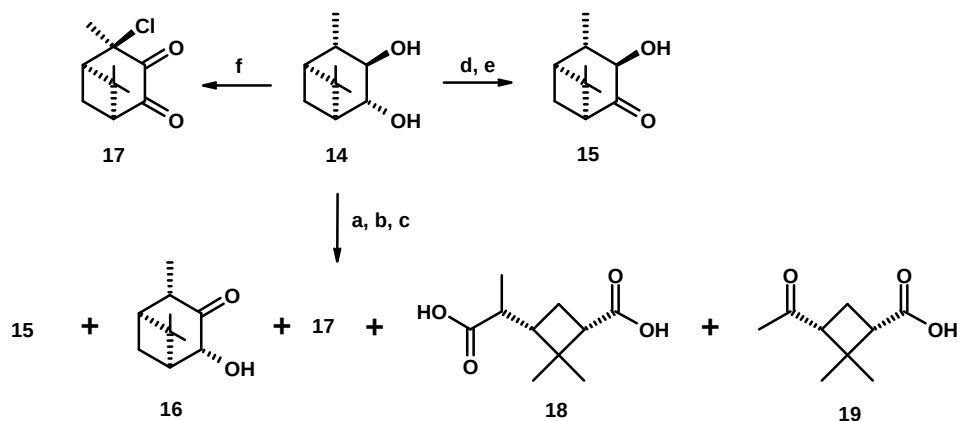


Схема 3.

a) $\text{ClO}_2 - \text{Py}$; b) $\text{ClO}_2 - \text{Py} - \text{Mo(II)}$; c) $\text{ClO}_2 - \text{Py} - \text{VO}(\text{acac})_2$;
 d) $\text{ClO}_2 - \text{ДМФА}$; e) $\text{ClO}_2 - \text{ДМФА} - \text{Mo(II)}$; f) $\text{ClO}_2 - \text{ДМФА} - \text{VO}(\text{acac})_2$.

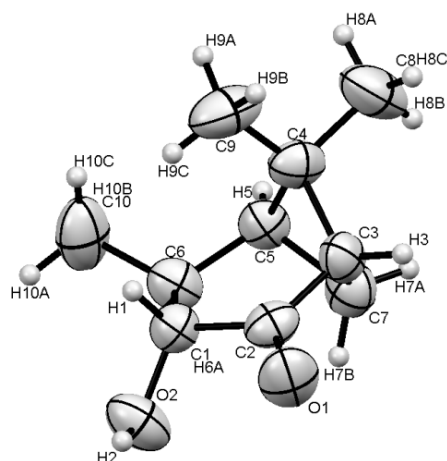


Рис 2. Структура 3α-гидрокси-10β-пинан-4-он (15), по данным РСА.

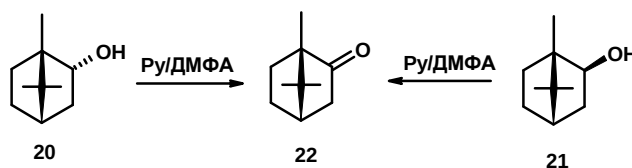


Схема 4.

Известно, что галогенированию подвергаются не сами кетоны, а соответствующие енолы или енолят-ионы [3]. Увеличение CH -кислотности карбонильного соединения достигается введением в α -положение к карбонильной группе электроотрицательных заместителей, что в свою очередь приводит к значительному повышению содержания енола. Кроме того, на степень енолизации сильно влияет природа

растворителя. Диметилформамид является биполярным апротонным растворителем и используется как реакционная среда, обладающая каталитическими свойствами, при галогенировании. Возможно, что образование хлорированных продуктов связано не с прямым взаимодействием с окислителем, а с реакциями хлорсодержащих вторичных продуктов, обра-

зующихся из ClO_2 в результате его взаимодействия с субстратами.

Стандартным методом синтеза α -хлоркетонов является хлорирование различными реагентами (Cl_2 , N-хлорсукцинимид, сульфурилхлорид, оксихлорид селена, CuCl_2 , NaClO_2 в присутствии $\text{Mn}(\text{асас})_3$ и др.) самих кетонов

[4, 5]. Использование диоксида хлора в определенных случаях позволяет получать терпеновые α -хлоркетоны в очень мягких условиях с хорошим препаративным выходом исходя из соответствующих спиртов, минуя стадию синтеза кетонов.

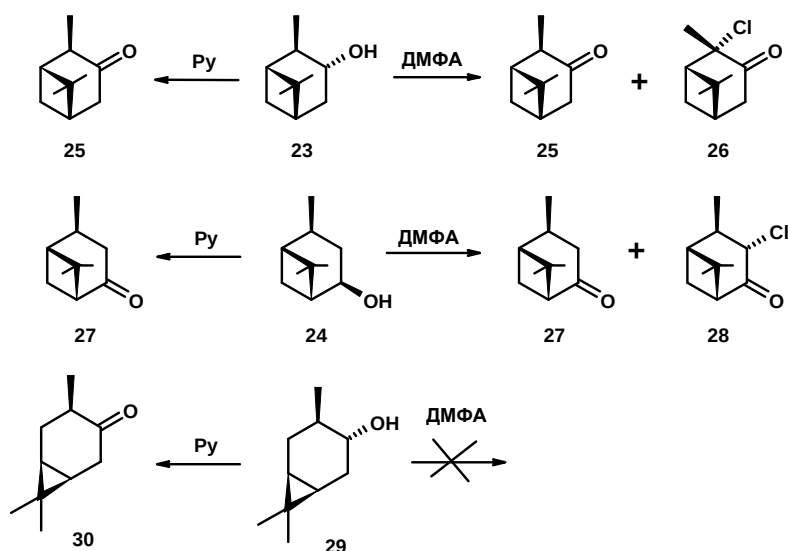


Схема 5.

Литература

1. Фролова Л.Л., Попов А.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Химия природных соединений. 2008. №6. С. 585–587.
2. Фролова Л.Л., Попов А.В., Безуглая Л.В., Алексеев И.Н., Слепухин П.А., Кучин А.В. Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 8. С. 1311–1317.
3. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Т. 2 / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. С. 431.
4. Hiegel G.A., Peyton K.B. Synthetic communication. 1985. 15(5). P. 285–392.
5. Yakabe S., Hirano M., Morimoto T. Synthetic communication. 1998. 28(1). P. 131–138.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Удоратина Е.В., Торлопов М.А.

Лаборатория химии растительных полимеров

Одним из традиционных направлений исследований лаборатории является химическая трансформация полимеров растительного происхождения с целью создания новых полифункциональных материалов. В частности, проводятся исследования по изучению процессов деструкции полисахаридного комплекса, выделенного из растительной биомассы (целлюлозо- и лигноцеллюлозного сырья), получению и исследованию физико-химических свойств биополимерных порошковых материалов (ПЦ) на их основе. Традиционно такие материалы получают путем контролируемой деструкции волокнистого сырья до фрагментов с заданной молекулярной массой химическими методами, методами механического измельчения [1], радиационного облучения [2], ферментного гидролиза [3]. Среди химических методов наибольшее распространение получил метод гидролитического воздействия на целлюлозу растворами минеральных кислот [4, 5, 6], их смесями с органическими кислотами и растворителями [7] в комбинации с температурным и механическим [8], УЗ-, кавитационными воздействиями. Кроме того, известен метод каталитической деструкции растительных полимеров кислотами Льюиса в среде органических растворителей [9], которые имеют свои преимущества перед известными методами, а получаемые продукты обладают некоторыми особенными свойствами [10].

Несмотря на значимость этих методов, они обладают рядом недостатков, связанных, прежде всего, с регенерацией кислотных агентов, повышенной нагрузкой на экосистемы, что обуславливает обязательное применение природоохранных мероприятий. И то, и другое в конечном итоге приводит к удорожанию технологии. Таким образом, востребованность ПЦ, с одной стороны, и недостатки существующих методов ее получения, с другой, являются стимулом для разработки новых методов частичного гидролиза целлюлозы.

В последнее время появились работы по трансформации полисахаридов с применением гетерополикислот (ГПК) – известных реагентов, используемых в качестве катализаторов гомо-

генных и гетерогенных реакций кислотного типа [11]. Большинство этих работ, однако, имеют целью исследование полной деструкции для получения низкомолекулярных продуктов – моно- и дисахаридов [12], их производных (метил-, этилгликозидов), а также продуктов их дальнейшей деградации (ливулиновой кислоты, фурфурола) [13]. ГПК отличаются от других кислот простотой внесения и удаления, возможностью многократного использования, относительно небольшим количеством побочных реакций. Кислотность ГПК с высокой подвижностью протона близка к силе суперкислот, они стабильны и оцениваются как экологически безопасные, экономически приемлемые катализаторы [14]. По этим причинам применение ГПК для получения ценных продуктов неполной кислотнo-каталитической деструкции целлюлозы и ее функционализации представляет существенный интерес.

Цель работы – исследование процесса деструкции и функционализации целлюлозы в воде и органических средах с помощью ГПК, а также выявление условий, влияющих на основные характеристики продуктов трансформации.

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовали предварительно деминерализованную белёную хвойную целлюлозу производства ОАО Монди СППК (г. Сыктывкар): средняя степень полимеризации ($СП_{ср}$) = 910 (по значению характеристической вязкости растворов целлюлозы в кадоксене [15]), индекс кристалличности ($I_{кр}$) = 0,79 (метод Сегала [16]), содержание лигнинной компоненты – 0,6% (сернокислотный метод определения [15]). В качестве реагентов применяли наиболее известные ГПК структуры Кеггина: фосформолибденовую ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$), кремнемолибденовую ($H_4SiMo_{12}O_{42} \cdot 8H_2O$) и фосфорвольфрамовую ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$) кислоты («Вектон»). Реакцию деструкции целлюлозы проводили в водной среде, в среде уксусной кислоты и органических растворителей, а именно – в этаноле, диоксане и гексане, очищенных перегонкой.

Рабочие растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-600 «Shimadzu». ИК спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige 21 «Shimadzu» в таблетках с KBr. Седиментационный анализ целлюлозных суспензий проводили на фотоседиментографе Analysette 20 «Fritsch». В качестве дисперсионной среды применяли гексан ($\rho=0,655 \text{ г/см}^3$). Для анализа отбирали фракцию ПЦ менее 0,2 мкм (ситовой анализ), составляющий 90% от общей массы продукта, со $\text{СП}_{\text{ср.}}$ не выше 200. Определение ацетатных групп проводили омылением сложноэфирных групп и последующим обратным титрованием минеральной кислотой избытка щелочи [15].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 схематично показана реакция деградации макромолекулы целлюлозы, приводящая в зависимости от условий процесса к образованию фрагментов, содержащих разное количество ангидроглюкозных звеньев (АГЗ) целлюлозы.

При проведении реакции деградации волокнистой целлюлозы в водной среде (100°C , 2 ч) в присутствии ГПК 0,01 до 0,15 М на 1 М АГЗ целлюлозы наблюдается постепенный распад ее волокон и снижение $\text{СП}_{\text{ср}}$ в 2-5 раза от исходного значения $\text{СП}_{\text{ср}}$ (табл. 1).

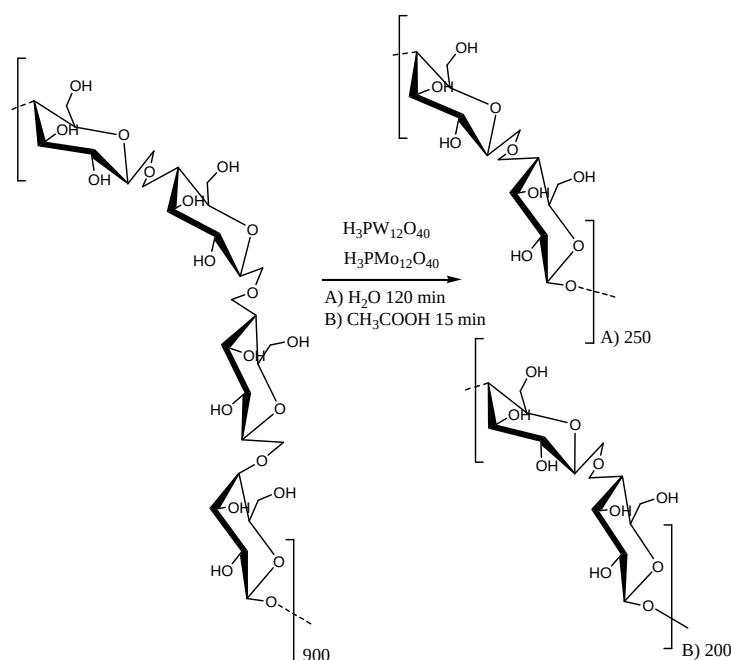


Рис. 1. Схема частичной деградации целлюлозы под воздействием ГПК.

Таблица 1

Условия и результаты деградации целлюлозы в воде, катализируемой ГПК

№ образца	ГПК	АГЗ : ГПК, мольное соотношение	$\text{СП}_{\text{ср}}$	$I_{\text{кр}}$ (РФА)
Исх. целлюлоза	—	—	910	0,79
1	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,15	200	0,89
2	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,10	200	0,87
3	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,05	260	не определяли
4	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,01	480	не определяли
5	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,01	340	не определяли
6	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$	1:0,01	400	не определяли

Наиболее активной кислотой в этих условиях является $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, причем для достижения предельного значения $\text{СП}_{\text{ср}}$ мольное соотношение АГЗ:ГПК должно составлять 0,05 М и более (№1–3). При использовании меньшего количества ГПК (№4–6) получены препараты со $\text{СП}_{\text{ср}}$ 340 и выше. Эти образцы сохраняют волокнистую структуру. Следует упомянуть, что обычные методы деструкции целлюлозы в водных растворах минеральных кислот предполагают использование существенного избытка реагента (3–5 М на 1 М АГЗ целлюлозы) [6].

В системе уксусная кислота-ГПК деструкция волокнистой целлюлозы протекает с большой скоростью (за 15 мин) и требует на порядок меньше добавок катализатора (0,001 до 0,01 М на 1 М целлюлозы), чем в водной среде (табл. 2).

Уксусная кислота, являясь кислотой средней силы, способна катализировать разрыв гликозидной связи. Например, после выдерживания волокнистой целлюлозы в кипящей уксусной кислоте в течение 120 мин ее $\text{СП}_{\text{ср}}$ падает до 540 (№13). Использование больших концентраций ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) приводит к нежелательным процессам глубокой деструкции и обугливанию полисахарида в течение нескольких минут реакции (№7^а). Продукты, полученные при кипячении волокнистой целлюлозы в уксусной кислоте в присутствии 0,001–0,03 М $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ характеризуются $\text{СП}_{\text{ср}}=200$ (№8–11). При содержании 0,003 М $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$ в растворе наблюдается небольшое падение $\text{СП}_{\text{ср}}$ целлюлозы, до 760 (№12).

В результате выше указанных воздействий ГПК на целлюлозные волокна в водной и уксуснокислой средах происходят изменения их

исходных характеристик, поэтому особый интерес представляет изучение физико-химических свойств и надмолекулярной структуры продуктов деструкции полимера.

Методом рентгенодифрактометрии проведена оценка изменений, происходящих в надмолекулярной структуре целлюлозы, определяемая по соотношению кристаллических и аморфных участков исходных и гидролизированных целлюлозных образцов ($I_{\text{кр}}$). На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы продуктов деструкции – ПЦ, полученных в результате каталитической деструкции фосфорвольфрамовой кислотой в водной и уксуснокислой средах соответственно.

Основные рефлексy на дифрактограммах при углах дифракции 2θ в областях 15, 22 и 35 град. указывают, что данные продукты имеют структурную модификацию целлюлозы 1. Отдельно в группах (водная и уксуснокислая среды) интенсивность рефлексов упорядоченной части (область 22 град.) увеличивается при использовании большего количества катализатора в системах при деструкции, что подтверждается и возрастающими значениями $I_{\text{кр}}$, составляющими в среднем 0,8–0,9 для уксуснокислой и водной сред соответственно. Чуть меньшее значение $I_{\text{кр}}$ для образцов, полученных в уксуснокислой среде, позволяет сделать вывод о большей их аморфизации в процессе деструкции, т.е. о снижении упорядоченности структуры (разрыхлении) образцов, полученных при такой обработке. В целом, частичная деструкция под воздействием ГПК в обсуждаемых условиях осуществляется только в малоупорядоченных участках структуры целлюлозы.

Таблица 2

Условия и результаты деструкции целлюлозы в уксусной кислоте, катализируемой ГПК

№ образца	ГПК	АГЗ : ГПК, мольное соотношение	$\text{СП}_{\text{ср}}$	$I_{\text{кр}}$ (РФА)
7 ^а	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,10	не определяли	не определяли
8	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,01	200	0,88
9	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,03	200	0,84
10	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,001	200	0,85
11	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1:0,003	200	не определяли
12	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$	1:0,003	760	не определяли
13 ^б	без катализатора	-	540	не определяли

Примечание:

^а Реакция остановлена после 5 мин.;

^б Кипячение в течение 120 мин.

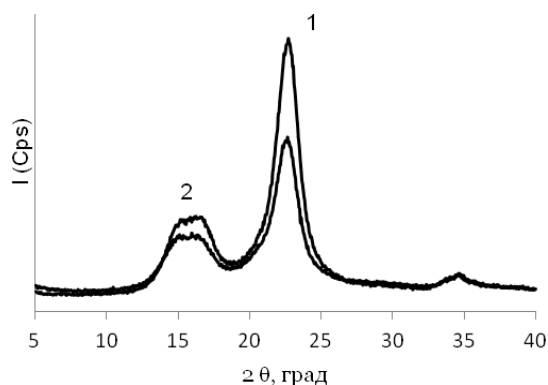


Рис. 2. Дифрактограммы ПЦ, полученных при деструкции в водной среде в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0,15 М (I кр. 0,89); 2 – 0,10 М (I кр. 0,87).

На основании данных седиментационного анализа установлено, что образцы ПЦ, полученные в результате деструкции под воздействием ГПК, характеризуются более узким распределением частиц по размерам в интервале 20–120 мкм по сравнению с продуктом деструкции минеральными кислотами, что свидетельствует об их большей однородности. Значения среднего медианного размера частиц преобладающей фракции составляют ~60 и 100 мкм соответственно.

Проведено исследование деструкции целлюлозы в других органических средах под воздействием $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ различной концентрации (табл. 3). Выбор органических растворителей в качестве реакционной среды обусловлен их способностью растворять ГПК.

Как уже упоминалось выше, в малополярной уксусной кислоте деструкция волокнистой целлюлозы протекает с большой скоростью (за 15 мин) при малых количествах (0,01 М) катализатора до предельного значения 200 (табл. 3, № 20). Для достижения предельного значения $\text{СП}_{\text{ср}}$ в водной среде требуется в 100 раз большее количество кислотного катализатора и в четыре раза дольше продолжительности реакции (табл. 3, № 19). Столько же необходимо в случае проведения реакции в 1,4-диоксане, являющемся малополярным апротонным растворителем (табл. 3, № 16). В среде этанола (протонного растворителя) в приведенных условиях под действием 0,10 М $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ деструкция целлюлозы происходит незначитель-

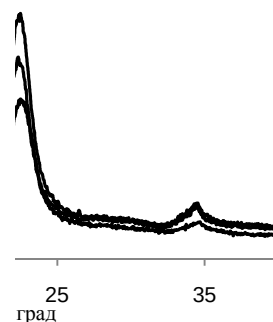


Рис. 3. Дифрактограммы ПЦ, полученных при деструкции в уксуснокислой среде в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0,01 М* (I кр. 0,84); 2 – 0,003 М (I кр. 0,85); 3 – 0,001 М (I кр. 0,84). * – после обработки 0,5 М NaOH.

но, также как и в неполярном растворителе – гексане (табл. 3, № 18 и 17 соответственно), значение $\text{СП}_{\text{ср}}$ составляет 400–500. Индексы кристалличности полученных продуктов находятся в пределах 0,81–0,89.

Кроме того, было установлено, что водные растворы ГПК, в частности $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, при первоначальном содержании в реакционной среде 0,13 М на 1 М АГЗ целлюлозы сохраняют деструктирующую способность в течение трех раз использования раствора с получением целевых продуктов со СП 200–270.

В результате изучения воздействия ГПК на макромолекулу целлюлозы в уксусной кислоте было обнаружено, что наряду с деструкцией целлюлозы, сопровождающейся снижением молекулярной массы, происходит ее функционализация, т.е. этерификация с образованием уксуснокислых эфиров. Этот факт подтверждается наличием в ИК-спектрах полученных в среде уксусной кислоты образцов ПЦ (рис. 4, кривые 3, 4) полосы поглощения в области 1730 см^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям сложноэфирной связи в ацетатных группах и видимыми изменениями в контуре спектра в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, отнесенной к колебаниям C–O и C–H связей в пиранозном кольце (рис. 4).

Результаты количественного анализа на содержание ацетатных групп представлены в табл. 4.

Таблица 3

Сравнение результатов деструкции целлюлозы $H_3PW_{12}O_{40}$ в различных средах

№ образца	Реакционная среда	АГЗ : ГПК, мольное соотношение	Продолжительность реакции, мин	СП _{ср.}	I _{кр.}
14	Исх. целлюлоза	-	-	910	0.79
15	$C_4H_8O_2$	1:0.05	120	400	-
16	$C_4H_8O_2$	1:0.13	120	250	0.86
17	C_6H_{14}	1:0.10	120	400	-
18	C_2H_5OH	1:0.10	120	500	0.81
19	H_2O	1:0.10	120	200	0.87
20	CH_3COOH	1:0.01	15	200	0.84

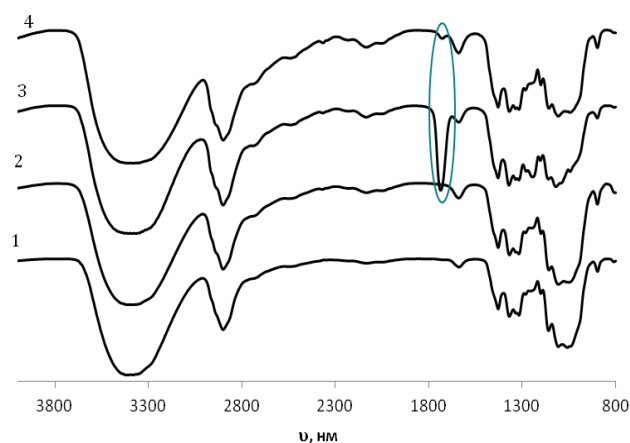


Рис. 4. ИК-спектры целлюлозы до (1) и после деструкции в присутствии $H_3PW_{12}O_{40}$ H_2O – 0,1 М ГПК(2); CH_3COOH – 0,001 М ГПК(3); CH_3COOH – 0,01 М ГПК – 0,5 М NaOH (4).

Таблица 4

Содержание ацетатных групп в целлюлозе после частичной деструкции в уксусной кислоте в присутствии ГПК с последующей обработкой* и без обработки 0,5 М NaOH

№ образца	ГПК	АГЗ : ГПК, мольное соотношение	Содержание ацетатных групп, % масс.
а*	$H_3PW_{12}O_{40}$	1:0.01	0.6
б	$H_3PW_{12}O_{40}$	1:0.01	9.1
в	$H_3PW_{12}O_{40}$	1:0.003	7.5
г	$H_3PW_{12}O_{40}$	1:0.001	6.0
д	$H_3PMo_{12}O_{40}$	1:0.003	8.4
е	$H_4SiMo_{12}O_{42}$	1:0.003	0.0
ж	без катализатора	0.0	0.0

Анализ приведенных данных свидетельствует, что в результате обработки волокнистой целлюлозы в уксусной кислоте в отсутствие ГПК получен продукт, не содержащий присоединенных остатков уксусной кислоты (табл. 4, ж). Этерификация целлюлозы не наблюдается и при воздействии $H_4SiMo_{12}O_{42}$ (табл. 4, е), что коррелирует с приведенными выше (см. табл.

2) данными о низкой каталитической способности этой кислоты в рассматриваемых условиях. При введении в реакцию смесь от 0,001 до 0,10 М $H_3PW_{12}O_{40}$ получены продукты деструкции, содержащие 6,0–9,1% масс. связанной уксусной кислоты. Кратковременная обработка ПЦ, содержащих ацетатные группы, водными растворами NaOH позволяет произвести гид-

ролиз сложноэфирных связей и уменьшить содержание ацетатных групп в целлюлозном материале (табл. 4, а*), что подтверждено снижением полосы поглощения в области 1730 см^{-1} на ИК-спектре образца (рис. 4, кривая 4).

Вероятнее всего, разрыв гликозидной связи при деструкции целлюлозной макромолекулы в уксусной кислоте в присутствии катализатора сопровождается этерификацией появляющегося полуацетального гидроксила (рис. 5).

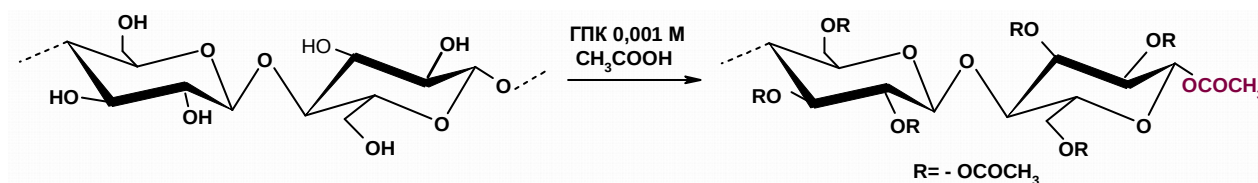


Рис. 5. Схема этерификации макромолекулы целлюлозы при деструкции в уксусной кислоте при воздействии ГПК.

Выводы

1. Показана эффективность каталитической деструкции целлюлозы в среде уксусной кислоты в присутствии каталитических количеств ГПК, заключающаяся в снижении концентрации катализатора на один порядок и более (0,001–0,01 М на 1 М АГЗ) и уменьшении продолжительности процесса (до 15 мин) по сравнению с деструкцией в других средах.
2. По каталитической активности в реакции частичной деструкции целлюлозы использованные ГПК образуют следующий ряд, начиная с наиболее активной кислоты: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \approx \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \gg \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$.
3. Установлено, что под действием ГПК на целлюлозную макромолекулу в уксуснокислой среде происходит ее функционализация, в частности получение уксуснокислых эфиров целлюлозы, что в комбинации со снижением молекулярной массы дает новый перспективный метод комплексной трансформации этого полимера.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН: Кривошапкину П.В. – за проведение седиментационного анализа суспензий целлюлозы; Назаровой Л.Ю. – за проведение рентгенофазового анализа образцов; Кривошапкиной Е.Ф. – за регистрацию ИК-Фурье спектров образцов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2012–2014 (№ гос. регистр. 01201255402), а также при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект №12-Т-3-1026).

Литература

1. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 11–16.
2. Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. Combined effect of heat and radiation on degradation of cellulose // High energy chemistry. 2012. Vol. 46. № 4. P. 292–293.
3. Itavaara M., Siika-aho M., Viikari L. Enzymatic Degradation of Cellulose-Based Materials // Journal of environmental polymer degradation. 1999. Vol. 7. № 2. P. 67–73.
4. Удоратина Е.В., Демин В.А. Получение лигноцеллюлозного порошкового материала из вторичного сырья // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 1. С. 119–122.
5. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 31–40.
6. Кучин А.В., Демин В.А., Куковицкий Б.Ф., Сазонов М.В. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент РФ 2119986. Оpubл. 1998.
7. Удоратина Е.В., Демин В.А. Деструкция лиственной сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 8. С. 1357–1360.
8. Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., Sheltami R.M. Effects of hydrolysis conditions on the

- morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers // *Cellulose*. 2012. Vol. 19. № 3. P. 855–866.
9. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В. Способ получения титансодержащих порошковых целлюлоз. Заявка на патент РФ № 2012116172. Дата приоритета 20.04.12.
10. Фролова С.В., Демин В.А. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 1. С. 152–156.
11. Cavani F. Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties // *Catalysis Today*. 1998. Vol. 41. Iss. 1–3. P. 73–86.
12. Tian J., Wang J., Zhao S., Jiang C., Zhang X., Wang X. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ // *Cellulose*. 2010. № 17. P. 587–594.
13. Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y. Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids // *Catalysis Today*. 2011. Vol. 164. № 1. P. 461–466.
14. Кожевников И.В., Матвеев К.И. Гетерополикислоты в катализе // *Успехи химии*. 1982. Т. LI. Вып. 11. С. 1875–1896.
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонovich А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для ВУЗов. М.: Экология. 1991. 320 с.
16. Cao Y., Tan H. Study on crystal structures of enzyme-hydrolyzed cellulosic materials by X-ray diffraction // *Enzyme Microb. Tech.* 2005. 36(2–3). P. 314–317.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2 ИЗ ПРОДУКТОВ КАРБОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНА

Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

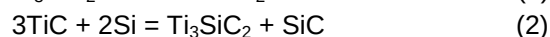
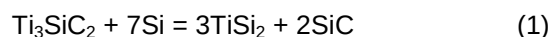
Лаборатория керамического материаловедения

Композиционные материалы на основе Ti_3SiC_2 сочетают в себе хорошую тепло- и электропроводность, устойчивость к коррозии, высокую прочность и, таким образом, перспективны для применения в условиях ударных механических и термических воздействий. Инновационным подходом к решению проблемы промышленного получения подобных материалов является использование недорогого оксидного сырья, в частности, лейкоксенового концентрата (ЛК). Ранее, в работах по изучению вакуумного карботермического восстановления ЛК, нами была показана возможность его использования для получения материалов на основе Ti_3SiC_2 и TiC , с небольшим количеством Fe-, Al-, Zr-содержащих примесей [1]. Продукты карботермической переработки ЛК представляют собой слабо спеченные агрегаты, которые легко могут быть дезинтегрированы до порошкообразного состояния. Как известно, производство керамических материалов из тугоплавких карбидных соединений требует введение специальных спекающих добавок либо применение методов горячего прессования.

В настоящей работе плотный керамический композит был получен путём одноосевого горячего прессования продуктов карботермической переработки ЛК с добавлением 5 масс.% кремния в качестве реакционной спекающей добавки. Операция горячего прессования проводилась в вакууме под нагрузкой 6.7 МПа с изотермической выдержкой 1 час при температуре 1640°C.

На рис. 1 представлена динамика изменения размеров образца в ходе эксперимента. Установлено, что уплотнение материала начинается при температуре 1100°C и продолжается вплоть до достижения температуры изотермической выдержки.

Взаимодействие кремния с основными компонентами исходной композиции описывается реакциями (1) и (2):



Из результатов рентгенофазового анализа (рис. 2) следует, что основными компонентами полученного материала являются TiC и Ti_3SiC_2 , доля которых составляет около 60 и 30 об.% соответственно. Кроме того, в материале обнаруживается присутствие SiC в количестве 10 об.%. Электронно-микроскопические снимки поверхности излома и аншлифа образца, представленные на рис. 3 а,б, демонстрируют равномерное распределение основных фаз. Примеси железа в процессе горячего прессования концентрируются в расплаве $\text{TiSi}_{2-x}\text{Fe}_x$, который заполняет пространство между частицами основных фаз, способствуя тем самым уплотнению материала. Примеси алюминия проявляются в материале в виде включений Al_2O_3 , локализованных в отдельных зернах SiC (рис. 3 в). Остаточная пористость материала не превышает 0,2%, плотность равна 4,7 г/см³. Прочность материала на изгиб составляет 400–600 МПа, трещиностойкость (K_{IC}) достигает $5,6 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Таким образом, по прочностным характеристикам материал сопоставим с керамическими композитами на основе Ti_3SiC_2 , полученными с использованием химически чистых реагентов.

Результаты проведенного исследования доказывают возможность использования продуктов карботермической переработки лейкоксена для производства беспористых композиционных материалов с керамической матрицей на основе Ti_3SiC_2 . Несмотря на наличие нежелательных примесей, такие композиты имеют достаточно высокие прочностные характеристики, позволяющие рекомендовать их для применения в качестве материалов конструкционного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00529-а).

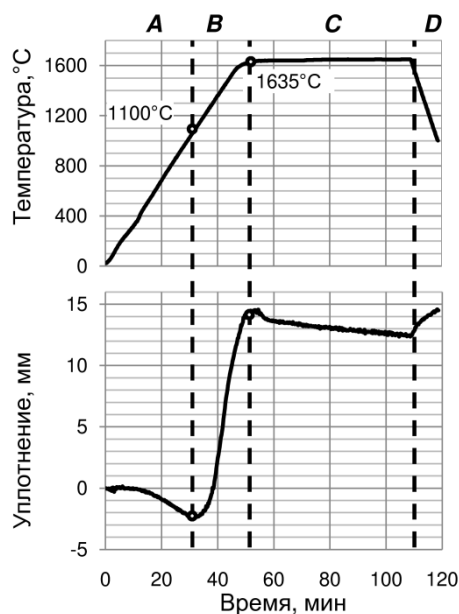


Рис. 1. Динамика уплотнения материала в ходе горячего прессования:
 А – термическое расширение оснастки;
 В – уплотнение образца;
 С – остаточное удлинение в результате прогрева удаленных элементов системы нагружения;
 D – сжатие оснастки при остывании.

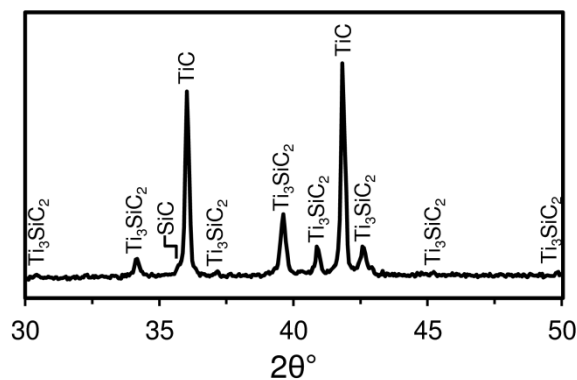


Рис. 2. Рентгенограмма материала, полученного путем горячего прессования продуктов карбо-термической переработки ЛК с добавлением 5 масс.% кремния.

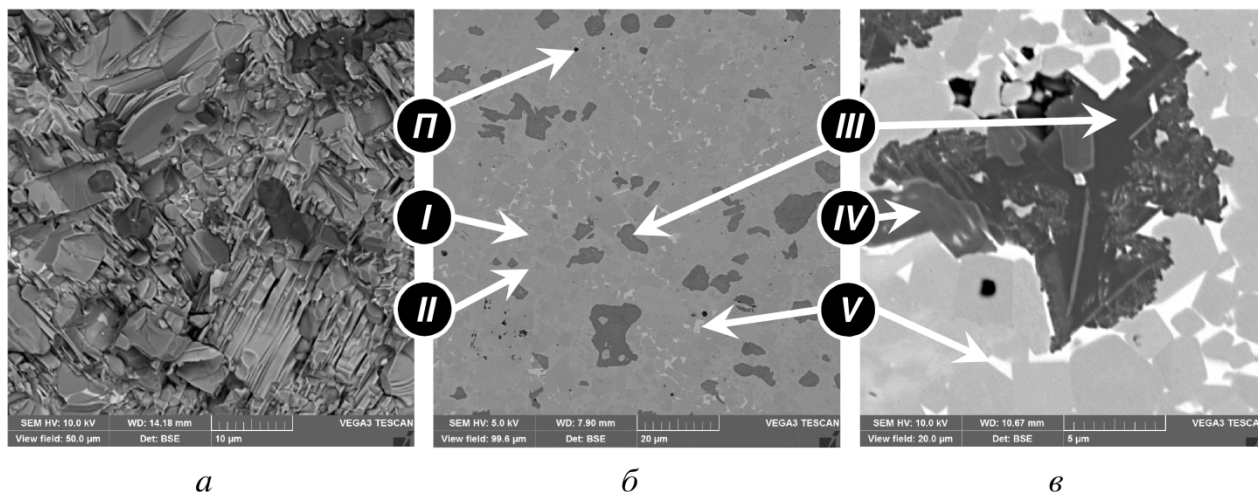


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности излома (а) и шлифа (б, в) образца.
 I – Ti_3SiC_2 , II – TiC, III – SiC, IV – Al_2O_3 , V – $\text{TiSi}_{2-x}\text{Fe}_x$, П – поры.

Литература

1. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Грасс В.Э. Высокотемпературная восстано-

вительная переработка оксидного минерального сырья (маложелезистые бокситы и лейкоксен). Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 216 с.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ТИТАНАТЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пийр И.В.¹, Королева М.С.¹, Королев Д.А.²

¹Лаборатория керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Титанаты редкоземельных элементов со структурой типа пироклора $A_2B_2O_6$ (рис. 1) привлекают внимание как ионные проводники в области высоких температур благодаря возможности образования вакансий в кислородной подрешетке путем гетеровалентного замещения металлов в катионной подрешетке A_2O [1–5]. В ряде случаев наблюдается антиструктурное разупорядочение, и допирующий атом попадает в позиции титана. Заметно более выраженное распределение атомов допирующего металла по обеим катионным кристаллографическим позициям пироклора в соединениях с этой структурой на основе висмута: ниобатах, титанатах, станнатах и ряда других металлов [3,4]. Доказанная возможность распределения малого по размеру катиона допирующего металла в А-позициях висмута влияет на количество вакансий в подрешетке висмута, подвижного кислорода, а также на устойчивость самой структуры. Так, ниобат висмута кристаллизуется только в виде низко- и высокотемпературной орторомбических модификаций. В случае добавления атомов переходного металла, и в частном случае – железа, образуются устойчивые, термодинамически стабильные соединения со структурой типа пироклора [5]. Для железосодержащих пироклоров на основе ниобатов висмута методом дифракции нейтронов показано, что распределение катионов железа в позициях висмута составляет 5–15% от общего содержания железа. Можно ожидать, что, по аналогии с упомянутыми ранее железосодержащими ниобатами висмута, присутствие заметных количеств малого по размеру по сравнению с висмутом катиона, например 3d металла, приводит к стабилизации соединений со структурой типа пироклора на основе титаната висмута и, тем самым, позволяет получать подобные, в том числе и железосодержащие, пироклоры при температурах 1000–1150° [5], существенно более низких, чем температуры получения пироклоров с редкими землями $Ln_2Ti_2O_7$ [6,7]. Для стехиометрического пироклора $Bi_2Ti_2O_7$, полученного методом

соосаждения Гектором и его сотрудниками, определено, что эта структура реализуется только в узком интервале температур 540–560°С [8]. Позднее, в 2011 г., группой Нино была уточнена фазовая диаграмма $Bi_2Ti_2O_7$, предложенная ранее [9], подтверждена термодинамическая нестабильность титаната висмута – пироклора, и показано методом ДСК, что $Bi_2Ti_2O_7$ и висмутдефицитное соединение $Bi_{1,34}Ti_2O_7$ со структурой пироклора разлагаются при $t > 650^\circ\text{C}$ с образованием $Bi_4Ti_3O_{12}$ и $Bi_2Ti_4O_7$ [10].

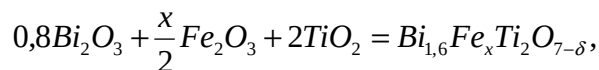
Для пироклоров на основе титаната висмута, так же как в случае ниобатов, можно ожидать распределения определенной доли В типа катионов в подрешетке висмута. Максимально возможная доля распределенных в А-позициях катионов В типа, очевидно, зависит от природы этого катиона, так же как и его общая доля в пироклоре. В настоящей работе представлены результаты синтеза железосодержащих пироклоров на основе титаната висмута, изучения их кристаллической структуры, исследование состояния атомов железа методами методом Фарадея, а также, электрических свойств этих соединений.

Материалы и методы

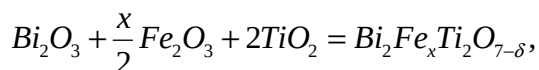
Поликристаллические образцы железосодержащего титаната висмута с заданным составом были приготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе с использованием оксидов Bi_2O_3 (99,99%), Fe_2O_3 (99,9%), и TiO_2 (99,999%). Перед нагреванием исходные оксиды смешивали путем перетирания в агатовой ступке в течение 30 мин, запрессовывали в таблетки и помещали в корундовый тигель. После предварительного прокаливании при 600°С (ниже 825°С – температуры плавления Bi_2O_3 и в температурном интервале фазового перехода оксида) в течение 6 ч, затем проводили несколько нагреваний (с промежуточным перетиранием образцов и их повторным таблетированием) при 900°С (10 ч), 1050°С (10 ч), 1100°С (10 ч). Образцы охлаждали в печи до

комнатной температуры. Улетучивание Bi_2O_3 не было обнаружено ни термогравиметрическим, ни элементным анализом образцов.

Состав, приготовленный из исходных оксидов шихты, рассчитывали в соответствии со стехиометрией твердофазных реакций:



где $x = 0,04; 0,05; 0,10; 0,12; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 1,00; 1,20$;



$x = 0,10; 0,20; 0,50; 0,80; 1,00$.

Фазовый состав и кристаллическую структуру однофазных соединений исследовали при температуре окружающей среды с помощью дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 с применением CuK_α - излучения в диапазоне 2θ $10-60^\circ$ с размером шага $0,05^\circ$ и временем экспозиции 2 с. В качестве внешнего стандарта использовали высокочистый кремний. Интенсивности отражений были получены и обработаны с помощью пакета программного обеспечения дифрактометра. Для анализа профиля дифракционной картины отдельных образцов были получены дифрактограммы в диапазоне 2θ от 10 до 80° . Для полученных однофазных образцов содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Для образцов с $x > 0,05$ измеряли пикнометрическую плотность.

Магнитные свойства ряда однофазных образцов были охарактеризованы на основании измерений их магнитной восприимчивости по методу Фарадея в интервале температур $73-400$ К. Погрешность метода не превышает 1 %.

Электрические характеристики – емкость и тангенс угла диэлектрических потерь твердых растворов – измерялись при помощи моста переменного тока, используемом для автоматического измерения параметров емкостных объектов – LCR цифровом измерителе МТ-4090 в диапазоне частот $\omega = 1-200$ кГц при $25-700^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

В работе были получены однофазные соединения для составов $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, где $0,08 \leq x \leq 0,42$. Рентгенограммы полученных соединений со структурой пироклора представлены на рис. 2. Не удалось получить однофазные составы со структурой пироклора из шихты с эквимольным содержанием висмута и титана, тогда как составы с дефицитом висмута до 20% получаются как из исходных оксидов, так и при добавлении рассчитанных количеств оксидов титана и железа к слоистым твердым растворам титаната висмута состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-0,5x}$ (где $x < 0,1$) или $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Таким образом, определена область образования железосодержащего титаната висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ со структурой пироклора при исходном мольном соотношении висмута и титана в шихте – $0,8:1$.

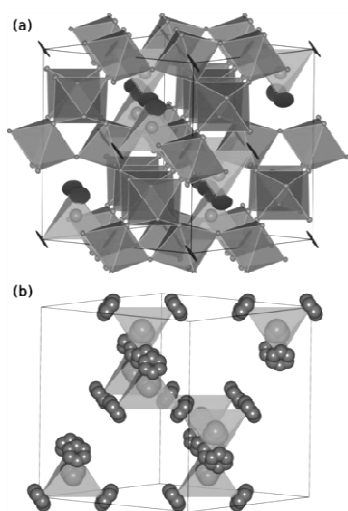


Рис. 1. (а) структура идеального пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}$, где А – Bi, В – Ti; октаэдры – BO_6 ; (б) подрешетка A_4O ; диски (а) и шестичленные кольца (б) показывают смещение атомов Bi (А) от идеальных позиций 16с в 96g [1,2].

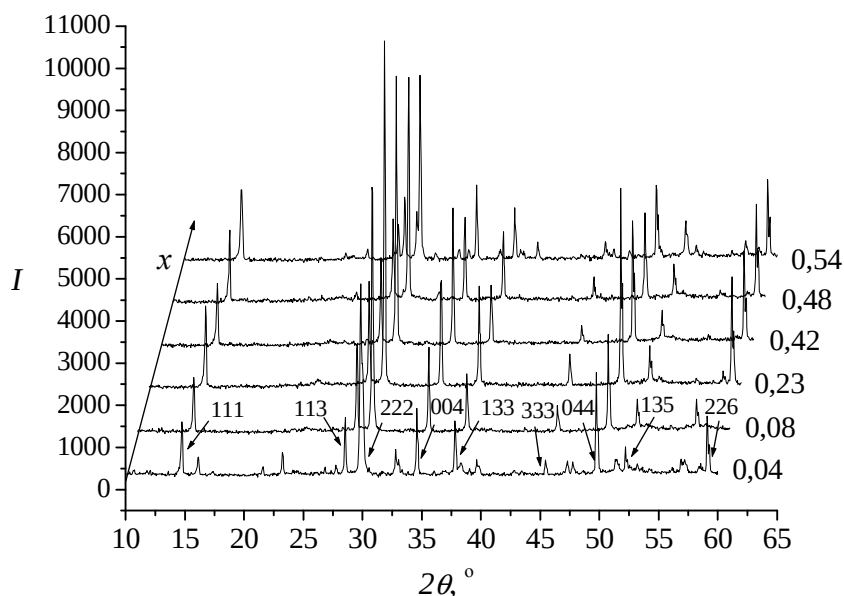


Рис. 2. Рентгенограммы твердых растворов железосодержащего титаната висмута



Структура пирохлора обеспечивает возможность распределения железа в двух катионных подрешетках А и В, а распределение вакансий в катионных позициях А и кислородных позициях – $\text{O}^{\cdot}$ из $\text{A}_2\text{O}^{\cdot}$ подрешетки, причем позиции $\text{O}^{\cdot}$ могут быть полностью или частично заняты, а в некоторых случаях полностью свободны.

Нами было проведено сравнение результатов измерения пикнометрической плотности полученных однофазных образцов со структурой пирохлора с рассчитанными значениями рентгенографической плотности соединений в предположении нескольких возможных типов распределения атомов железа по двум катионным подрешеткам пирохлора. Очевидными являются три модели распределения атома железа в решетке: все атомы железа распределяются в В (Ti)-позиции пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, все атомы железа распределяются по А(Bi)-позициям и, третий вариант, атомы железа попадают в В- и А-позиции равновероятно (рис. 3). Эти три варианта катионного распределения обуславливают разную плотность из-за различия в количестве вакансий в А- и $\text{O}^{\cdot}$ -подрешетках. При расчете плотности соединений использовалась степень окисления железа (3+). Увеличение плотности будет происходить только в случае распределения всех допирующих атомов в изначально дефектную (по заданной в эксперименте стехиометрии,

$(n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 1,6/2)$ А-подрешетку (подрешетку висмута).

Экспериментальные значения пикнометрической плотности образцов железосодержащего титаната висмута со структурой пирохлора в концентрационном диапазоне образования однофазных соединений до $x = 0,3$ совпадают со значениями плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов железа в А(Bi) - позиции. В случае большего содержания железа в пирохлоре возможно распределение части атомов железа в В-позициях. Для образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{6,37}$ выполнен полнопрофильный анализ Ритвельда на основе данных по порошковой дифракции рентгеновских лучей (рис. 4). Нами рассматривались несколько моделей структуры пирохлора: идеальная структура пирохлора с тремя вариантами распределения атомов железа по А- и В-позициям (1 – все атомы железа в А-позициях; 2 – атомы железа в А- и В-позициях распределяются в равных долях; 3 – три четверти атомов железа в А-позициях, а одна четверть – в В-позициях). Также были рассмотрены варианты, учитывающие смещения атомов висмута и подвижного кислорода – $\text{O}^{\cdot}$ со своих позиций, как в случае $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [7]. Результаты нейтронографического исследования и теоретические расчеты, представленные в работах Гектора, указывают на большую подвижность атомов в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}^{\cdot}$ и вероятность их сильных смещений из своих позиций [8].

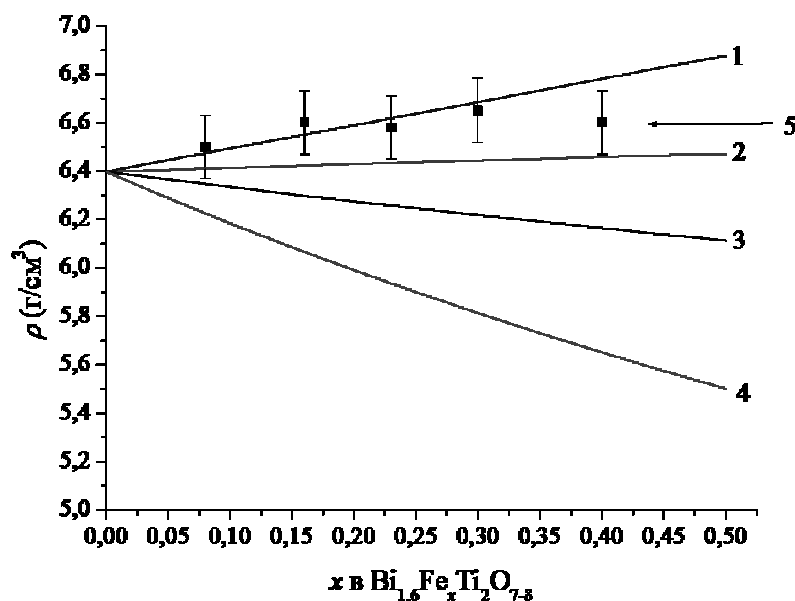


Рис. 3. Рентгенографические и пикнометрические плотности железосодержащих титанатов висмута в зависимости от содержания железа. Представлены концентрационные зависимости рентгенографических плотностей, рассчитанных для четырех моделей заселения атомами железа катионных кристаллографических позиций в структуре пирохлора: 1 – $(\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_x)\text{Ti}_2\text{O}_y$, 2 – $(\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{3x/4})(\text{Fe}_{x/4}\text{Ti}_2)\text{O}_y$, 3 – $(\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{x/2})(\text{Fe}_{x/2}\text{Ti}_2)\text{O}_y$, 4 – $\text{Bi}_{1.6}(\text{Ti}_2\text{Fe}_x)\text{O}_y$, 5 – $\rho_{\text{пикн}}$.

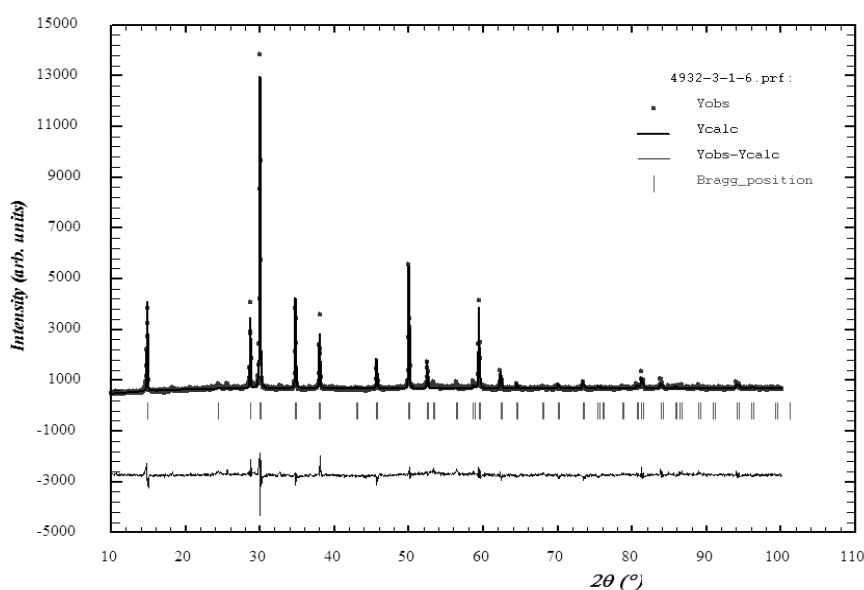


Рис. 4. Теоретический, экспериментальный и разностный профили дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_2\text{O}_{6.37}$.

В таблице представлены результаты приближения для разных вариантов фиксированного распределения катионов по катионным позициям. Использовано содержание металлов, экспериментально определенное для синтезированных образцов. Следует заметить, что факторы согласия отличаются незначительно, однако косвенно подтверждают вывод о рас-

пределении атомов железа, ранее полученный из сравнения рентгенографической и пикнометрической плотностей образца. В модели 4, по сравнению с моделью 2, рассмотрены смещения атома висмута из позиций 16с в позиции 96g, а атома O^{2-} из 8а в 32е. В качестве исходных были взяты величины смещений, предложенные для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12], а в результате

обработки получены существенно меньшие величины смещений с близкими значениями факторов согласия в сравнении с другими рассмотренными вариантами. Таким образом, в пирохлоре – железосодержащем титанате висмута – с наиболее вероятным составом $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,29}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,665}$, содержащим дефекты в А- и О'-подрешетках, атомы железа, преимущественно в А-позициях, возможные смещения атомов висмута весьма незначительны, а смещения атомов кислорода – маловероятны. Наряду с уменьшением суммарного радиуса катионов, распределенных в А-позициях (75 % Bi, 15 % Fe, 10 % вакансий, $R_{\text{sum}} = 0,93 \text{ \AA}$ по сравнению с $R = 1,13 \text{ \AA}$, $R_{\text{sum}}/R_{\text{Ti}^{4+}} = 1,52$; $R_{\text{Bi}^{3+}}/R_{\text{Ti}^{4+}} = 1,93$), это формально приводит к попаданию в «поле пирохлоров» с соотношением радиусов $R_{\text{A}}/R_{\text{B}} = 1,49\text{--}1,78$ и, реально, к повышению устойчивости структуры пирохлора в широком температурном интервале.

Результаты измерения магнитной восприимчивости трех твердых растворов свидетельствуют о том, что температурная зависимость обратной величины парамагнитной состав-

ляющей магнитной восприимчивости подчиняется в исследуемом интервале закону Кюри-Вейса с отрицательными константами Вейса (рис. 5). Величины рассчитанного магнитного момента изменяются от 5,47 до 5,73 μ_{B} для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,55}$, от 5,47 до 5,73 μ_{B} для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,38}\text{Ti}_2\text{O}_{6,97}$ и от 4,4 до 5,4 μ_{B} для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7,03}$ или в нормированной форме $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,29}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,665}$ при нагревании от 77 до 400 К. Эти величины указывают на высокоспиновое состояние железа 3+ и антиферромагнитное обменное взаимодействие между атомами, слабо выраженное для твердого раствора с меньшим содержанием железа.

Результаты исследования электрических свойств железосодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора двузондовым методом представлены на рис. 6. Проводимость зависит от частоты приложенного поля, и эта зависимость становится менее выраженной с увеличением температуры. В области температур выше 500°C температурные зависимости общей проводимости образцов подчиняются закону Аррениуса.

Таблица

Результаты полнопрофильной обработки (по Ритвельду) для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{6,665}$

Atom	Site	x	y	z	U_{11} U_{22}	U_{33}	$U_{12,23,13}$	Frac.
¹ Bi/Fe	16c	0	0	0	0,079 (6)/0,079(4)	0,079/0,079	0	0,8/0,2
¹ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	0,120(3)/0,120(5)	0,1207/0,120	0	1/0
¹ O	48f	1/8	1/8	0,430(6)	-0,881(3)	-0,881	0	1
¹ O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,10	0,10	0	0,98
² Bi/Fe	16c	0	0	0	0,267 (4)/0,018(3)	0,267/0,018	0	0,75/0,15
² Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	0,153(3)/0,092(5)	0,153/0,092	0	0,95/0,05
² O	48f	1/8	1/8	0,434(3)	0,503(1)	2,65(3)	0	1
² O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0	0,4
³ Bi/Fe	16c	0	0	0	0,267 (4)/0,018(3)	0,267/0,018	0	0,7/0,1
³ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	0,153(3)/0,092(5)	0,153/0,092	0	0,9/0,1
³ O	48f	1/8	1/8	0,434(3)	0,503(1)	2,65(3)	0	1
³ O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0	0,4
⁴ Bi/Fe	96c	0	0	0	0,267(4)/0,018(3)	0,267/0,018	0	0,75/0,15
⁴ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	0,153(3)/0,092(5)	0,153/0,092	0	0,95/0,05
⁴ O	48f	1/8	1/8	0,434(3)	0,503(1)	2,65(3)	0	1
⁴ O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0	0,4

Примечание:

Температурные смещения при параметре элементарной ячейки $\text{\AA} \times 100$, $a = 10,31228(6) \text{ \AA}$;¹R_p = 6,84%; ¹R_{wp} = 9,12%; ¹χ² = 2,09; $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1);²R_p = 6,96%; ²R_{wp} = 9,29%; ²χ² = 2,24; $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,29}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,665}$ (2);³R_p = 6,96%; ³R_{wp} = 9,29%; ³χ² = 2,24; $\text{Bi}_{1,45}\text{Fe}_{0,19}\text{Fe}_{0,19}\text{Ti}_{1,81}\text{O}_{6,365}$ (3).

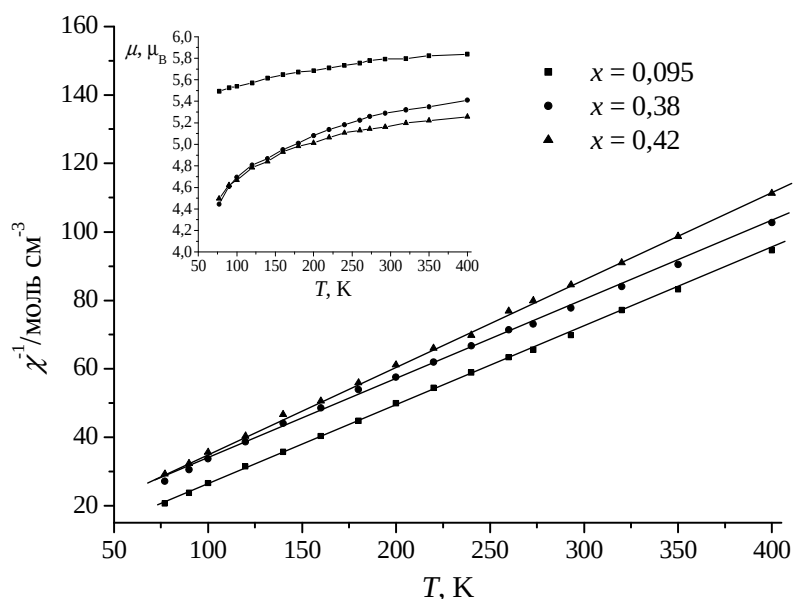


Рис. 5. Температурная зависимость обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Fe}_x\text{O}_{7,5}$; на вставке показано изменение магнитного момента образцов от температуры.

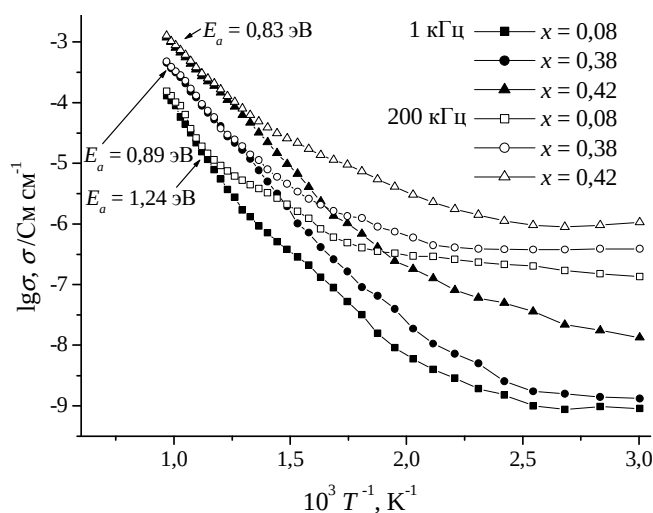


Рис. 6. Зависимость общей проводимости образцов при 1 и 200 кГц.

Более интенсивный рост проводимости в области высоких температур наряду с сильной поляризацией проявляется резким увеличением диэлектрической константы (рис. 7), что указывает на преобладание ионной (кислородной) проводимости в температурном диапазоне более 500°C .

Исследование этих соединений с помощью дифференциально-термического анализа не выявило никаких тепловых эффектов при нагревании вплоть до 1000°C . Таким образом, максимумы ϵ можно связать с локальной электронной поляризацией в A_4O^- -подрешетке,

обусловленной замещением атомами железа катионных позиций в пироклоре-титанате висмута.

Заключение

Железосодержащие титанаты висмута со структурой пироклора получены керамическим методом в концентрационном диапазоне, соответствующем замещению железом от 1 до 20% позиций висмута. По мере увеличения содержания железа до $x=0.42$ проявляются кооперативные обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, что проявляется в

уменьшении магнитного момента атомов железа в пирохлоре–титанате висмута по сравнению с чистоспиновым значением для высокоспинового состояния Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$). Зависимость общей электропроводности исследуемых образцов от температуры соответствует двум типам проводимости. Энергия активации проводимости в высокотемпературном диапазоне соответствует величине энергии активации кислородной проводимости

оксидных соединений, что, наряду с резким возрастанием диэлектрической константы, позволяет считать доминирующей ионную (кислородную) проводимость в диапазоне температур выше 500°C .

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований: программой Президиума РАН №12-П-3-1038; программой УрО РАН № 12М-23-2052.

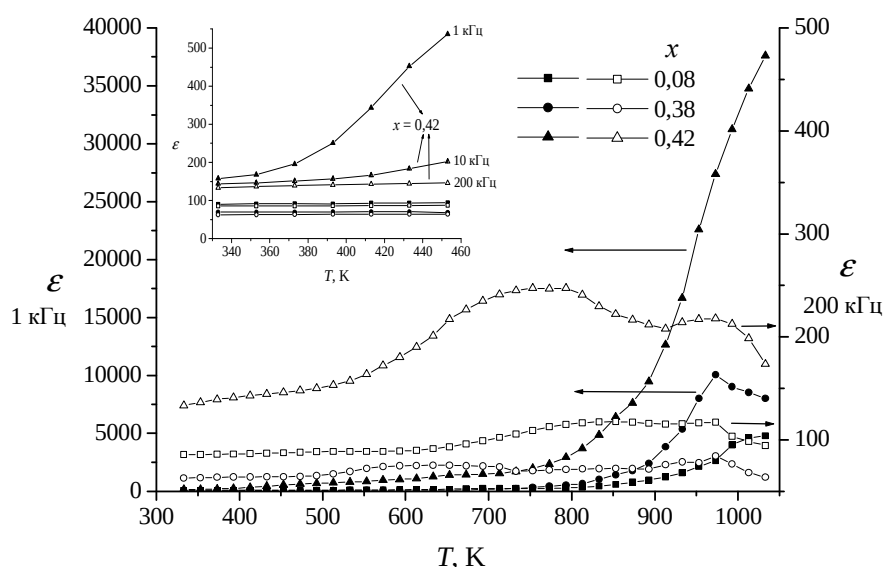


Рис. 7. Температурная зависимость диэлектрической константы $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Литература

- Vanderah T.A., Lufaso M.W., Adler A.U., Levin I., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K., // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 3467–3477.
- Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M., Levin I., Roth R.S., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. // J. Solid. State. Chem. 2006. Vol. 179. P. 3900–3910.
- Withers R.L., Welberry T.R., Larsson A.K., Liu Y., Noren L., Rundlof H., Brink F.J. Local crystal chemistry, induced strain and short range order in the cubic pyrochlore (BZN) // J. Solid State Chem. 2004. № 177. P. 231–244.
- Nguyen Hai B., Nore'n L., Liua Y., Withersa Ray L., Weib X., Margaret M. Elcombe // Journal of Solid State Chemistry. № 180. 2007. P. 2558–2565.
- Piir I.V., Grass V.E., Sekushin N.A., Ryabkov Y.I., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Chezina N.V., Vyalikh D.V. Bismuth manganese titanate: crystal structure and properties // DOI 10.1016/J.S S I. 2012.02.051.
- Lau G.C., Muegge B.D., McQueen T.M., Duncan E.L., Cava R.J. Stuffed rare earth pyrochlore solid solutions // J. Solid State Chem. 2006. № 179. P. 3126–3135.
- Hector A.L., Wiggin S.B. // J. Solid State Chem. 2004. № 177. P. 139–145.
- Shoemaker D.P., Seshdri R., Hector A.L. // Phys. Rev. B. 2010. № 81.
- Speranskaya E.I., Rez I.S., Kozlova L.V., Skorikov V.M., Slavov V.I. // Neorg. Mater. 1965. № 1. P. 232.
- Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C. // Chem. Mater. 2011. № 23. P. 4965–4974.
- Shlyakhtina A.V., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. // Inorg. Mater. 2004. № 40. P. 59–65.
- Abrantes J.C.C., Levchenko A.V., Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fragg D.P., Frade J.R. // Solid State Ionics. 2006. № 177. P. 1785–1788.

НОМИНАЦИЯ «ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ»

2-УНДЕЦИЛОКСИЭТАНОЛ-1 – КОМПОНЕНТ АГРЕГАЦИОННОГО ФЕРОМОНА ЧЕРНЫХ СОСНОВЫХ УСАЧЕЙ РОДА *MONOCHAMUS*: СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯФролова Л.Л.¹, Кукольщикова Ю.А.¹, Алексеев И.Н.²¹Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений²Лаборатория физико-химических методов исследования

Одной из интереснейших и важнейших областей современной науки о живом является исследование феромонов насекомых, которые обслуживают самые различные сферы их жизнедеятельности – половые, агрегационные, феромоны следа, тревоги, метчики территории и т.д. Химические сигналы, обеспечивающие взаимосвязь насекомых, могут быть индивидуальными соединениями, но в большинстве случаев это – сложные синергические смеси веществ, их биологическая активность может резко изменяться при смене компонентного состава. Внимание химиков и биологов к феромонам связано не только с их чисто научной значимостью, сколько с реальной возможностью их практического применения [1]. Можно выделить три основных способа использования феромонов: 1) мониторинг, с помощью которого определяют распространенность, численность, пики массового лета вредителей; 2) массовый отлов насекомых в ловушки с последующим уничтожением; 3) дезориентация – создание в воздухе концентраций полового феромона, намного превышающее естественную, и, как следствие, невозможность найти партнера для спаривания.

Преимущества феромонных препаратов для борьбы с вредителями по сравнению с инсектицидами заключаются в следующем: 1) специфичность, так как феромоны действуют на определенный вид насекомых, т.е. безвредны для нецелевой фауны; 2) природное происхождение действующих веществ и их малое количество, т.е. безвредность для окружающей среды; 3) применение феромонов экономически выгодно, так как мониторинг с их помощью позволяет точно определить регионы и уровень обработки растений инсектицидами; 4) из-за малых количеств возможен синтез веществ на лабораторных установках, что тоже уменьшает нагрузку на окружающую среду.

По данным ФБУ «Российский центр защиты леса», в 2012–2013 гг. в лесах многих регионов России развиваются и будут развиваться нега-

тивные процессы, вызванные аномальными погодными условиями 2010 г. и пожарами 2010–2011 гг., в том числе ожидается рост численности всех групп вредителей леса: крупные очаги короеда-типографа, гравера, шестизубого короеда, сосновых лубоедов, черных сосновых и пихтовых усачей (стволовые вредители), а также хвое- и листогрызущих насекомых в насаждениях Центрального, Приволжского, Уральского, Сибирского и Южного федеральных округов [2].

Усачи или дровосеки – разнообразное, широко распространенное и в практическом отношении важное семейство жесткокрылых, насчитывающее в мировой фауне более 20 тыс. видов. Черный сосновый усач (см. фото) является вредителем сосновых лесов в южной части лесной зоны, лесостепи и степной зоны европейской части России, ленточных боров Западной Сибири. Он размножается в очагах корневой губки, на гарях, на очагах хвоегрызущих насекомых, подкорного клопа, в ослабленных засухой сосняках, в местах лесозаготовок и на складах древесины, где заселяет лесоматериалы и крупные порубочные остатки [3].

Ранее было показано, что для мониторинга усачей можно использовать летучие вещества дерева-хозяина (α - и β -пинены, 3-карен, терпинолен, мирцен) и компоненты феромонной композиции жуков рода *Ips* – ипсенол, ипсдиенол, 2-метил-3-бутен-2-ол, *цис*-вербенол (рисунок) [4, 5].

Совсем недавно было установлено, что 2-ундецилоксиэтанол-1 является продуцируемым зрелыми самцами агрегационным феромоном нескольких видов усачей рода *Monochamus* [6, 7]. Авторы показали, что синтетический 2-ундецилоксиэтанол-1 в сочетании с другими компонентами, представленными на рис. 1, можно использовать не только для контроля за численностью этих насекомых вредителей, но и в условиях вспышки их массового размножения для отлова и уничтожения.

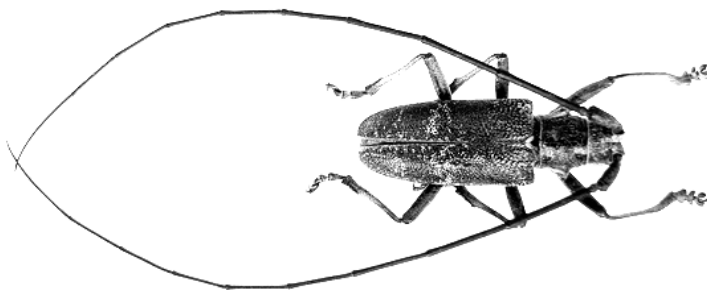


Фото. Черный сосновый усач.

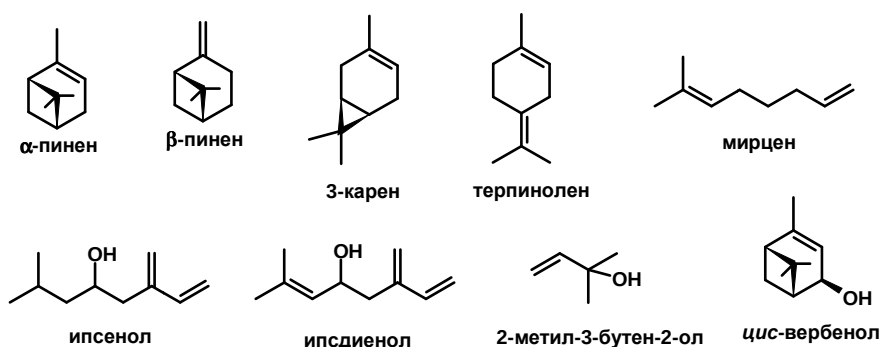
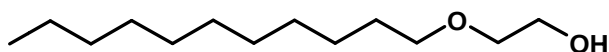


Рисунок. Вещества и компоненты, используемые для мониторинга усачей.



2-ундецилоксиэтанол-1

Результаты и обсуждение

Синтез гидроксиэфира (1) проводили двумя методами:

1. Взаимодействием ундеканол-1 (2) с этиленгликолем (3) при кипячении в толуоле в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты (pTsOH), но реакция не прошла ни за 3, ни за 10 часов (схема 1).

2. По реакции Вильямсона, которая была открыта в 1850 г. и до сих пор является наилучшим общим методом получения как симметричных, так и несимметричных простых эфиров [8]. Взаимодействие 1-бромундекана (4) с алколюлятом, полученным из этиленгликоля (3) и NaH, проводили в среде ДМФА в различных условиях. Основными продуктами реакции выступают моно- (1) и диэфир этиленгликоля (5), ундеканол-1 (6), образующийся, вероятно, в результате гидролиза исходного

бромиды. В качестве побочных минорных продуктов обнаружены ундекан (7) и производные диметилформамида – (*N,N*-диундецилформамид 8 и *N,N*-бис-(2-ундецилоксиэтил)-формамид 9) (схема 2).

Наилучшие результаты по селективности и выходу гидроксиэфира (1) были получены при проведении реакции в течение 7 ч при комнатной температуре с обработкой реакционной смеси на следующий день. В этом случае образуется менее 5% ундеканол-1, который создает определенные трудности при хроматографическом разделении продуктов реакции. В 2012 г. было наработано и передано на полевые испытания в Институт химических средств защиты растений (г. Москва) 4 грамма 2-ундецилоксиэтанола-1 чистотой 100%, по данным ГЖХ и ЯМР-спектроскопии.

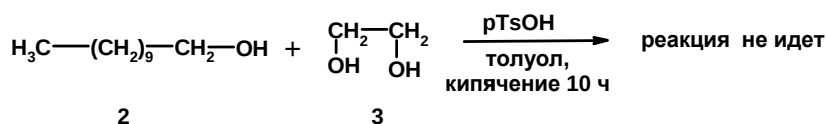


Схема 1. Взаимодействие ундеканол-1 с этиленгликолем при кипячении в толуоле в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты (pTsOH).

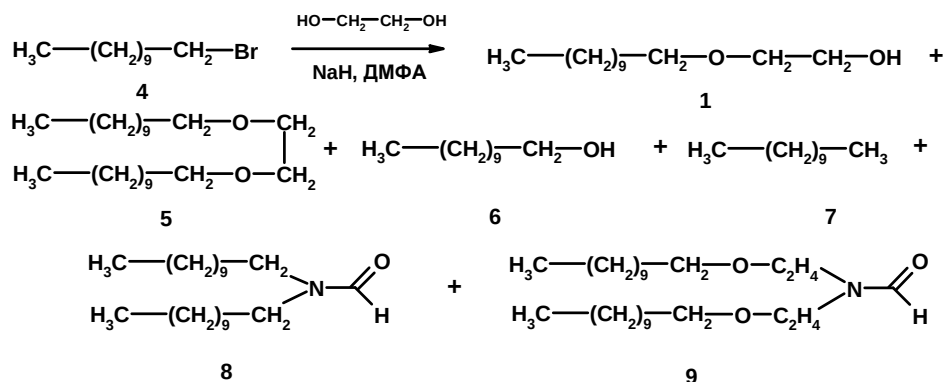


Схема 2. Схема реакции Вильямсона.

Результаты испытаний ловушек и диспенсеров с разным составом по привлечению черных усачей рода *Monochamus*

Для привлечения черного соснового усача в ловушку были составлены аттрактивные смеси из веществ дерева-хозяина с добавлением компонентов феромонов короедов рода *Ips*. Для этих смесей использовали диспенсеры с вкладышем внутри и тонкой или толстой пленкой внутреннего слоя, через который происходит испускание веществ. Для испарения 2-ундецилоксиэтанола был использован диспенсер, способный равномерно испускать вещество в течение 4 месяцев.

Испытания проводили в национальном парке «Бузулукский Бор», расположенном на территории Оренбургской и Самарской областей, с 21 июня по 22 августа 2012 г. Участки были заложены в сосновых насаждениях, пострадавших от урагана в 2010 г. На данных участках зафиксирована повышенная численность черного соснового усача: имеется большое количество старого ветровала и бурелома, отработанных черным сосновым усачом, а также свежего сухостоя и усыхающих деревьев сосны, заселенных этим вредителем. Лёт черного соснового усача на момент установки ловушек уже начался, пик лёта пришелся на конец июня. В 2012 г. в связи со вспышкой массового размножения лёта усача был очень интенсивный практически в течение всего лета. Учеты

имаго черного соснового усача и прочих видов насекомых, попавших в ловушки, в первое время проводили два раза в неделю, с середины июля – один раз в неделю. На каждом участке вывешено по 20 пластиковых ловушек. В стаканы для сбора жуков помещена инсектицидная пластина. Черный сосновый усач привлекался в феромонные ловушки в больших количествах: всего 14790 особей (табл. 1).

Были испытаны четыре варианта смесей, состоящих из α-пинена, 2-метил-3-бутен-2-ола, аналога ипсдиенола, *цис*-вербенола, ипсенола, этанола и 2-ундецилоксиэтанола в разных комбинациях. Все варианты составов показали хорошие результаты (табл. 2). Наиболее эффективными стали варианты №4 и №2, которые привлекали усачей приблизительно в 1,5-2 раза эффективнее, чем варианты №1 и №3.

Результаты исследований и изучения возможности применения веществ, привлекающих усачей рода *Monochamus*, указывают на перспективы использования смеси 2-ундецилоксиэтанола-1 с компонентами феромонов короедов рода *Ips* и с летучими веществами дерева-хозяина для мониторинга усачей и массового вылова их в ловушки. Испытания сезона 2013 г. будут проведены в других регионах России и направлены на уменьшение количества диспенсеров в ловушке с целью облегчения практического применения феромонных ловушек для мониторинга черного соснового усача.

Таблица 1

Результаты отлова соснового усача в феромонные ловушки на двух участках испытаний по датам учета

№ УПН	Количество черного соснового усача по датам учета, шт.													Всего
	22.06	25.06	28.06	02.07	05.07	09.07	13.07	19.07	25.07	01.08	08.08	15.08	22.08	
1	426	400	1405	479	415	650	366	836	563	544	496	399	480	7459
2	-	555	1439	360	424	552	383	767	564	573	594	570	550	7331
1+2	426	955	2844	839	839	1202	749	1603	1127	1117	1090	969	1030	14790

Таблица 2

Результаты испытания разных вариантов привлекающих смесей в национальном парке «Бузулукский бор»

Варианты	№ 1			№ 2			№ 3			№ 4		
Участки	№ 1	№ 2	всего	№ 1	№ 2	всего	№ 1	№ 2	всего	№ 1	№ 2	всего
Кол-во жуков, шт.	1369	1206	2576	2348	2114	4462	1413	1568	2981	2329	2443	4772
Среднее, шт./лов.			257			446			298			477

Литература

- Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Харисов Р.Я., Толстиков Г.А. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых. Уфа: Гилем, 1999. 99 с.
- Методические рекомендации по применению новых феромонов вредителей леса для ведения лесопатологического мониторинга. Утверждены приказом Федерального агентства лесного хозяйства от 04.05.2010 г. №177. М., 2010.
- Татарина А.Ф., Никитский Н.Б., Долгин М.М. Усачи или дровосеки (Coleoptera, Cerambycidae). Фауна европейского Северо-Востока России. Усачи. Т. VIII. Ч. 2. СПб.: Наука, 2007. 301 с.
- Fan J., Kang L., Sun J. // Environ. Entomol. 2007. Vol. 36. P. 58–63.
- Allison J.D., Borden J.H., McIntosh R.L. et al. // J. Chem. Ecol. 2001. Vol. 27. P. 633–646.
- Pajares J., Álvarez G., Ibeas F. et al. // J. Chem. Ecol. 2010. Vol. 36. №6. P. 570–583.
- Macias-Samano J.E., Wakarchuk D., Millar J.G., Hanks L.M. // Canad. Entomol. 2012. Vol. 144. № 6. P. 764–768.
- Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 367–368.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ SiC

Надуткин А.В., Истомин П.В., Грасс В.Э.

Лаборатория керамического материаловедения

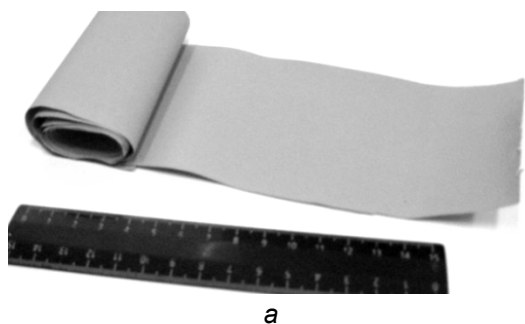
Создание технологий получения керамических материалов с использованием непорошковых форм реагентов является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Начиная с 2011 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН активно проводятся исследования по синтезу керамических композитов с матрицей на основе Ti_3SiC_2 из слоевых композиций Ti–SiC, составленных из фольги титана и тонких листов полимерного композита, дисперсно-наполненного частицами SiC или смесью частиц SiC и сажи. В отличие от титановой фольги, карбид кремния в листовой форме серийно не производится и коммерчески недоступен. В связи с этим нами были проведены работы по адаптации технологии пленочного литья (англ. *tape casting*) тонколистовых композитов, дисперсно-наполненных частицами SiC или смесью частиц SiC и сажи, к масштабам лабораторного производства.

В настоящей работе представлены результаты оптимизации технологических условий для изготовления листов толщиной от 0,1 до 0,5 мм, содержащих не менее 70 масс.% частиц SiC дисперсностью 20 мкм. Основные критерии качества листов: однородность материала и равномерность толщины по всей площади, отсутствие дефектов, связанных с короблением и нарушением сплошности, механическая прочность. Параметрами оптимиза-

ции являлись состав шликера, режимы отливки и сушки. Для проведения исследования были выбраны два варианта полимерной основы шликера: 1) поливиниловый спирт (ПВС) с водно-этаноловым растворителем; 2) поливинилбутираль (ПВБ) с этанол-бутаноловым растворителем. В качестве пластификатора применялся глицерин, в качестве дисперсанта – олеиновая кислота. Отливка проводилась с использованием литейной конструкции с двумя rakelными ножами на подложки из силикатного стекла, тефлона или полиэтилентерефталата (ПЭТ). Скорость отливки варьировалась в диапазоне 70–200 мм/мин. Сушка листов осуществлялась по свободному режиму либо принудительно путем подогрева подложки до 50°C или обдува. Составы шликера, технологические условия отливки и характеристики листов удовлетворительного качества приведены в табл. 1. На рисунке представлены внешний вид листов и их микроструктура.

В результате проведенного исследования установлен набор рецептур, позволяющий получать листы полимерного композита, дисперсно-наполненного частицами SiC или смесью частиц SiC и сажи, в диапазоне толщин 80–550 мкм, с использованием различных связок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00529-а).



а

Рисунок. Внешний вид (а) и электронно-микроскопическое изображение поперечного разреза (б) листа полимерного композита, дисперсно-наполненного частицами SiC.



б

Таблица 1. Составы шликеров, технологические условия отливки и характеристики полученных листов.

		№ образца									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав шликера, об.%	ПВС	11	10	6	6	6	6	4	-	-	-
	ПВБ	-	-	-	-	-	-	-	8	8	8
	Вода	77	77	58	58	58	58	50	-	-	-
	Этанол	-	-	17	17	17	17	23	34	34	34
	Бутанол	-	-	-	-	-	-	3	34	34	34
	Глицерин	1	2	3	3	3	3	4	6	6	6
	Олеиновая кислота	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1
	SiC	11	10	15	15	15	15	13	17	17	17
	Сажа	-	1	-	-	-	-	2	-	-	-
	Подложка	С т е к л о								Т е ф л о н	
Технол. условия	Скорость отливки, мм/мин	70	200	200	200	200	200	200	200	70	70
	Высота ножа, мкм	750	750	450	260	190	380	450	275	160	220
	Толщина, мкм	180-250 150-250 200-450 100-260 120-150 150-200 170-220								450-550	120-140 130-220
Хар-ки листа	Наполнение, масс. %	70	70	80	80	80	80	80	77	77	77

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Васенева И.Н., Ситников П.А., Белых А.Г.

Лаборатория керамического материаловедения

Введение

В последние годы у исследователей вызывают особый интерес модификаторы на основе природных биополимеров и их производных, в том числе модифицированных целлюлоз и лигнинов для создания новых композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера [1]. Композиционные материалы такого состава направлены на усовершенствование систем отверждения, улучшения прочностных и адгезионных свойств композиционных материалов за счет химической модификации эпоксидных связующих. При этом рассматриваются широкие возможности регулирования свойств за счет рецептурно-технологических факторов, введения в композиции наполнителей, в том числе нанопорошков, пластификаторов, активных катализаторов и модификаторов. Основная задача исследователей заключается в разработке методов воздействия на синтетический полимер природным материалом для увеличения их реакционной способности, что в итоге способствует сохранению и повышению эксплуатационных характеристик новых высококачественных материалов [2]. В связи с этим целью работы является увеличение физико-механических и теплофизических свойств эпоксиполимерных композиционных материалов за счет введения модифицированных природных полимеров в эпоксидную матрицу.

Экспериментальная часть

В работе исследован эпоксиполимерный композиционный материал (ЭПКМ) на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20, *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида марки i-MTGФА, а в качестве модифицирующих добавок выбраны микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и диальдегидцеллюлоза (ДАЦ).

Изучение процессов, протекающих при синтезе полимерного композиционного материала на основе эпоксидной смолы и производных целлюлозы, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Shimadzu DSC-60 и ИК спектроскопией на спектрометре IR Prestige – 21 «Shimadzu».

По данным ДСК были составлены схемы технологических режимов получения ЭПКМ с модифицированной целлюлозой в количестве 10 масс. %.

Схемы получения ЭПКМ:

1. (олигомер+целлюлоза) + ангидрид + cat
2. (ангидрид+целлюлоза) + cat + олигомер
3. (олигомер+ангидрид+целлюлоза+cat).

В скобках указаны компоненты, которые обрабатывались ультразвуком при 750 Вт 15 мин. Полученные смеси подвергаются ступенчатой поликонденсации по следующему температурно-временному режиму: 80°C – 1 ч., 120°C – 1 ч., 160°C – 3 ч.

Для смешивания модифицирующих добавок с компонентами полимерной матрицы использовался ультразвуковой генератор IL – 10–0,1 с частотой 22 кГц, позволяющий производить обработку смеси с мощностью 750 Вт (интенсивность 9 Вт/см²) [3].

Прочностные свойства ЭПКМ определяли на универсальной испытательной машине ИР 5057-60, обеспечивающей нагрузку образца с заданной постоянной скоростью перемещения нагружаемого наконечника на опоры и измерения нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины (ГОСТ 4648–71).

Результаты и обсуждение

Методом ДСК (рис. 1) показано, что МКЦ химически не взаимодействует с эпоксидной смолой и затормаживает процесс полимеризации эпоксиангидридной системы (ЭАС), что отрицательно сказывается на физико-механических показателях полученных композиционных материалов даже при использовании физической модификации, такой как ультразвуковая обработка (УЗО) компонентов матрицы (табл. 1).

Для изменения ситуации в реакции полимеризации и увеличения физико-механических характеристик ЭПКМ были использованы производные целлюлозы, такие как КМЦ и ДАЦ с активными карбоксильными и альдегидными группами соответственно.

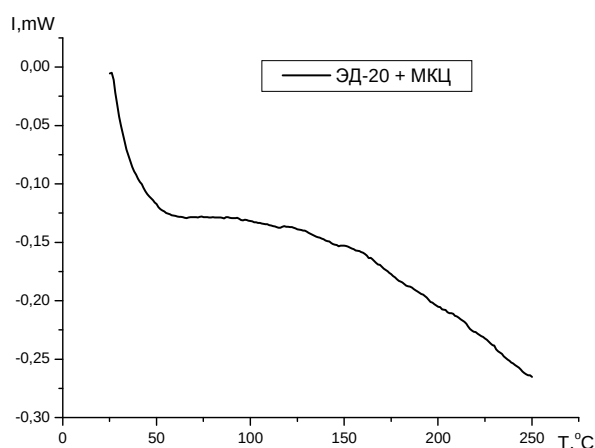
Методами ДСК (рис. 2) и ИК-спектроскопии показано, что введение в композиционный материал ДАЦ ситуации в реакции полимеризации не изменило, т.е. на кривых ДСК нет экзо-

термических пиков, отвечающих за процесс полимеризации. На ИК спектрах полосы поглощения, отвечающие за эпоксидные ($950\text{--}860\text{ см}^{-1}$) и ангидридные ($1790\text{--}1740\text{ см}^{-1}$) кольца смолы и отвердителя соответственно также не изменились.

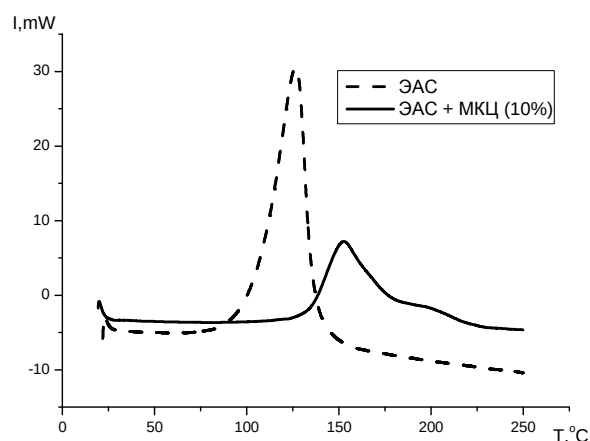
Из табл. 2 видно, что у ЭПКМ, смешанного по схеме ((олигомер + ангидрид + ДАЦ + cat) УЗО), теплостойкость повысилась на 3°C , прочность на изгиб увеличилась на 15% по

сравнению с немодифицированной полимерной матрицей.

Карбоксиметилцеллюлоза с активными карбоксильными группами химически взаимодействует с i-МТГФА, что объясняется раскрытием ангидридного цикла на поверхности модификатора (рис. 3) с образованием кислотных групп в области $3200\text{--}3400$ и 1700 см^{-1} (рис. 4).



а



б

Рис.1. Кривые ДСК процесса получения композиционного материала:
а) эпоксидный олигомер ЭД-20 + МКЦ; б) эпоксиангидридная система + МКЦ.

Таблица 1

Теплостойкость и прочность на изгиб композиционного материала с МКЦ

Состав ЭПКМ и способ замешивания	Физическая модификация компонентов ЭПКМ	$T_c, ^\circ\text{C}$	Прочность на изгиб, МПа
Олигомер + ангидрид + cat		120	100
1) (олигомер + целлюлоза) + ангидрид + cat	Механическая	75	60
	УЗО	90	95
2) (ангидрид + целлюлоза) + cat + олигомер	Механическая	80	65
	УЗО	90	90
3) (олигомер + ангидрид + целлюлоза + cat)	Механическая	80	60
	УЗО	100	100

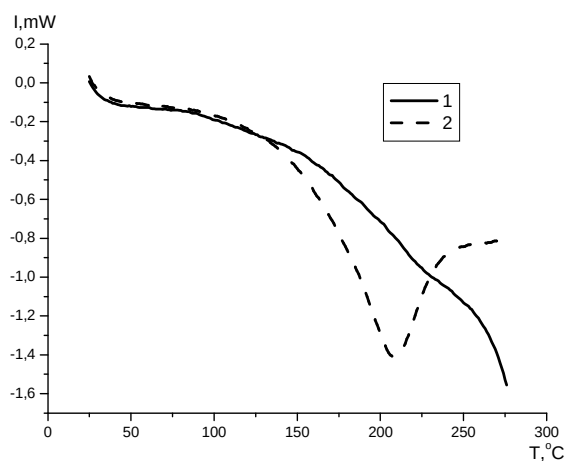


Рис.2. Кривые ДСК процесса взаимодействия ДАЦ с компонентами полимерного материала: 1) ЭД-20; 2) i-МТГФА.

Таблица 2

Теплостойкость и прочность на изгиб композиционного материала с ДАЦ

Состав ЭПКМ и способ замешивания	Физическая модификация компонентов ЭПКМ	$T_c, ^\circ\text{C}$	Прочность на изгиб, МПа
Олигомер + ангидрид + cat		120	100
4) (олигомер + целлюлоза) + ангидрид + cat	Механическая	115	95
	УЗО	121	105
5) (ангидрид + целлюлоза) + cat + олигомер	Механическая	110	90
	УЗО	120	100
6) (олигомер + ангидрид + целлюлоза + cat)	Механическая	115	90
	УЗО	123	115

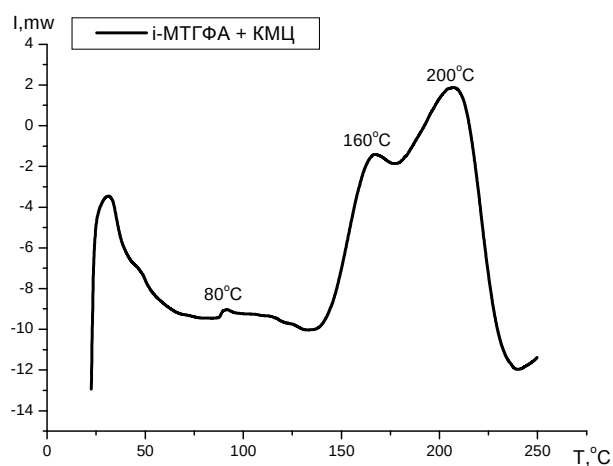


Рис.3. Кривая ДСК процесса взаимодействия i-МТГФА с КМЦ.

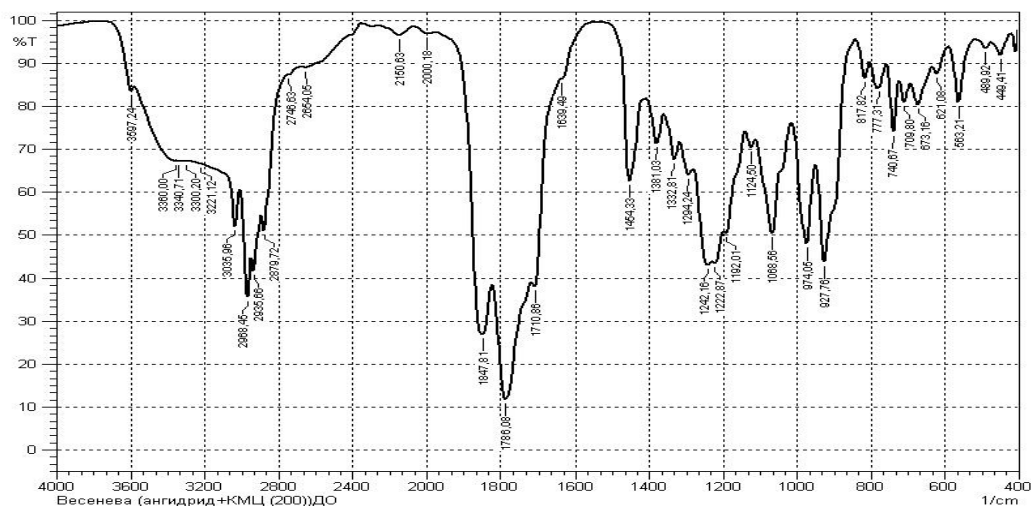


Рис. 4. ИК-спектр продукта взаимодействия i-МТГФА с КМЦ.

Таблица 3

Теплостойкость и прочность на изгиб композиционного материала с КМЦ

Состав ЭПКМ и способ замешивания	Физическая модификация компонентов ЭПКМ	T_c , °C	Прочность на изгиб, МПа
Олигомер + ангидрид + cat		120	100
7) (олигомер + целлюлоза) + ангидрид + cat	Механическая	112	80
	УЗО	120	100
8) (ангидрид + целлюлоза) + cat + олигомер	Механическая	115	75
	УЗО	125	120
9) (олигомер + ангидрид + целлюлоза + cat)	Механическая	110	80
	УЗО	122	105

У композиционного материала, полученного по схеме: (ангидрид + КМЦ) + cat + олигомер, теплостойкость повышается на 5°C, а прочность на изгиб – на 20% по сравнению с немодифицированным полимером. Это связано с химическим взаимодействием карбоксильных групп с функциональными группами компонентов полимерной матрицы, что способствует увеличению плотности сшивки.

Заключение

Таким образом, диспергирование производных целлюлоз по схемам: (ангидрид + целлюлоза) + cat + олигомер; (олигомер + ангидрид + целлюлоза + cat), с последующей обработкой ультразвуком является оптимальным вариан-

том совмещения модификатора с полимерной матрицей. Использование вышеуказанных условий позволяет повысить прочностные характеристики ЭПКМ с диальдегидцеллюлозой и карбоксиметилцеллюлозой на 15 и 20% соответственно.

Применение модифицированных целлюлоз в качестве наполнителей является перспективным направлением для получения ЭПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками и возможностью удешевления получаемого материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН № 3, проект №12-Т-3-1026 «Функционализация биополиме-

ров химическими и физико-химическими методами для создания новых композиционных материалов».

Литература

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. Varma A.J., Chavan V.B. Cellulosic diamines as reaction-incorporated fillers in epoxy composites // J. Cellulose. 1994. № 1. P. 215–219.
3. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: «Дом печати», 2004. 446 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТИТАНА (IV) В ВОДЕ, ОЧИЩЕННОЙ ТИТАНОВЫМ КОАГУЛЯНТОМ

Фролова С.В., Кувшинова Л.А.

Лаборатория химии растительных полимеров

Вода является неотъемлемой и незаменимой составляющей нашей планеты, от качества которой зависит здоровье всего живого на Земле. На сегодняшний день вода подвергается значительному антропогенному воздействию, которое связано с интенсификацией производства, повышением объемов используемых водных ресурсов, с увеличением скорости поступления вредных веществ в акватории. Состояние водных источников и систем централизованного водоснабжения в настоящее время не может гарантировать требуемого качества питьевой воды, а в ряде регионов их загрязнение достигло опасного для здоровья уровня. По данным статистики за 2009 г., более 20 % проб питьевой воды из водопроводной сети не соответствуют гигиеническим нормативам по ряду показателей. Огромное количество загрязняющих веществ вносится в поверхностные воды со сточными водами различных промышленных предприятий. В связи с возрастающей скоростью поступления вредных веществ в акватории назрела проблема очистки воды. Вопрос стоит настолько остро, что для ее решения в декабре 2010 г. была создана Федеральная целевая программа «Чистая вода».

Существующие методы очистки воды, поскольку они избирательны, позволяют лишь частично решить эту проблему. Наилучших результатов удается достичь, применяя физико-химические методы. Как правило, для этого используют сорбенты, флокулянты и коагулянты.

В Республике Коми на основе титаносодержащей руды Ярегского нефтетитанового месторождения запланировано промышленное

производство инновационного продукта – титанового коагулянта – химического реагента для подготовки воды питьевого качества, а также очистки промышленных и бытовых сточных вод. В сравнении с традиционными коагулянтами на основе соединений алюминия и железа данный продукт позволяет увеличить глубину очистки воды, отказавшись от ряда ступеней, в том числе хлорирования. Инвестиционный проект создания производства титанового коагулянта реализует ЗАО «СИТТЕК», входящее в Группу «ИФД «КапиталЪ».

Для внедрения данного продукта с целью получения очищенной природной и питьевой воды в промышленных масштабах необходимо было первоначально провести исследования остаточного содержания титана (IV) в воде, прошедшей очистку титановым коагулянтом. Выполнение этой задачи сводилось к разработке и подготовке к аттестации соответствующей методики выполнения измерений в диапазоне чувствительности от 0,05 до 0,50 мг/дм³, что позволило проводить исследования при наличии следовых количеств титана в воде, т.е. при его содержании менее 0,10 мг/дм³ – нижней границы ПДК для этого элемента.

На основании анализа существующих методов, подбора оптимальных условий определения титана в воде, проведения статистической обработки полученных результатов исследований нами была разработана и подготовлена к аттестации методика, основанная на фотоколориметрическом измерении интенсивности окрашивания раствора комплексного соединения титана (IV) с хромотроповой кислотой, ко-

торая, по сравнению с существующими аналогами, отличается повышенной чувствительностью, что подтверждено уравнениями для соответствующих градуировочных характеристик. Так, например, чувствительность метода с хромотроповой кислотой в 160 раз выше, чем чувствительность более распространенного метода определения титана – с пероксидом водорода.

В методике учтено влияние возможного присутствия в природной воде некоторых мешающих компонентов, поэтому она предназначена для контроля содержания соединений титана в пробах природной и питьевой воды, полученной в результате ее очистки титановым коагулянтом.

«Методика измерений массовой концентрации титана (IV) в пробах природных и питьевых вод фотоколориметрическим методом» атте-

стована в Центре метрологии и сертификации «Сертимет» Учреждения Российской академии наук Уральского отделения РАН (Свидетельство об аттестации № 88–17645–126–2011). Она внесена в реестр Методик РФ.

В ноябре 2011 г. на предприятиях г. Ухты были проведены предварительные испытания методики и получена положительная оценка ее применения. На период 2011–2012 гг. (до выхода производства титанового коагулянта на полную мощность) запланированы испытания на водоочистных станциях и объектах водного хозяйства России в рамках Федеральной программы «Чистая вода», а также в странах Евросоюза.

С января 2012 г. разработка внедрена на предприятиях г. Ухты, занимающихся анализом природных и питьевых вод после их очистки титановым коагулянтом.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2013 ГОДА**

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Кривошапкина Е.Ф.¹, Ведягин А.А.^{2,3}, Кривошапкин П.В.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

³Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Резюме

В работе представлены результаты изучения характеристик керамических мембран с фильтрационным слоем из нановолокон и наночастиц оксида алюминия на макропористой проницаемой керамике, полученной с использованием природного сырья Республики Коми. Проведена адаптация метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза для формирования каталитически активного слоя на поверхности керамической мембраны. Показано, что высокая активность синтезированных каталитических мембран обусловлена равномерным распределением высокодисперсного активного компонента $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ на поверхности. Исследования показали, что при использовании в качестве носителя катализатора мембран с волокнистым слоем оксида алюминия конверсия CO происходит при меньших температурах.

Ключевые слова: нанофильтрационные керамические мембраны, кордиерит, поверхностный самораспространяющийся термосинтез, оксидные системы, окисление монооксида углерода.

Введение

Одной из экологических проблем современных мегаполисов является повышенная концентрация монооксида углерода в атмосфере. Основная доля поступающего в атмосферу антропогенного монооксида углерода (более 60%) приходится на выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. Также среди весовых источников CO следует выделить промышленные производства и бытовые помещения. Угарный газ опасен тем, что образуя очень прочное соединение с гемоглобином – белком переносчиком кислорода в организме человека, приводит к снижению защитных функций организма, а при повышенных кон-

центрациях – к отравлению. Таким образом, отходящие газы различных производств и топливосжигающих установок требуют глубокой очистки от угарного газа, а разработка и внедрение новых эффективных способов очистки отходящих газов автотранспорта и промышленных производств от CO является актуальной задачей [1].

К числу наиболее эффективных методов глубокой очистки отходящих газов относится каталитическое окисление CO [2]. Реакция окисления монооксида углерода протекает с участием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Наибольшее распространение получили гетерогенные катализаторы, которые принято делить на металлические, оксидные, металлокомплексные и смешанные [3]. Традиционные катализаторы очистки выхлопных газов от монооксида углерода содержат в своем составе благородные металлы. Однако в последние годы появляется все больше работ, посвященных исследованию оксидных катализаторов, зачастую сложного многокомпонентного состава. Среди них наиболее часто встречаются медьсодержащие системы в сочетании с оксидами цинка, хрома, марганца и др., преимущество которых перед традиционными катализаторами доказано теоретически и экспериментально [4]. Такие системы проявляют высокую активность даже в присутствии воды и CO_2 [2]. Так, в работе [5] в качестве высокоэффективного катализатора окисления CO были использованы оксиды меди, кобальта и железа, нанесенные на силикагель, причем на медь приходится большая часть, примерно 90 % (мас.). В работе [6] отмечается высокая активность Co_3O_4 , NiO и смеси MnO_2 и CuO в низкотемпературном окислении CO. При этом особой уникальностью каталитических свойств обладает шпинель Co_3O_4 [7–8]. Среди оксидов лантаноидов следует отметить CeO_2 . Оксид

церия, широко используемый в качестве абразивного материала, твердого электролита в топливных элементах, компонента оптических пленок и сенсоров, играет особую роль в окислительном катализе благодаря способности обмениваться кислородом с реакционной средой посредством создания и удаления кислородных вакансий в его флюоритовой структуре [9].

В ряде практических приложений (глубокая очистка автомобильных выхлопов и промышленных выбросов) использование гранулированных катализаторов проблематично ввиду большого газодинамического сопротивления. Решением данной проблемы может служить нанесение каталитического состава в виде активного слоя на массивную подложку из пористой керамики или пенометалла [10]. Преимуществами керамических мембран являются высокая рабочая температура, высокая механическая прочность и долговечность, стойкость к химически агрессивным средам, удобство регенерации мембран [11] и относительная простота получения (как правило, компактирование монофракционных порошков [12] или золь-гель способ [13]). Активный компонент может быть нанесен как непосредственно на керамическую подложку, так и на слой вторичного носителя. Так, например, в работе [14] активные вещества наносили на поверхность синтетической пенокерамики, а в [15] пенокерамику предварительно покрывали слоем Al_2O_3 и/или CeO_2 , а после чего – активный компонент. Несколько иной подход использован в работах Цодикова М.В. и соавторов [16–17], в которых в качестве подложки применяли пористые неорганические мембраны, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а активный компонент равномерно распределяли в высокодисперсном виде во внутреннем объеме пор мембраны. В результате было показано, что исследуемая реакция (углекислотный риформинг спиртов) протекает с более высокой скоростью по сравнению со скоростью протекания процесса в традиционном проточном реакторе со стационарным слоем загруженного катализатора аналогичного состава, т.е. пористая мембрана выступает в роли микрочанального реактора.

В данной работе в качестве пористой подложки использовали кордиеритовую керамику. Кордиерит нашел широкое применение в металлургии, машиностроении и химической промышленности в качестве огнеупоров, филь-

ров и носителей катализаторов. Теоретический оксидный состав кордиерита может быть представлен как: 13,7 % (мас.) MgO ; 34,9 % (мас.) Al_2O_3 и 51,4 % (мас.) SiO_2 . В ряде работ для получения кордиерита применяют чистые оксиды или соли в стехиометрических соотношениях, однако более перспективен синтез из природных материалов, позволяющий снизить стоимость и сделать кордиеритовую керамику более доступной. Известен способ получения кордиеритовой керамики, в состав которой входят: тальк – 40 %, каолинит – 45 % и глинозем – 15 % [18]. С другой стороны, материалы, используемые в нашей работе, по своему минеральному и химическому составу подобны применяемым в мировой огнеупорной и керамической промышленности [19–20]. Применение природного сырья без дополнительной очистки позволит сделать кордиеритовые изделия более дешевыми и доступными. Фазовый состав и пористость спеченного материала, необходимые для его дальнейшего использования в качестве фильтрационных подложек, могут быть получены в результате подбора оптимального соотношения исходных природных компонентов.

Фильтрационный слой керамических мембран получен из нановолокон и наночастиц оксида алюминия, метод синтеза которых основан на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем [21–22]. Золь-гель подход позволяет не только синтезировать частицы в пределах от единиц до десятков нм, но и регулировать их размеры и морфологию и получать материалы с заданными свойствами.

Для формирования каталитически активного рабочего слоя пористых керамических мембран в работе был использован метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТС). Данный метод, успешно применяемый при синтезе нанесенных катализаторов на основе стеклотканых и гранулированных носителей, основан на горении предшественников активных компонентов и позволяет получить высокодисперсные частицы активного компонента дефектной структуры [23–27].

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения макропористой керамики были использованы маложелезистые бокситы, диоксид кремния месторождений Республики Коми,

таляк Миасского талькитового месторождения [28].

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с излучением $\text{Cu K}\alpha$ в интервале углов отражения 2θ от 10 до 70. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием кристаллографической базы для минералов и их структурных аналогов МИНКРИСТ [29].

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение макропористой керамики определяли в соответствии с требованиями ГОСТа [30]. Образцы, высушенные до постоянной массы, кипятили в воде в течение 2 ч. После насыщения образцов водой проводили гидростатическое взвешивание при полном погружении образцов в насыщающую жидкость и определение массы пропитанного образца. Из полученных значений масс определяли требуемые характеристики. Для определения коэффициента задержания синтезированных макропористых подложек использовали суспензию кварцевого песка со средним размером частиц 10 мкм (BCR67). Значения приведены в табл. 1. Методом ртутной порометрии проводили определение распределения пор по размерам на приборе на AutoPore IV 9500 V1.07 (рис. 1А).

Методика синтеза керамических мембран с фильтрационным слоем из наночастиц/нановолокон оксида алюминия заключается в нанесении их суспензии с пластифицирующими добавками (поливиниловый спирт (ПВС), глицерин) на макропористые подложки и сушке системы на воздухе и повторного нанесения суспензии. Далее проводится обжиг по определенному температурному режиму. После обжига образуется керамическая мембрана с фильтрационным слоем из наночастиц или нановолокон оксида алюминия.

Нанесение каталитического слоя на поверхность мембраны осуществляли методом ПСТС [31]. Для приготовления нанесенной системы 1% CuO – 1% Co_3O_4 – 2% CeO_2 (мас. %) в качестве солей-предшественников использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, а в качестве топливной добавки – лимонную кислоту, взятую в четырехкратном избытке относительно активного компонента. Образец керамики располагали над электрической плиткой таким образом, чтобы температура поверхности была примерно 60–70°C. Слегка подогретый водный раствор соли-предшественника наносили

равномерно при постоянном подсушивании. После нанесения всего раствора образец просушивали в течение 30 мин. Далее при помощи нихромовой спирали, раскаленной до 400°C, инициировали экзотермическую реакцию, после чего наблюдали самопроизвольное расширение фронта горения по поверхности образца.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460. Прибор предназначен для изучения морфологии поверхности образцов в интервале увеличений от 8х до 300 тыс.х.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции окисления СО на установке проточного типа. Реакционная смесь содержала 0,15% (об.) СО и 5% (об.) кислорода в азоте. Концентрацию монооксида углерода определяли при помощи газового анализатора ОХУМАТ 6 фирмы «Siemens» с интервалом регистрации 2 сек. Температуру в реакторе линейно увеличивали от 100 до 600°C со скоростью 10°C/мин. Объемная скорость реакционного потока составляла 334 мл/мин. Каждый образец катализатора подвергали трем циклам нагрева-охлаждения, что позволяло оценивать стабильность работы катализатора.

Результаты и обсуждение

Керамические материалы на основе кордиерита используются в металлургии, машиностроении и химической промышленности в качестве огнеупоров, фильтров и носителей катализаторов. Кордиерит обладает чрезвычайно низкой константой диэлектрической проницаемости, небольшим коэффициентом теплового расширения (КТР), высокой химической устойчивостью и превосходными изоляционными свойствами. Использование минеральных ресурсов для получения керамики кордиеритового состава позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на ее основе. По данным сканирующей электронной микроскопии, представленным на рис. 1А, размер пор кордиеритовой керамики варьируется в интервале 10–30 мкм. На рис. 1Б приведено распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии.

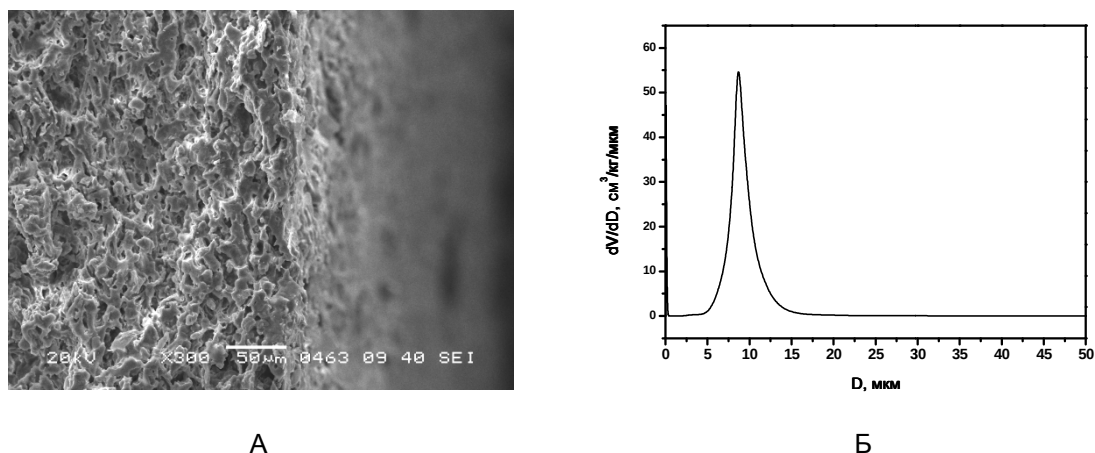


Рис. 1. Микрофотография поперечного скола кордиеритовой керамики (А) и распределение пор по размерам, по данным ртутной порометрии (Б).

Таблица 1

Экспериментальные данные по определению кажущейся плотности, открытой пористости, водопоглощения, удельной производительности по дистиллированной воде и коэффициента задержания кордиеритовой керамики

Название	Кажущаяся плотность $\bar{\rho}_{(b)}, \text{ г/см}^3$	Открытая пористость $\bar{P}_a, \%$	Водопоглощение $\bar{W}, \%$	Удельная производительность $\bar{G} \cdot 10^{-3}, \text{ дм}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{атм}$	Коэффициент задержания $R, \%$
Кордиеритовая керамика	1,9	25	13	23	95÷100

У образцов полученной кордиеритовой керамики были определены открытая пористость, водопоглощение и производительность по дистиллированной воде. Результаты исследования приведены в табл. 1. Видно, что по значениям открытой пористости, водопоглощению и, соответственно, удельной производительности по дистиллированной воде керамику можно использовать в качестве фильтров.

Общий вид рентгенограмм кордиеритовой керамики приведен на рис. 2. Основные идентифицируемые фазы – кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4 . Содержание шпинели в образце не превышает 7 %.

На следующем этапе работы образцы кордиеритовой керамики были использованы для приготовления фильтрационных мембран. На рис. 3А приведен микроснимок фильтрационного слоя из частиц оксида алюминия. Размер частиц варьируется от единиц до десятков нм. Средний размер пор слоя, рассчитанный по ветви десорбции, составляет 5,3 нм (рис. 3Б). Для полученных мембран определена удельная

производительность по дистиллированной воде, которая составила $(150 \pm 30) \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$.

На рис. 4А приведен микроснимок поверхности мембраны с фильтрационным слоем из наночастиц оксида алюминия. Средний размер пор слоя из нановолокон оксида алюминия, рассчитанный по ветви десорбции, составляет 6,1 нм (рис. 4Б). Для полученных мембран определена удельная производительность по дистиллированной воде, которая составила $(300 \pm 30) \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$.

Главным преимуществом волокнистых керамических мембран, при сопоставлении их свойств с порошковыми керамическими, является их высокая производительность, что обусловлено возможностью достижения в волокнистой системе значительно меньшей плотности упаковки и большой величины открытой пористости.

Далее полученные образцы были использованы для приготовления каталитически активных фильтрационных мембран. Для этого на поверхность мембран методом ПСТС была на-

несена трехкомпонентная медно-цериевая система, допированная оксидом кобальта. Ранее нами показано, что CuO-CeO_2 катализаторы, приготовленные данным методом, проявляют высокую активность в реакции окисления CO за счет высокодисперсного состояния активной

фазы [27]. Выбор оксида кобальта в качестве добавки также не случаен. В настоящее время наблюдается всплеск количества публикаций, посвященных исследованию катализаторов на его основе в окислительных реакциях [32–36].

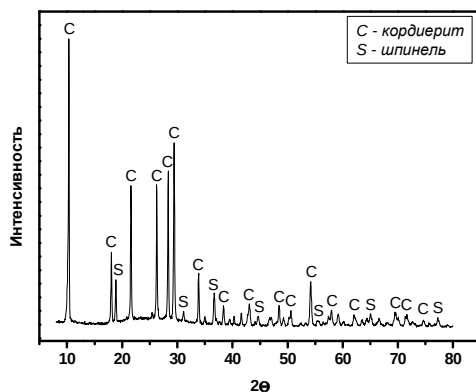
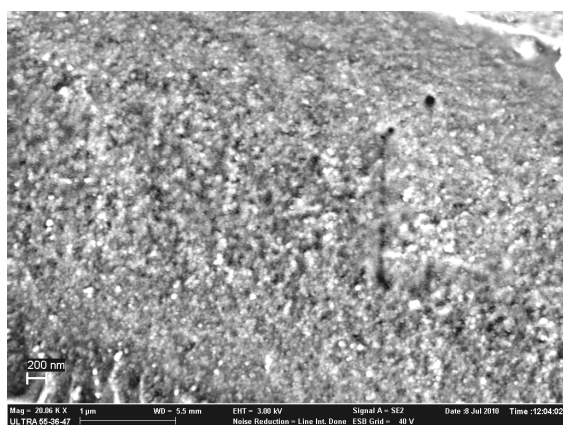
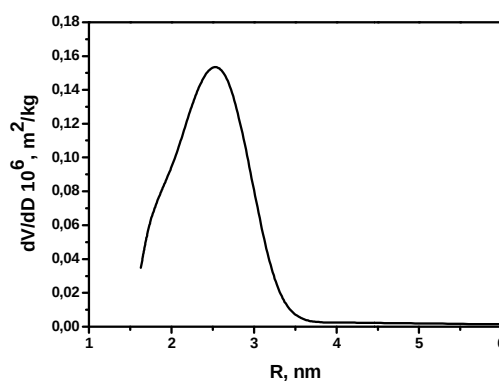


Рис. 2. Дифрактограмма образца кордиеритовой керамики.

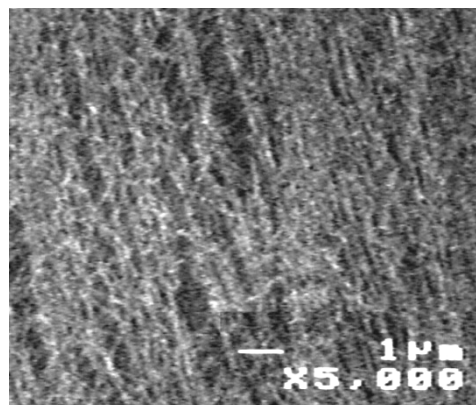


А

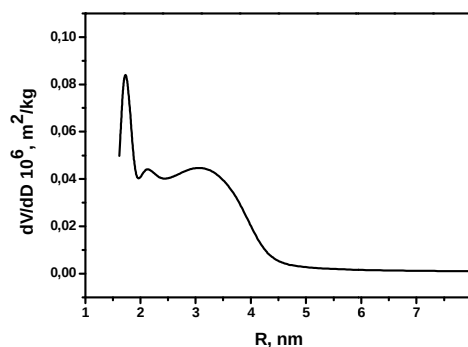


Б

Рис. 3. Микроснимок слоя из наночастиц оксида алюминия (А) и дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам, рассчитанная по ветви десорбции (Б).



А



Б

Рис. 4. Микроснимки слоя из нановолокон оксида алюминия (А) и дифференциальная кривая распределения объема пор по диаметрам, рассчитанная по ветви десорбции (Б).

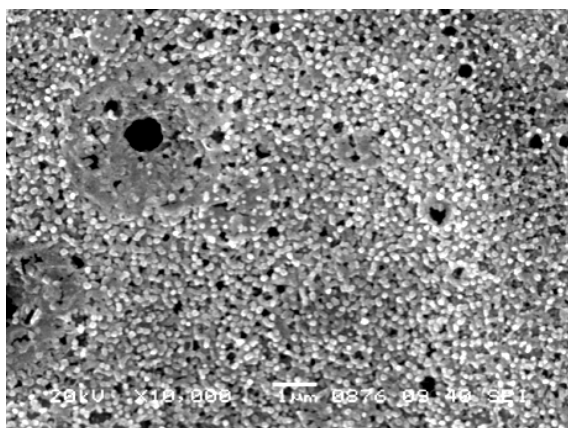
Образцы мембран с нанесенной $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$ системой были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (ЭДА). Микроснимки внешней поверхности представлены на рис. 5. Видно, что поверхность мембраны покрыта слоем оксидных частиц.

Следует также отметить, что по данным ЭДА, приведенным в табл. 2, оксиды церия, кобальта и меди в частицах распределены равномерно.

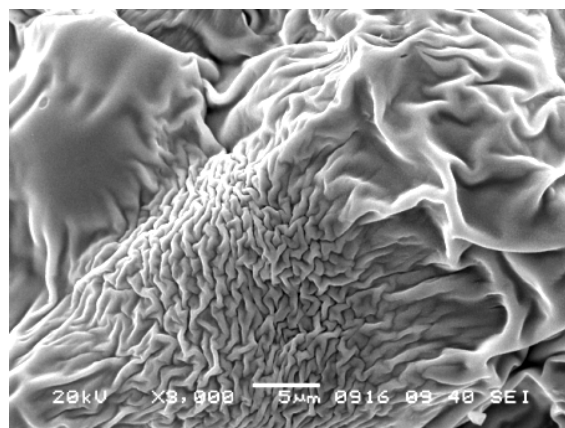
Каталитическая активность образцов была исследована в модельной реакции окисления CO . Об активности катализатора судили по температурным зависимостям конверсии оксида углерода, используя в качестве критерия T_{50} – температуру, при которой превращается 50% CO . Как видно из полученных экспериментальных кривых (рис. 6), керамические мембраны без нанесенного активного слоя не проявляют активности в исследуемой реакции. После нанесения оксидного слоя $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$

морфология фильтрационного слоя керамической мембраны влияет на каталитические свойства системы.

Параметр T_{50} для образцов мембран с фильтрационным слоем из нановолокон составил 270°C , а для образцов мембран с фильтрационным слоем из наночастиц – 320°C , что сопоставимо с платина- и палладийсодержащими катализаторами, используемыми на практике при аналогичных условиях эксплуатации. Таким образом, метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза был успешно адаптирован для формирования поверхностного слоя мембран, характеризующегося высокой каталитической активностью в реакции окисления CO . Полученные композитные материалы представляются перспективными для создания каталитических фильтрационных мембран, одновременно выполняющих роль нейтрализаторов отходящих газов промышленных предприятий и фильтров.



А



Б

Рис. 5. Микроснимки поверхности керамической мембраны с нанесенной $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$ системой.

Таблица 2

Данные энергодисперсионного анализа керамической мембраны с нанесенной $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$ системой

Номер спектра	Массовый %			Соотношение Ce/Co/Cu
	Ce	Co	Cu	
1	33,6	14,4	16,0	2,1/0,9/1,0
2	41,2	17,5	17,9	2,3/1,0/1,0
3	6,2	2,6	3,1	2,0/0,8/1,0
4	39,2	16,5	17,5	2,2/0,9/1,0
5	36,0	15,3	17,1	2,1/0,9/1,0

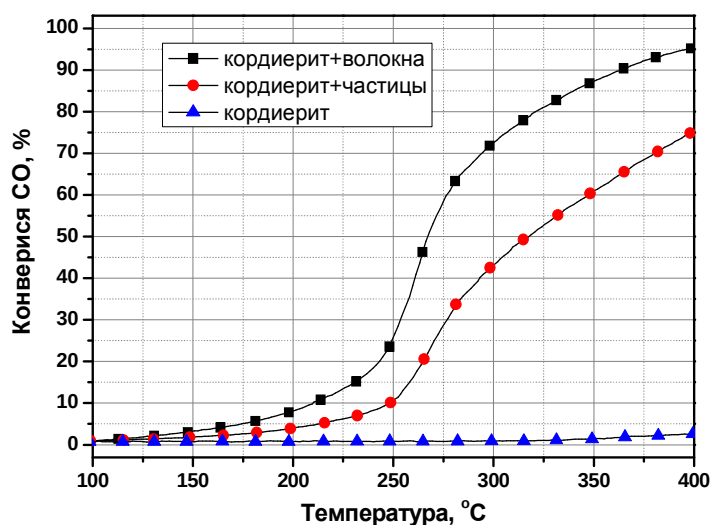


Рис. 6. Температурные зависимости конверсии СО для: (▲) – мембрана из кордиерита без активного компонента; мембран на основе кордиерита с фильтрационным слоем из нановолокон (■) и наночастиц (●) оксида алюминия, с нанесенной трехкомпонентной оксидной системой $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$.

Заключение

Основными критериями при получении керамических пористых подложек являются их технические характеристики (пористость, проницаемость, химическая стойкость) и экономические параметры. Использование минеральных ресурсов для получения керамики позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на ее основе. Показана возможность применения бокситов месторождений Республики Коми для получения кордиеритовой пористой керамики.

Показано, что трехкомпонентная оксидная система $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2$, нанесенная на поверхность пористой керамики методом ПСТС, проявляет высокую каталитическую активность в экологически важной реакции окисления монооксида углерода. Активный компонент равномерно распределен на поверхности мембраны, находясь при этом в высокодисперсном состоянии. Исследования показали, что при использовании в качестве носителя катализатора мембран с волокнистым слоем оксида алюминия конверсия СО происходит при меньших температурах. Фильтрационный слой из нановолокон оксида алюминия обладает большей проницаемостью, вследствие чего облегчается

доступ реагентов в газовом потоке к катализатору. Проведена работа по созданию новых высокоэффективных мембранно-каталитических систем, отличающихся невысокой стоимостью, оптимальной иерархической пористой структурой и каталитической активностью.

Авторы выражают благодарность к.г.-м.н. Грассу В.Э. за советы и ценные замечания, высказанные при обсуждении прилагаемого материала, к.х.н. Мельгунову М.С., к.т.н. Сметкину А.А. и Супруну Е.А. – за помощь при исследовании структуры образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (интеграционный проект №12-С-3-1019), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант №13-08-90727).

Литература

1. Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Гусев А.Л., Ефимов О.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т. 78. № 10. С. 85.
2. Эюбова С.М., Ягодовский В.Д. // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 637.

3. Котарева И.А., Ошанина И.В., Одинцов К.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 22.
4. Талышинский Р.М., Гаджи-Касумов В.С. Кинетические аспекты конструирования гетерогенных катализаторов и химических реакторов. 2003. С. 116.
5. Ishchenko O.V., Silenko P.M., Zakharova T.M., Yatsimirskii A.V., Shlapak A.M., Tsapyuk G.G. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2012. Vol. 50. № 9–10. P. 662.
6. Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Li H., Shi J. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 111–112. P. 461.
7. Sun S., Gao Q., Wang H., Zhu J., Guo H. // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 97. P. 284.
8. Zhu J., Gao Q. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 124. P. 144.
9. Rovira L.G., Delgado J.J., ElAmrani K., del Rio E., Chen X., Calvino J.J., Botana F.J. // Catalysis Today. 2012. Vol. 180. P. 167.
10. Patcas F.C., Garrido G.I., Kraushaar-Czarnetzki B. // Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62. P. 3984.
11. Казарян Т.С., Седых А.Д., Гайнуллин Ф.Г., Шевченко А.И. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. М.: Недра, 1997. С. 227.
12. Комоликов Ю.И., Благинина Л.А. // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 5. С. 20.
13. Медведкова Н.Г., Назаров В.В. // Стекло и керамика. 1996. № 4. С. 20.
14. Ворожейкин И.А., Ивановская К.Е., Александров Ю.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. 2000. № 1. С. 92.
15. Dominguez M.I., Sanchez M., Centeno M.A., Montes M., Odriozola J.A. // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 302. P. 96.
16. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Моисеев И.И. // Известия РАН. Серия химическая. 2011. № 1. С. 54.
17. Цодиков М.В., Федотов А.С., Жмакин В.В., Голубев К.Б., Корчак В.Н., Бычков В.Н., Козицына Н.Ю., Моисеев И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 139.
18. Зобина Л.Д., Семченко Г.Д., Тарнопольская Р.А. и др. // Огнеупоры. 1987. № 2. С. 24.
19. Карклит А.К., Каторгин Г.М. // Огнеупоры. 1995. № 4. С. 19.
20. Беляев В.В., Бурцев И.Н., Калинин Е.П. // Вестник Коми НЦ УрО РАН. 1996. № 11. С. 10.
21. Krivoschapkin P.V., Krivoschapkina E.F., Dudkin B.N. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013. 74. P. 991–996.
22. Krivoschapkina E.F., Petrakov A.P., Krivoschapkin P.V., Zubavichus Y.V., Melgunov M.S. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. doi:10.1007/s10971-012-2945-x.
23. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 6. С. 751.
24. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Титков А.И., Салонов А.Н., Рыжова Н.Д., Цырульников П.Г. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 4. С. 281.
25. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шамаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 795.
26. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., Шитова Н.Б., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Дроздов В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 171.
27. Десятых И.В., Ведягин А.А., Котолевич Ю.С., Цырульников П.Г. // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 6. С. 68.
28. Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н. // Известия Коми научного центра. 2011. №3. С. 7–13.
29. МИНКРИСТ // [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>.
30. ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Изд-во стандартов, 2002.
31. Кривошапкина Е.Ф., Ведягин А.А., Кривошапкин П.В., Десятых И.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. С. 83–92.
32. Liu Q., Liu C.-X., Nie X.-L., Bai L., Wen S.-H. // Materials Letters. 2012. Vol. 72. P. 101.

33. Alvarez A., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 431–432. P. 9.
34. Wang X., Song L., Yang H., Xing W., Lu H., Hu Y. // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. № 8. P. 3426.
35. Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Shi J. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 111–112. P. 461.
36. Cao C., Dou Z., Liu H., Song W. // *Chinese Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 33. № 7–8. P. 1334.

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ БОРНАНОВЫХ ДИФЕНИЛМЕТИЛИМИНОВ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Гурьева Я.А.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

В настоящее время комплексы палладия различного типа хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов асимметрического синтеза [1,2]. Несмотря на большое количество полученных хиральных лигандов и комплексов на их основе, поиск новых структур продолжается, в том числе среди природных соединений и их полусинтетических производных. Например, в работе [3] описан синтез хелатных комплексов палладия с борнильными дииминами и диаминами. Полученные комплексы исследованы в качестве катализаторов аллильного замещения. Показано, что данные комплексы обладают высокой энантиоселективностью. Особую группу среди комплексов палладия занимают циклопалладированные комплексы. Реакции циклопалладирования различных лигандов достаточно широко изучены и такие комплексы получили высокую оценку с точки зрения их синтетических возможностей.

Ранее мы исследовали циклопалладирование производных 2 α -гидроксипианона-3 и кам-

форы [4,5,6]. При этом установлено, что иминопроизводные 2 α -гидроксипианона-3 при взаимодействии с тетрахлоропалладатом лития образуют палладациклы **1–3** (рис. 1), а подобные борнанные производные подвергаются циклопалладированию только под действием ацетата палладия. Причем направление циклометаллирования борнанных производных зависит от структурных особенностей лиганда: α -метилбензилимин камфоры образует *орто*-палладированный комплекс **4**, а в случае бензилимина камфоры впервые реализовано циклометаллирование борнанового фрагмента по метильной группе в положении 1 (комплекс **5**).

Цель данной работы – синтез и структурное исследование новых комплексов палладия на основе дифенилметилиминов камфоры и камфороксинона. Для этого на основе оптически активных камфоры и камфороксинона путем конденсации с дифенилметиламином получены новые лиганды – имины **HL**¹ и **HL**² (схема 1).

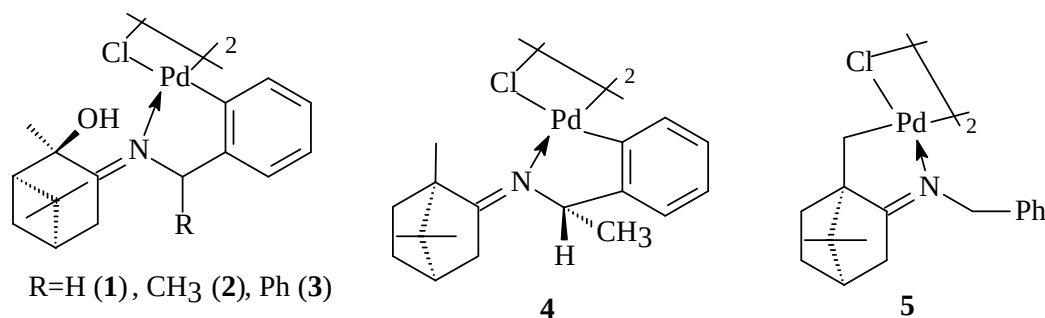


Рис. 1. Пинановые и борнанные палладациклы.

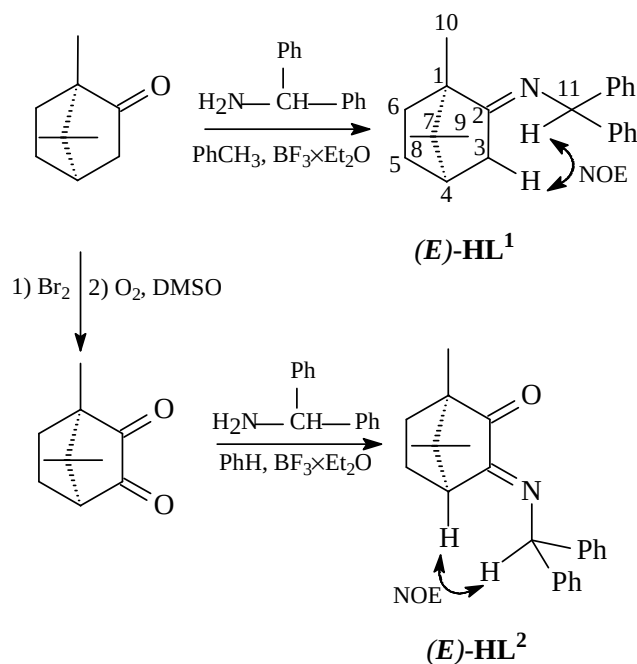


Схема 1.

Образование иминов протекает стереоселективно: в их спектрах ЯМР наблюдается один набор сигналов, что свидетельствует об образовании одного геометрического изомера. На основании изучения NOE-взаимодействий установлено, что данные имины имеют *E*-конфигурацию.

Синтезированные имины исследованы в качестве лигандов с целью получения циклопалладированных комплексов. Установлено, что в условиях реакции Коупа, которая предполагает взаимодействие лиганда с тетрахловопалладатом лития (Li₂PdCl₄) в присутствии ацетата натрия в качестве основания, циклопалладирование этих соединений не происходит. Образуется координационное соединение палладия **6**. При замене тетрахловопалладата лития на более сильный электрофил – ацетат палладия – удалось получить циклопалладированный комплекс **7** (схема 2).

Образование *орто*-дизамещенного ароматического кольца в комплексе **7** подтверждается спектрами ЯМР: присутствуют сигналы четырех неэквивалентных ароматических протонов в ¹H-спектрах в виде отдельных мультиплетов и четырех метиновых ароматических групп в ¹³C-спектрах. Важно отметить, что реакция циклопалладирования полученных иминов является еще и асимметрическим синте-

зом, так как в результате реакции в комплексе появляется дополнительный хиральный центр в 11-м положении. Тот факт, что в спектрах ЯМР соответствующего палладацикла **7** наблюдается только один набор сигналов, свидетельствует об образовании индивидуального диастереомера. Таким образом, реакция *орто*-палладирования идет диастереоселективно.

Конфигурацию образующегося в комплексе **7** хирального центра в положении 11 мы определили на основании изучения NOE-взаимодействий. Так, в спектре NOESY этого комплекса выявлено взаимодействие бензильного протона с *эхо*-протоном терпенового фрагмента в положении 3, что соответствует (*R*)-конфигурации хирального центра в положении 11.

Лигандные свойства дифенилметилимина камфорохинона исследовали в аналогичных условиях. Результаты оказались ожидаемыми: при взаимодействии имина HL² с тетрахловопалладатом лития образуется координационное соединение палладия **8**, а под действием ацетата палладия происходит *орто*-палладирование ароматического кольца (комплекс **9**) (схема 3).

Структура комплексного соединения **9** установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

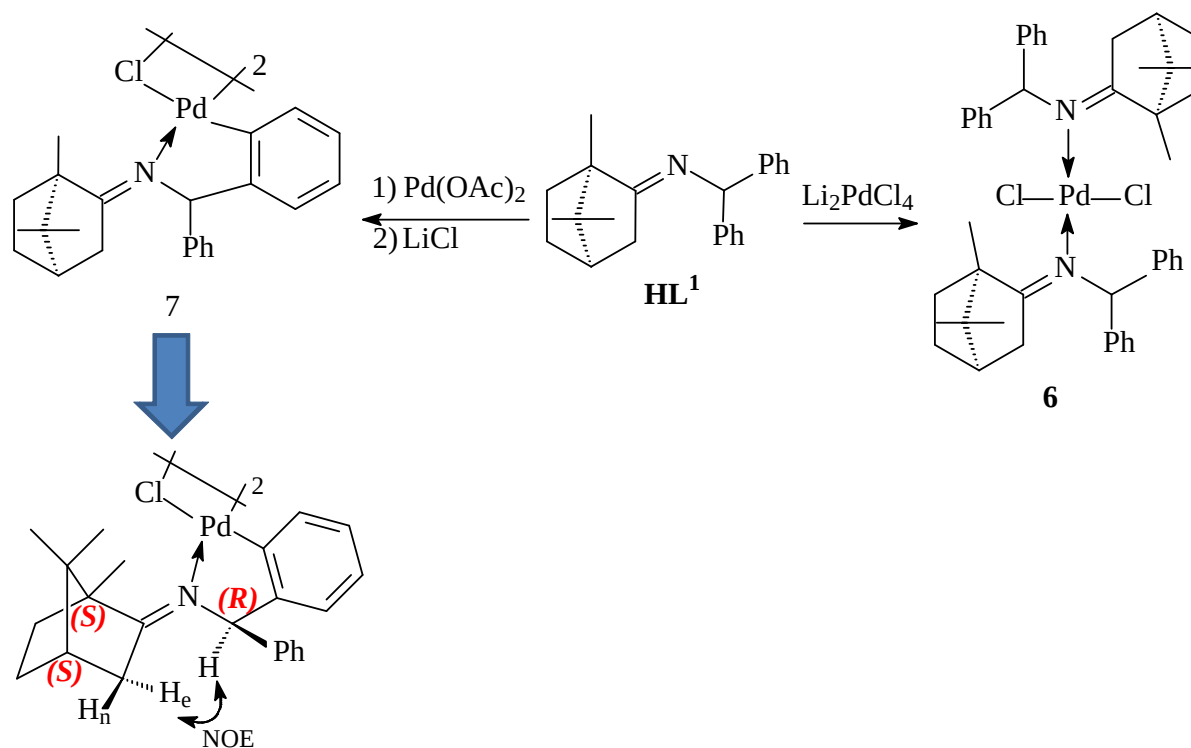


Схема 2.

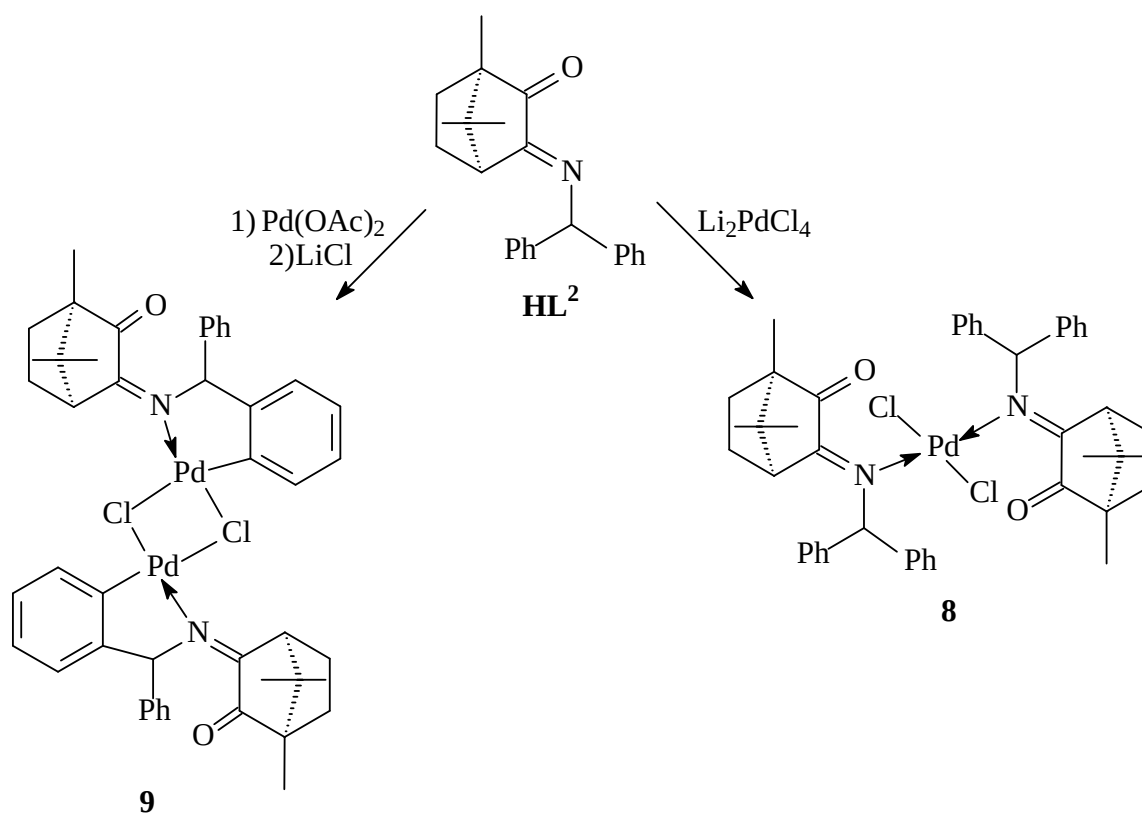


Схема 3.

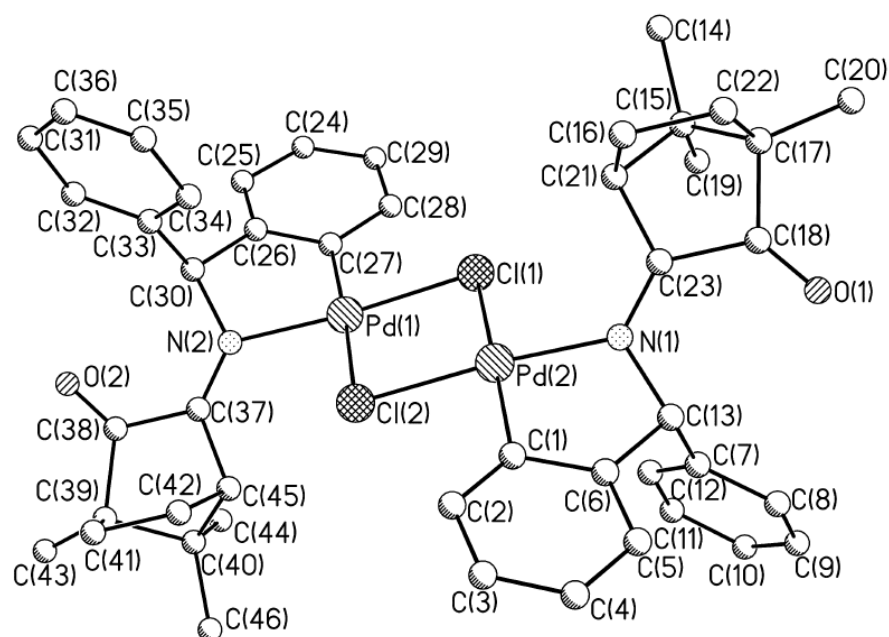


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **9**, по данным PCA (атомы водорода не приводятся).

По данным PCA, биядерный комплекс с мостиковыми атомами хлора кристаллизуется в виде бензольного сольвата стехиометрии 1:1 в хиральной пространственной группе симметрии $P1$. В комплексе тяжелые атомы расположены симметрично, что не позволяет определить абсолютную конфигурацию молекулы по эффекту аномального рассеяния, и она была определена по известной конфигурации камфорного фрагмента. Металлохелатные циклы неплоские, особенно сильно из среднеквадратичной плоскости выходят sp^3 -гибридизованные атомы C(30) и C(13) с псевдоаксиально расположенными фенильными заместителями. Атомы кислорода карбонильных групп максимально удалены от металлоцентров, вероятно, во избежание неблагоприятных контактов с атомами хлора.

Таким образом, нами синтезированы дифенилметилимины камфоры и камфороксинона. Установлено, что реакция конденсации исходных монотерпеноидов с дифенилметиламином идет стереоселективно с образованием индивидуальных геометрических изомеров. Впервые исследована реакция циклопалладирования борнано-дифенилметилиминов. Показано, что при взаимодействии этих имино-с-тетрахлоропалладатом лития образуются ко-

ординационные соединения палладия, а под действием ацетата палладия происходит *орто*-палладирование ароматического кольца. Синтезированы новые хиральные циклопалладированные комплексы и комплексы палладия с монодентатно связанным лигандом, строение которых подтверждено данными спектроскопии ЯМР и PCA.

Литература

1. Dupont J., Consorti C.S., Spencer J. // Chem. Rev. 2005. 105. 2527.
2. Дунина В.В., Горюнова О.Н., Зыков П.А., Кочетков К.А. // Успехи химии. 2011. 80. 53. [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 2011. 80].
3. Bottari G., Meduri A., Drommi D., Brancatelli G., Faraone F. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. 2738.
4. Zalevskaya O.A., Gur'eva Y.A., Frolova L.L., Alekseev I.N., Kutchin A.V. // Natural Science. 2010. 2. 1194.
5. Кучин А.В., Гурьева Я.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Залевская О.А. // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 3. 745.
6. Гурьева Я.А., Залевская О.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Слепухин П.А., Кучин А.В. // Журнал общей химии. 2012. 82. 1117.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ КАМФЕНОМ НА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД ТИТАНА

Попова С.А., Чукичева И.Ю.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Терпенофенолы зарекомендовали себя как высокоэффективные антиоксиданты различного назначения [1–6]. Алкилирование фенолов камфеном представляет собой процесс электрофильного ароматического замещения, в результате которого образуются С- и О-алкилированные продукты. Склонность к перегруппировкам неклассического камфильного карбокатиона в присутствии кислот увеличивает количество возможных продуктов реакции.

Широкий спектр биологической активности и высокая эффективность антиоксидантных свойств, открывающие перспективы по промышленному использованию терпенофенолов, ставят актуальную задачу поиска селективных и эффективных катализаторов алкилирования фенолов терпеноидами.

В литературе существует две противоречивые точки зрения на то, какими должны быть катализаторы для селективного О- или С-алкилирования фенола. Существует мнение, что наличие сильных кислотных центров на поверхности катализатора обеспечивает С-алкилирование, в то время как основные катализаторы (при невысоких температурах) способствуют О-алкилированию [7]. С другой стороны, авторы [8] считают, что для селективного алкилирования фенола по ароматическому кольцу необходимо наличие в катализаторе сильных основных или слабых кислотных центров.

При обсуждении вкладов в О- и С-алкилирование существенна также и температура процесса: известно, что на одних и тех же катализаторах более низкие температуры способствуют протеканию О-алкилирования, а при более высоких температурах предпочтительным направлением является С-алкилирование.

Иммобилизованные гетерополиоксикислоты обладают значительными кислотными свойствами, сравнимыми со свойствами Н-форм цеолитов и сульфатированных оксидов. Нанесенные гетерополиоксикислоты широко применяются для ряда синтезов, в том числе для изомеризации углеводородов и алкилирования.

В данной работе исследовано алкилирование фенола, резорцина и о-крезола камфеном

в присутствии $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ (HSiWO) и $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ (HPWO), нанесенных на TiO_2 .

Алкилирование фенола **1** камфеном **2** в присутствии HPWO/ TiO_2 и HSiWO/ TiO_2 при 100°C протекало в направлении С-алкилирования (схема 1). Терпеновые эфиры фенола **3**, **6** образовывались в минорных количествах. Для исследованных катализаторов получены достаточно близкие результаты в отношении селективностей процесса. При конверсии фенола 64 и 61% для HPWO/ TiO_2 и HSiWO/ TiO_2 получен 2-изокамфилфенол **5** с селективностью 49 и 46% соответственно.

Увеличение количества фенола в реакционной смеси не оказывает существенного влияния на направление алкилирования. Основными продуктами и в случае избытка фенола и эквимольных количеств реагентов являлись 2-изоборнилфенол **4** и 2-изокамфилфенол **5** (табл. 1). Использование же избытка камфена приводит к направленному О-алкилированию с образованием фенилизоборнилового эфира **3** и фенилизокамфилового эфира **6**.

Алкилирование о-крезола **7** камфеном **2** в присутствии HPWO/ TiO_2 проходило с меньшей конверсией о-крезола и образованием изокамфильных производных (схема 2, табл. 2).

Увеличение количества камфена приводит к повышению выхода эфира, в то время как увеличение количества о-крезола в смеси приводит к образованию значительного количества 4-изоборнил-2-метилфенола **9**. Также проявляется тенденция образования 6-изокамфил-2-метилфенола **10** (табл. 3).

Таким образом, исследованные катализаторы не способствовали стереоселективности процесса, наряду с изоборнилзамещенными фенолами были получены изокамфилфенолы и изокамфилфениловые эфиры. Образование фенолов с изокамфильным заместителем наблюдалось ранее при алкилировании *п*-крезола камфеном с использованием минеральных кислот и глин (асканит, монтмориллонит KSF) [9].

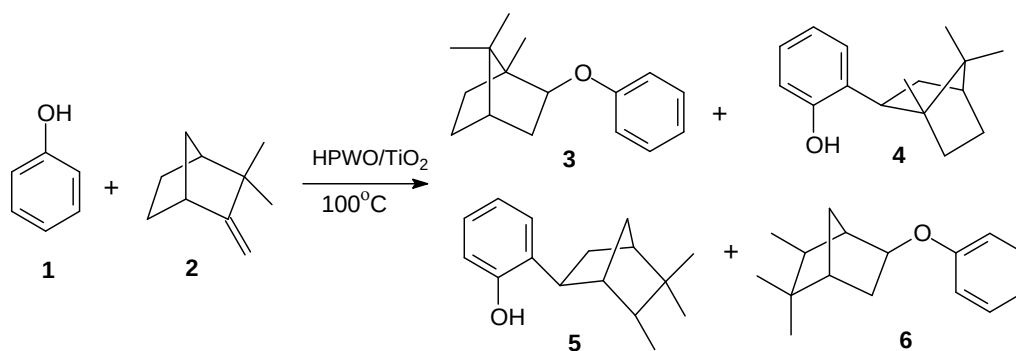


Схема 1.

Таблица 1

Алкилирование фенола камфеном на HPWO/TiO₂ при 100°C

Фенол:камфен	t, ч	Конверсия, %	Селективность, %			
			3	6	4	5
1: 2	4	63	57	10	10	13
1: 1	2	64	7		28	49
2: 1	2	50	6		30	48

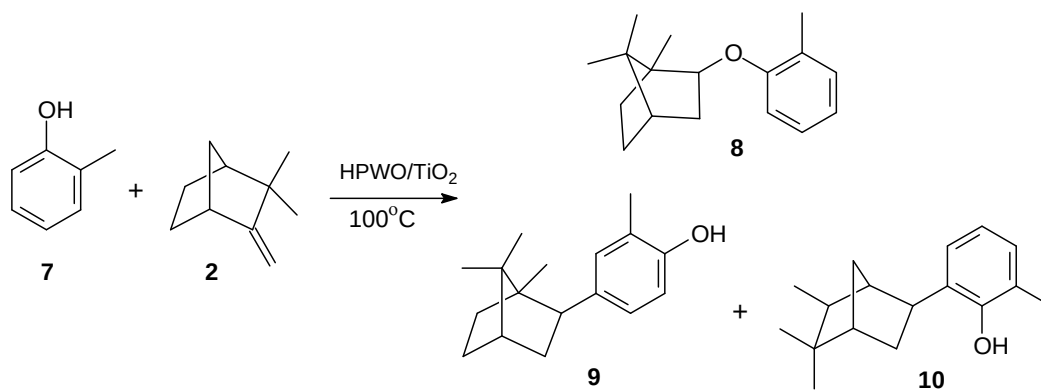


Схема 2.

Таблица 2

Алкилирование о-крезола на гетерополикислотах, нанесенных на оксид титана

Катализатор	t, °C	t, ч	Конверсия, %	Селективность, %			
				8	9	10	ТФ
HPWO/TiO ₂	100	3	81	25	32	33	10
HSiWO/TiO ₂	100	3	71	39	27	24	10

Таблица 3

Влияние соотношения реагентов на алкилирование *о*-крезола камфеном на HPWO/TiO₂ (100°C)

о-крезол: камфен	t, ч	Конверсия, %	Селективность, %			
			8	9	10	ТФ
1: 2	3	53	77	16		7
1: 1	3	81	25	32	33	10
2: 1	3	77	22	17	42	19

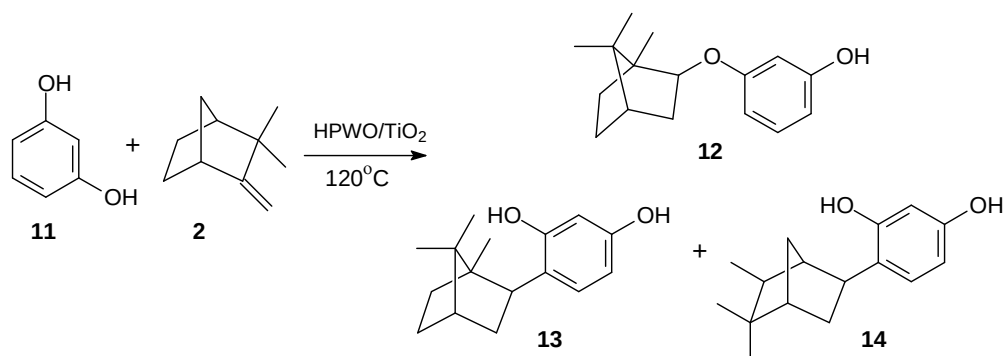


Схема 3.

Алкилирование резорцина **11** камфеном **2** в расплаве при 120°C в присутствии гетерополикислоты HPWO/TiO₂ приводило к сложным смесям моно- и дизамещенных фенолов с изоборнильной и изокамфильной структурами терпенового заместителя. Были выделены 4-изоборнилрезорцин **13** и 4-изокамфилрезорцин **14** с выходами 39 и 30% соответственно (схема 3). Увеличение количества резорцина в реакционной смеси не привело к возрастанию селективности процесса, напротив, наблюдалось значительное осмоление реакционной смеси и снижение выходов основных продуктов. Однако в данных условиях выход изокамфилрезорцина был все-таки выше, чем изоборнилрезорцина. Реакционная смесь с избытком камфена имела крайне сложный изомерный состав.

Взаимодействие фенола, *о*-крезола и резорцина с камфеном с использованием в качестве катализатора HSiWO/TiO₂ протекало аналогично алкилированию на HPWO/TiO₂. Реакцию проводили при эквимольном соотношении исходных реагентов в расплаве, основные про-

дукты алкилирования представлены на общей схеме 4.

В результате алкилирования фенола камфеном на HSiWO/TiO₂ получены фенолы **4** и **5** с выходами 25 и 42% соответственно. Ввиду небольшой конверсии *о*-крезола основные продукты **9** и **10** имели низкие выходы (19 и 17%). Резорцин образовывал 4-изоборнилрезорцин **13** с выходом 46% и 4-изокамфилрезорцин **14** с выходом 22%.

Было изучено взаимодействие фенолов **1**, **7** и **11** с камфеном в присутствии гетерополикислот в растворе различных растворителей. Алкилирование фенолов при кипячении в смеси CH₂Cl₂-CHCl₃ (катализатор HPWO/TiO₂) протекало селективно с образованием фенилизоборниловых эфиров **3**, **8** и **12** в качестве основных продуктов (схема 5). Однако наряду с **12** был выделен диалкилированный резорцин **15**. При алкилировании фенола и *о*-крезола в растворе конверсия фенолов была выше, чем в случае расплавов, эфиры **3** и **8** получены с выходами 56 и 61% соответственно.

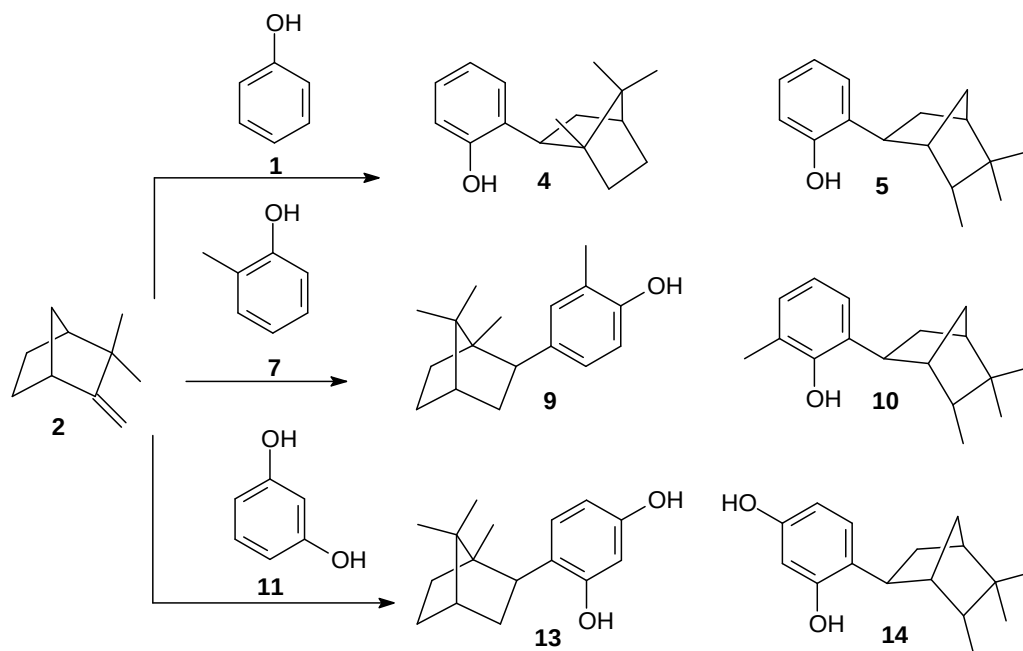


Схема 4.

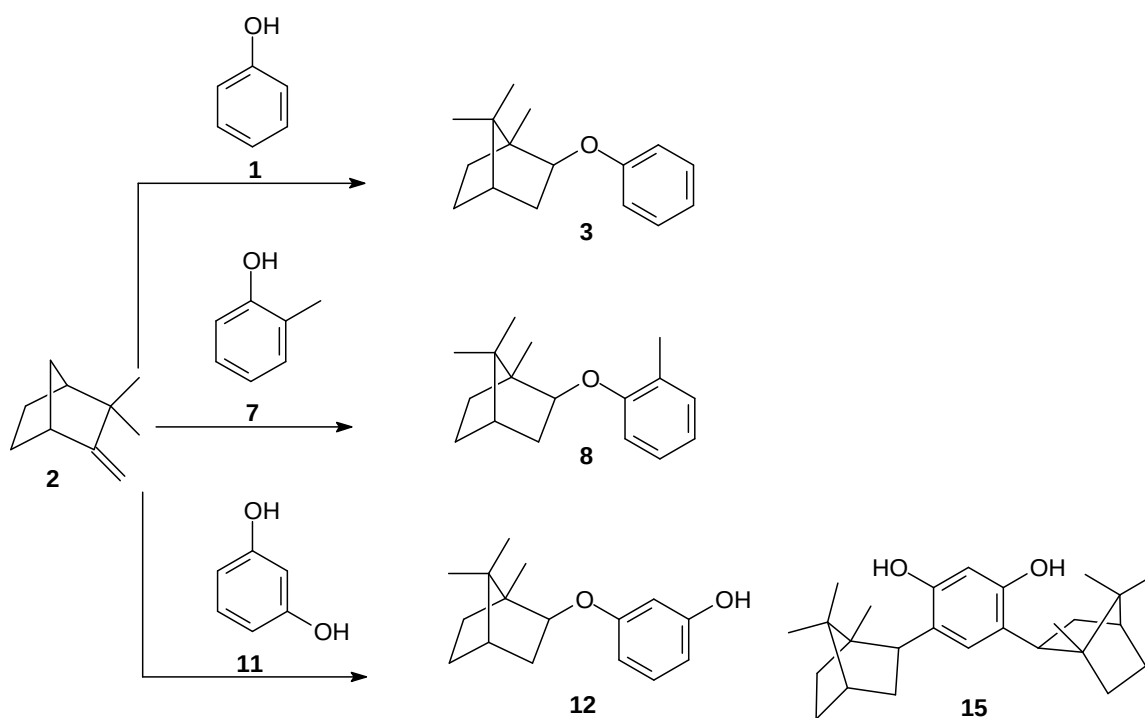


Схема 5.

Замена одного из растворителей в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--CHCl}_3$ на 1,4-диоксан приводила к увеличению выхода 4,6-диизоборнил-1,3-дигидроксибензола **15**. Так проведение реакции при кипячении в CH_2Cl_2 с небольшим количеством 1,4-диоксана способствовало образованию **15**

с селективностью 52% при уровне конверсии резорцина 65%. Алкилирование в системе $\text{CHCl}_3\text{--}1,4\text{-диоксан}$ протекало с селективностью 68% в отношении 4,6-диизоборнил-1,3-дигидроксибензола **15** и более высокой конверсией резорцина (81%).

Выводы:

1. Направление О- или С-алкилирования фенола и о-крезола на гетерополикислотах, нанесенных на оксид титана, главным образом определяется соотношением реагентов.
2. Взаимодействие фенолов с камфеном на гетерополикислотах, нанесенных на оксид титана протекает с образованием продуктов алкилирования с изокамфильным и изоборнильным строением терпенового фрагмента.
3. Алкилирование резорцина избытком камфена на HPWO/TiO_2 в растворе приводит к селективному получению 4,6-диизоборнил-резорцина.

Литература

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С. и др. Бюл. эксперим. биол. и мед. 2010. Т. 149. № 6. С. 660.
2. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В. и др. Химия природных соединений. 2010. № 3. С. 402.
3. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Стрельников В.Н. и др. Сб. статей II Межд. конф. Техническая химия. От теории к практике. 2010. Т. 3. С. 461.
4. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кучин А.В. и др. Известия Волгоградского гос. техн. университета. Серия химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2010. Вып. 7. № 2. С. 133.
5. Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Кучин А.В., Левчук А.А., Шаганская В.Г., Пученин Е.В., Баранов О.И. Патент РФ 2375342. Бюл. № 21 от 10.12.2009.
6. Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Кучин А.В., Левчук А.А., Шаганская В.Г., Пученин Е.В., Баранов О.И. Патент РФ 2387631. Бюлл. № 12 от 27.04.2010.
7. Van Sorge B.J. Catalyst for preparation of *ortho*-alkylated phenols. US Pat. 4097411. 1978.
8. Velu S., Swamy C.S. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminium hydrotalcite-like compounds // Appl.Catal. A: General. 1996. Vol. 145. P. 141-153.
9. Хейфиц Л.А., Аульченко И.С. Терпенофенолы и их применение в синтезе душистых веществ // Химия и технология душистых веществ и масел. М., 1968. Вып. 8. С. 142–190.

Конференции

В 2013 г. Институт химии провел три Всероссийские конференции: III Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов», VIII Всероссийскую научную конференцию «Керамика и композиционные материалы» и школу молодых ученых «Наноструктурированные керамические и композиционные материалы», VIII Всероссийскую научную конференцию «Химия и технология растительных веществ» со школой молодых ученых.

III ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ»

22–26 апреля 2013 г. в Институте химии была проведена **III Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»** в рамках II Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (секция «Химико-технологические науки»).

Оргкомитет конференции получил более 60 материалов от молодых ученых, представляющих 44 организации из 36 городов России, Белоруссии, Украины, Азербайджана и Казахстана: Апатит, Уфы, Петрозаводска, Баку, Челябинска, Бийска, Архангельска, Екатеринбурга, Петрозаводска, Москвы, Харькова, Кирова, Новосибирска, Томска, Санкт-Петербурга, Кубани, Минска, Астаны. Наибольшее число работ представили молодые сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН.

В работе конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» приняли участие 115 человек, 20 – из других городов России: Архангельска, Бийска, Екатеринбурга, Санкт-Петербурга. Среди участников: восемь кандидатов наук разных специальностей, 25 аспирантов и два студента. Они представляли 11 организаций: Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкарский лесной институт, Петрозаводский государственный университет, Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институт технической химии УрО РАН.

Научная программа включала рассмотрение следующих проблем:

- ✓ фундаментальные проблемы реакционной способности химических соединений, механизмы химических реакций, методология органического и неорганического синтеза, научные основы экологически безопасного и ресурсосберегающего использования растительного сырья и его компонентов для получения химических продуктов и материалов, физико-химические основы технологий получения керамических, композиционных и наноматериалов с использованием синтетического и природного (минерального и растительного) сырья;

- ✓ создание новых веществ и материалов на основе полимеров растительного происхождения, фундаментальные проблемы получения физиологически активных соединений на основе синтетических, полусинтетических и природных веществ;

- ✓ асимметрический синтез.

В рамках конференции проходил традиционный ежегодный конкурс научных работ молодых ученых Института химии. Для определения победителей была сформирована комиссия. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.

Оргкомитет и жюри конференции отметили высокий научный уровень абсолютного большинства докладов, практическую направленность работ многих начинающих исследователей. Прошедшая конференция открыла новые возможности для сотрудничества молодых специалистов из разных регионов России.

Участники конференции выразили благодарность оргкомитету, Совету молодых ученых, администрации Института химии Коми НЦ УрО РАН и Президиуму Коми НЦ УрО РАН за высокий уровень ее организации и проведения.

VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ»

17–20 июня 2013 г. в г. Сыктывкар Институтом химии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Научного центра порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Российского химического общества им. Д.И. Менделеева на базе Сыктывкарского государственного университета проведена **VIII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы»** и школа молодых ученых «Наноструктурированные керамические и композиционные материалы».

Конференция собрала ведущих ученых России, Украины, Казахстана для обсуждения на высоком уровне результатов исследований наиболее актуальных задач и приоритетных направлений керамического и композиционного материаловедения, реальных путей интенсификации инновационной деятельности по разработке, внедрению и созданию в России производств изделий на основе наноструктурированных материалов.

Список авторов и соавторов докладов конференции включал 276 человек из России, Украины, Казахстана, представлявших 81 организацию, в том числе 52 научных учреждения РАН, 23 высших учебных заведения, шесть производственных организаций из 42 городов (Москва, Санкт-Петербург, Черноголовка, Екатеринбург, Пермь, Харьков, Алмата и др.).

В работе конференции приняли очное участие 142 ученых и молодых специалистов, в том числе два действительных члена РАН, три член-корреспондента РАН, 26 докторов наук, 36 кандидатов наук, 26 аспирантов, 29 студентов, 11 научных сотрудников и молодых ученых без степени, три представителя Министерства промышленности и энергетики Республики Коми, два человека представляли Министерство экономического развития Республики Коми, четыре – от профильных предприятий.

На конференции заслушан 31 пленарный и 64 секционных доклада, проведена стендовая сессия (23 постера).

В Коми научном центре Уральского отделения РАН и в Институте химии особое внимание уделяется перспективным видам сырья Республики Коми – бокситам, титановому лейкок-

сену, фарфоровым камням, на основе которых созданы уникальные материалы и разработаны конкурентоспособные технологии их переработки.

К началу работы конференции был напечатан сборник материалов докладов (ISBN 978–5–89606–498–5). Из 98 поданных работ – 26 поддержаны грантами РФФИ. Основные направления работы VIII Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» посвящены новейшим достижениям в области керамического и композиционного материаловедения.

В рамках конференции работали две секции, на которых рассматривались следующие проблемы:

Секция «Наноматериалы»:

- ✓ Ультрадисперсные системы и гибридные органо-неорганические материалы.

- ✓ Ультрамалые частицы в гибридных нанокompозитах.

- ✓ Композиционные материалы на основе полимерных матриц.

Секция «Керамические материалы»:

- ✓ Физико-химические основы технологии оксидных и карбидных керамических материалов.

- ✓ Строение, свойства и применение композитов с керамической матрицей.

18 июня 2013 г. состоялся **Круглый стол** «Актуальные проблемы переработки минерального сырья для керамики и композитов».

С докладами выступили: академик Рощевский М.П. (Коми НЦ УрО РАН), член - корреспондент РАН Бамбуров В.Г. (ИХТТ УрО РАН), Иевлев А.А. – Министерство промышленности и энергетики РК, Власенко В.И. – Генеральный директор «Ярега Руда», сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН: к.х.н., с.н.с. Ситников П.А., к.х.н., с.н.с. Истомин П.В., к.х.н., зав. лаб. Кривошапкин П.В., д.х.н., зав. лаб. Рябков Ю.И.

Во время работы конференции проведена школа молодых ученых «Наноструктурированные керамические и композиционные материалы», на которой перед студентами, аспирантами и молодыми научными сотрудниками выступили ведущие специалисты-материаловеды

из крупных научных и промышленных центров России и Украины.

По мнению участников, расширение круга привлекаемых специалистов свидетельствует о возрастающей роли конференции как координирующего центра в области практического материаловедения и широком резонансе результатов ее работы в научном сообществе.

Конференция постановила:

1. Считать, что конференция полностью справилась с поставленными задачами.

2. Отметить направленность большинства представленных лекций, докладов и сообщений не только на фундаментальные научные достижения, но и на практическую реализацию разработок в области нанотехнологий и наноматериалов.

3. Отметить важность проведения круглого стола «Актуальные проблемы переработки минерального сырья для керамики и композитов» и принять решение круглого стола:

✓ Изменить подход к выбору и оценке минеральных ресурсов со стороны ученых – технологов. В настоящее время сложилась ситуация, когда существующие технологии переработки минерального сырья приспособляются под параметры имеющегося сырья. Однако геологи и горнорудная промышленность способны решить и противоположную задачу: при наличии научных разработок, позволяющих создавать продукты с необходимыми потребительскими свойствами, найти и вовлечь в промышленный оборот месторождения минерального сырья с заданными параметрами состава и свойств. Такая постановка задачи может существенно расширить поле активного взаимодействия науки и практики.

✓ Шире и целенаправленнее информировать правительственные органы и производственные предприятия республики об имеющихся передовых научных разработках, позволяющих диверсифицировать имеющиеся или планируемое к строительству производство с целью наиболее полного использования материально-сырьевых ресурсов и получения новых продуктов.

✓ Обратить внимание Правительства Республики Коми на то, что институтами Уральского отделения РАН разработаны и внедрены на опытных производствах на Богословском и Каменск-Уральском заводах, а также в Китае технологии извлечения ценных элементов (скандия и галлия) из красных шламов – отходов

глиноземного производства. Кроме того, Правительством Свердловской области начато финансирование научных работ Уральского отделения РАН по комплексной утилизации красных шламов. Постановка такой работы в республике могла бы в корне изменить существующий в настоящее время подход к проблеме красных шламов строящегося Сосногорского глиноземного завода: вместо их захоронения и последующего многолетнего мониторинга за состоянием шламохранилищ – полное использование этих отходов с производством целого комплекса полезной продукции и устранение возможных экологических последствий многолетнего захоронения красных шламов в результате нештатных ситуаций.

✓ Обратить внимание Правительства РК и ученых на необходимость разработки альтернативных технологий использования каменных углей Печорского бассейна. Подобно горючим сланцам, привлекающим в настоящее время повышенное внимание инвесторов, уголь может использоваться как технологическое сырье, включая энергетическое производство, получение смол, конверсию в жидкое топливо, получению лекарственных препаратов, микроудобрений и т.д. Это актуально и с социально-политической точки зрения, так как внедрение таких технологий может существенно изменить перспективу будущего развития угольных городов республики – Инты и Воркуты.

✓ Предложить Правительству Республики Коми рассмотреть вопрос о целесообразности создания в Сыктывкарском государственном университете кафедры технологии минерального сырья для подготовки квалифицированных специалистов – технологов по созданию и адаптации технологий переработки местного сырья, особенно в области создания производств строительных материалов.

✓ Подготовить и провести специализированные совещания с участием Института химии Коми НЦ УрО РАН, Минприроды Республики Коми и заинтересованными предприятиями.

4. Оргкомитету рассмотреть возможность расширения тематической направленности конференции за счет актуальных направлений, касающихся физико-математических вопросов материаловедения, функциональной керамики и композитов.

5. Поручить оргкомитету распространить информационные сообщения и материалы с ис-

пользованием сайта конференции среди отечественных и зарубежных организаций, которые могут быть заинтересованы в использовании практических разработок, представленных на конференции, а также в журналах «Огнеупоры и техническая керамика» и межотраслевом научно-техническом журнале «Конструкции из композиционных материалов» (ответственный – председатель оргкомитета Кучин А.В.).

6. Поручить оргкомитету координировать подготовку публикаций лучших докладов в международном научно-техническом и производственном журнале «Огнеупоры и техническая керамика» и межотраслевом научно-техничес-

ком журнале «Конструкции из композиционных материалов» (ответственный – Кучин А.В.).

7. Выразить благодарность оргкомитету и председателям оргкомитета академику РАН Анциферову В.Н., член-корреспонденту РАН Кучину А.В. и коллективам Института химии Коми НЦ УрО РАН и Сыктывкарского государственного университета за проведение конференции на высоком уровне и создание необходимых условий для работы ее участников.

8. Провести IX Всероссийскую конференцию «Керамика и композиционные материалы» в 2016 г.



Участники VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы».

VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»

7–10 октября 2013 г. в г. Калининград состоялась **VIII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ»**. Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Балтийским федеральным университетом им. Иммануила Канта при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №13-03-06-063); Российского химического общества им. Д.И. Менделеева; информационного ресурса SciFinder (Chemical Abstracts).

Научная программа VIII Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» включала доклады по направлениям:

1. Изучение состава низкомолекулярных компонентов растительного сырья; синтез аналогов и производных природных соединений.
2. Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ.
3. Лесохимия – технология веществ и материалов.

Сборник материалов VIII Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» состоит из 266 тезисов. Список авторов докладов включает 661 человека из России, Белоруссии, Казахстана, Украины, Узбекистана, Киргизии, Азербайджана, Грузии, Монголии. Очное участие в работе конференции приняли более 100 ученых, среди которых четыре члена-корреспондента РАН, 25 докторов наук, 42 кандидата наук, научные сотрудники, аспиранты.

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и ВУЗов из Калининграда, Архангельска, Барнаула, Бийска, Екатеринбурга, Иванова, Иркутска, Казани, Красноярска, Москвы, Нижнего Новгорода, Новосибирска, Пушкино, Санкт-Петербурга, Сыктывкара, Тольятти, Уфы, Якутска, Владивостока. Кроме российских ученых в конференции принимали участие ученые из Беларуси и Казахстана.

Во время работы конференции было представлено и обсуждено 15 пленарных докладов и лекций, 39 устных секционных и 60 стендовых.

Участники конференции решили:

1. Одобрить работу VIII Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ».

2. Считать целесообразным продолжение работ в области всестороннего изучения и практического применения растительных веществ.

3. Признать правильным организацию и проведение в рамках конференции Школы по биорганической химии и химии природных соединений для молодых ученых, работающих в данной и смежных областях науки.

4. Обратить особое внимание на максимально возможную интеграцию усилий академической, вузовской и отраслевой науки.

5. Рекомендовать докладчикам представить материалы для опубликования в журналах «Известия Академии наук. Серия химическая» и «Химия растительного сырья».

6. Провести IX Всероссийскую конференцию «Химия и технология растительных веществ» через два года на базе ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук» (г. Москва).

События

23.05.13 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН состоялась встреча с Главой Республики Коми Вячеславом Михайловичем Гайзером. Эта встреча была приурочена ко Дню химика, который традиционно отмечается в последнее воскресенье мая. На ней планировалось обсудить проблемы академической науки. На встрече присутствовали представители министерств экономики, развития промышленности и транспорта, руководители крупнейших ВУЗов Республики, Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН Асхабов А.М., сотрудники Института химии.

Эта встреча очень важна для Российской науки в целом, на ней были затронуты важные вопросы в части создания продукта и дальнейшего его продвижения в массовое про-

изводство. Необходимо было показать, что нет взаимосвязи между исследовательскими Институтами, занимающимися созданием инновационных разработок в стенах своих лабораторий и дальнейшим продвижением этих разработок. Хотя они интересны практически и могут иметь спрос как в регионе, так и на мировом рынке.

В стенах Института химии Коми НЦ УрО РАН создана научно-инновационная инфраструктура, подготовлен ряд инновационных разработок, ориентированных на практическое использование в рамках стратегии развития региона. Специалисты Института химии имеют высшую научную квалификацию по приоритетным направлениям развития химического материаловедения и переработки природных ре-

сурсов и готовы выступать в роли экспертов и авторов новых инновационных проектов. Достижения ученых Института неоднократно отмечались золотыми и серебряными медалями, гран-при, высшими дипломами научно-технических и инновационных выставок. Участие наших специалистов в республиканских (региональных) проектах могло бы привлечь в республику инвесторов для развития высокоэффективных технологий и создать достойную альтернативу примитивному вывозу сырья в более развитые промышленные центры.

Директор Института Кучин А.В. обратил внимание на тот факт, что в Республике нет отраслевой науки, нет связующего звена между академическими учреждениями, производящими опытные образцы продукта, и масштабным производством этого продукта. Разработки, созданные в стенах исследовательских институтов, в основном там и остаются, потому что нет дальнейшей заинтересованности, нет рекламы, нет инвестиций.

Глава РК Гайзер В.М. согласился с тем, что продвижение созданных в стенах исследовательских институтов продуктов не должно входить в функции самих ученых. Он также отметил, что в Республике «...нет системы продвижения продукта научных разработок. Программы, которые действуют у минпрома и минэкономики, направлены на какой-то сформированный продукт, не на его масштабирование, а на создание какого-либо опытного производства, лишь на локальный участок. Этого недостаточно. Претензии, прежде всего, к экономическому блоку Правительства». Он также отметил, что «...власть должна помочь науке воплотить разработки в полноценное производство».

Глава Коми попросил сотрудников Института сформулировать свои предложения для заседания Президиума Правительства и перечислить проблемы, которые мешают продвижению исследований в производство. Он также обратился к ученым, чтобы с их стороны были подготовлены предложения по развитию научных предприятий, с возможным участием в федеральных проектах, в том числе и «Сколково».

На состоявшейся встрече выступил также Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН Асхабов А.М., предложивший «вынести то производство, что уже ведется в Институте, за пределы Коми научного центра, создав при этом единый кластер». На просьбу Главы разработать техническое задание, он пояснил: «Задание уже готово и его передавали в Госсовет». Глава Коми попросил отправить техническое задание также и ему, и обосновать в нем те площади, что потребуются для объекта.

Вячеслав Михайлович также призвал к более тесному сотрудничеству Институтов Коми НЦ с ВУЗами Республики, чтобы заинтересовать молодежь уже имеющимися разработками. Он подчеркнул, что только объединив усилия, можно заинтересовать молодое поколение в получении качественного образования, молодежь должна видеть, что у Республики есть потенциал, есть будущее.



На фото зав. лабораторией химии растительных полимеров, к.х.н. Удоратина Е.В. рассказывает о разработках лаборатории.



На фото к.х.н., старший научный сотрудник Ситников П.А. рассказывает о возможных областях применения щелочестойкой стеклопластиковой арматуры.



На фото зав. лабораторией ультрадисперсных систем, к.х.н. Кривошапкин П.В. демонстрирует разработки лаборатории.

Юбиляры

Бугаева Анна Юлиановна



1 января 2013 г. отметила юбилей кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем **Бугаева Анна Юлиановна**.

Анна Юлиановна родилась в с. Мохча Ижемского района Республики Коми. В 1980 г. окончила школу и поступила в Сыктывкарский государственный университет на химико-биологический факультет по специальности «Химия». После окончания университета работала преподавателем химии в СПТУ №8 г. Сыктывкара. В 1987 г. принята на работу в Отдел химии Коми НЦ УрО РАН старшим лаборантом лаборатории физики и химии твердого тела, затем – младшим научным сотрудником.

В 2003 г. – переведена в должность научного сотрудника лаборатории «Коллоидно-химического материаловедения». В этом же году ею защищена кандидатская диссертация. В 2005 г. – переведена в должность старшего научного сотрудника.

Анна Юлиановна – высококвалифицированный специалист в области создания керамических наполненных композиционных материалов, обладающих субмикро- и нанокристаллической структурой, полученных по золь-гель способу, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Имеет хорошие навыки экспериментальной работы, принимает участие в конференциях различного уровня, регулярно выступает с отчетами на годовых конференциях Института. В качестве ответственного исполнителя работ принимает участие по программам фундаментальных исследований РАН и ее отделений, научным грантам РФФИ. Активно участвует в общественной жизни Института химии: является членом различных комиссий, ответственной за соблюдением в лаборатории требований и норм охраны труда и техники безопасности при проведении экспериментальных работ, выполняет обязанности уполномоченного по охране труда. Оказывает помощь аспирантам и студентам, работающим в лаборатории.

Анна Юлиановна – член Всероссийского химического общества им. Д.И. Менделеева, член Керамического общества России, Нанотехнологического общества России, она – организатор и активный участник Всероссийских конференций, проводимых в Республике Коми по материаловедению.

Анна Юлиановна – автор более 80 научных работ.

В 2006 г. – за высокие научные достижения Бугаева А.Ю. награждена Почетной грамотой Института химии и Почетной грамотой Коми НЦ.

В 2011 г. – награждена Почетной грамотой Уральского отделения РАН.

В 2012 г. – Почетной грамотой РАН.

Дёмин Валерий Анатольевич



9 марта 2013 г. отметил 65-летний юбилей доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии Коми научного центра УрО РАН **Дёмин Валерий Анатольевич**.

Валерий Анатольевич родился в г. Воркута. В 1955 г. вместе с семьей переехал в Сыктывкар. После окончания школы поступил в Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности. Затем перевелся на химико-технологический факультет Ленинградской Лесотехнической Академии. После ее окончания направлен на работу в ЦНИИ бумаги младшим научным сотрудником в лабораторию бумаги, где принимал участие в исследованиях по разработке технологии ее изготовления. В 1975 г. поступил на работу в Отдел химии Коми филиала АН СССР младшим научным сотрудником лаборатории химии древесины. В 1979 г. – защитил кандидатскую диссертацию. В 1986 г. – переведен в должность научного сотрудника той же лаборатории, в 1988 г. – назначен старшим научным сотрудником, 1996 г. – ведущим научным сотрудником. В 1997 г. – был избран заведующим лабораторией химии древесины Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 1998 г. В.А. Демину присуждена ученая степень доктора химических наук.

В 2009 г. – Валерий Анатольевич переведен на должность главного научного сотрудника лаборатории «Химии растительных полимеров» Отдела органического синтеза, химии и технологии растительных веществ. С 2010 г. – глав-

ный научный сотрудник той же лаборатории по совместительству.

Валерий Анатольевич – видный специалист в области физико-химии окислительных превращений лигноцеллюлозных материалов. Им разработаны приемы активации и избирательной окислительной деструкции лигнина сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и озоном. Практическим приложением этих исследований является ряд изобретений по экологически безопасной отбелке сульфатной целлюлозы, модификации сульфатной и хлопковой целлюлозы в МКЦ, кулонометрическому анализу. Им разработаны методы получения микрокристаллической целлюлозы и лигноцеллюлозных порошков, разработаны, аттестованы и внесены в государственный реестр методики выполнения измерений для определения лигнинных веществ в природных, очищенных и сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Разработаны способы получения сорбентов нефтепродуктов на основе волокнистых полуфабрикатов и отходов целлюлозных материалов; способы очистки акваторий и территорий от загрязнений нефтью.

Валерием Анатольевичем проведена большая организационно-методическая работа по лицензированию специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», созданы лаборатория и класс промышленной экологии, налажен учебный процесс.

Под руководством В.А. Демина защищено шесть кандидатских диссертации. Он автор более 300 научных работ, в том числе монографии «Электрохимическая отбелка сульфатной целлюлозы», 33 патентов Российской Федерации и авторских свидетельств.

На протяжении многих лет Валерий Анатольевич является членом Ученого совета Института химии.

Заслуги ученого отмечены: знаком «Изобретатель СССР», Почетной грамотой Совета министров Республики Коми (1994 г.); Почетной грамотой Республики Коми (1998 г.), Почетной грамотой Российской академии наук и профсоюза работников РАН (1999 г.), Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН. В 2007 г. Демину Валерию Анатольевичу присвоено звание «Заслуженный работник Республики Коми».

Беляев Валерий Юрьевич



6 мая 2013 г. отметил 50-летний юбилей кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Физико-химических методов исследования» **Беляев Валерий Юрьевич**.

Валерий Юрьевич родился в Сыктывкаре, после окончания средней школы №14 поступил на учебу в Сыктывкарский государственный университет на химико-биологический факультет. В 1985 г. окончил его с присвоением специальности «Химия». Затем распределен в Отдел информатики и автоматизации Института биологии Коми филиала академии наук СССР.

Еще будучи студентом Валерий Юрьевич начал проявлять интерес к научной работе: принимал участие в научных студенческих конференциях, олимпиадах, выставках, семинарах. В 1988 г. после окончания аспирантуры Беляев В.Ю. был принят на должность младшего научного сотрудника в Отдел химии Коми НЦ УрО РАН. В 1993 г. – переведен на должность научного сотрудника аналитической группы. С 1996 г. – работал научным сотрудником лаборатории физико-химии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 1999 г. – переведен на должность старшего научного сотрудника той же лаборатории. В 1998 г. В.Ю. Беляеву присуждена ученая степень кандидата химических наук.

С 1999 по 2010 г. Валерий Юрьевич работал по совместительству доцентом кафедры целлюлозно-бумажной промышленности и лесохимии технологического факультета Сыктывкарского лесного института. Им были разработаны и читались курсы лекций по дисциплинам «Химия древесины и синтетических полимеров», «Физика и химия лигнина и целлюлозы». Под его руководством выполнено и защищено шесть дипломных работ.

С 2001–2006 гг. Беляев В.Ю. был членом Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН. В настоящее время является уполномоченным по охране труда в лаборатории ФХМИ.

В 2004 г. решением ВАК РФ Беляеву В.Ю. присуждено ученое звание «доцент» по специальности «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины». В 2005 г. Валерий Юрьевич переведен на должность старшего научного сотрудника лаборатории «Физико-химических методов исследования», где работает в настоящее время.

Его научные интересы связаны с химией и технологией растительных полимеров, а также физико-химией растворов высокомолекулярных соединений. Им проведен цикл работ по исследованию образцов диоксанлигнинов различных растений. Получены новые данные о топологической структуре и конформациях макромолекул лигнина различного таксономического происхождения. Он имеет 74 научные работы и 1 патент.

За время работы в Институте химии Валерий Юрьевич зарекомендовал себя как грамотный, целеустремленный, высококвалифицированный специалист.

В 1999 г. за весомый вклад в развитие фундаментальной науки Беляев В.Ю. награжден Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН. В 2006 г. – Почетной грамотой Президиума Коми НЦ УрО РАН. В 2011 г. – за значительный вклад в развитие научных исследований – Почетной грамотой Уральского отделения РАН.

Садыков Раис Асхатович



18 июля 2013 г. отметил 65-летний юбилей доктор химических наук, заведующий лабораторией «Физико-химических методов исследования» **Садыков Раис Асхатович**.

Раис Асхатович родился в с. Чишмы, Чишминского района Республики Башкортостан. В 1971 г. закончил физический факультет Новосибирского государственного университета. С 1971–1974 гг. являлся аспирантом Башкирского филиала АН СССР. После окончания аспирантуры был принят на работу в Институт химии Башкирского филиала АН СССР на должность младшего научного сотрудника, затем – старшим научным сотрудником. С 1992 – 2009 гг. работал старшим научным сотрудником Института нефтехимии и катализа РАН. В 1977 г. ему присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук. В 2009 г. – доктора химических наук.

В Институт химии Коми НЦ УрО РАН Раис Асхатович принят на работу в 2009 г. на должность заведующего лабораторией «Физико-химических методов исследования». Под его руководством и при непосредственном участии проводится исследование физико-химических свойств новых стерически затрудненных фенолов с природными терпеновыми заместителями (терпенофенолов) с целью выявления особенностей механизма их антиоксидантного действия. Ему удалось найти условия стабилизации, впервые зарегистрировать и интерпретировать спектры ЭПР феноксильных радикалов, полученных при окислении терпенофенолов. Под руководством Садыкова Р.А. методом двумерной спектроскопии ЯМР проведены дополнительные эксперименты и подготовлена к защите кандидатская диссертация Белого В.А.

К научным интересам Раиса Асхатовича можно отнести ЭПР и ЯМР - спектроскопии, механизм радикальных реакций, металлоорганические соединения, структурная химия, новые антиоксиданты.

Совместно с лабораторией химии окислительных процессов Раис Асхатович принимает участие в выполнении программы по изучению механизма окисления сераорганических соединений под действием диоксида хлора, изучает свойства алколюатов алюминия спектральными методами (совместно с с.н.с. Матвеевым Ю.С.).

В 2011 г. общим собранием Института химии Коми НЦ УрО РАН Раис Асхатович избран членом Ученого Совета.

Садыков Р.А. – автор более 180 научных публикаций, имеет восемь патентов на изобретения, является экспертом конкурсов проектов фундаментальных исследований УрО РАН.

В 2010 г. награжден почетной грамотой Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Рязанов Михаил Анатольевич



24.02.2013 г. ушел из жизни известный ученый, специалист в области физической химии и химии растворов, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской Академии Естественных наук, действительный член Нью-Йоркской Академии наук, Заслуженный работник Республики Коми, главный научный сотрудник Института химии Коми НЦ УрО РАН **Михаил Анатольевич Рязанов**.

Михаил Анатольевич родился в 1935 г. в г. Ленинград. С начала Великой Отечественной войны и до июня 1942 г. находился в блокадном Ленинграде, за что ему был присвоен знак «Житель блокадного Ленинграда». После окончания средней школы поступил в Ленинградский государственный университет на химический факультет, где получил квалификацию радиохимик. После окончания университета с 1959 по 1970 г. работал в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина сначала старшим лаборантом, а затем младшим научным сотрудником, там же закончил аспирантуру. Михаил Анатольевич более 36 лет своей жизни посвятил преподавательской деятельности, вел большую педагогическую работу со студентами, работал в высших учебных заведениях Республики Коми. С 1970 по 1973 г. 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», ряд спецкурсов, вел лабораторные и практические занятия, являлся руководителем курсовых и дипломных работ.

С 2006 г. и до последних дней М.А. Рязанов работал главным научным сотрудником Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Научными интересами Михаила Анатольевича были: химическая термодинамика, физическая химия растворов, физико-химический анализ растворов, структура воды и водных растворов, разработка научных основ переработки водных растворов, природных и сбросных вод и естественных рассолов, радиохимия.

Его заслугами 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 (изопиестический метод физико-химического анализа растворов). Обоснование и развитие модели двух состояний молекул в жидкой воде и водных растворах. Магнитная обработка воды и водных растворов. Созданная им теория подхода к изучению кислотно-основных свойств с помощью метода рК-спектроскопии нашла применение в приложении к множеству различных природных объектов и сложных многокомпонентных систем. По сути это была его школа мастерства.

Михаил Анатольевич совместно с А.М. Асхабовым принимал участие в разработке квартарной концепции возникновения новой фазы в гомогенной системе, эта концепция использована для предсказания эволюции морских и озерных вод и кристаллообразования в них.

Рязанов М.А. — автор более 200 научных работ, среди которых три монографии и пять

учебных пособий. Его заслуги в области образования и научной деятельности неоднократно отмечались различными дипломами и наградами.

Михаил Анатольевич был добрым, отзывчивым человеком, опытным наставником, терпеливым педагогом. Он учил своих учеников точности в обращении с фактами, настоящей профессиональной добросовестности, терпению. Не секрет, что учитель продолжается в своих учениках, а количество учеников Михаила Анатольевича сложно подсчитать. Среди его выпускников не только кандидаты, но и

доктора наук. Несмотря на всю неординарность мышления, он был очень прост в общении, деликатен с собеседником, умел доступно объяснить сложные вещи. Михаил Анатольевич был полон жизненной энергии, оптимизма, трудолюбия. Очень горько сознавать, что ушел из жизни такой человек. Многие, кто с ним соприкасались, испытывают чувство щемящей пустоты и осознают невосполнимую потерю – талантливого человека и мудрого Учителя. Учителя с большой буквы.

Светлая ему память.

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ

Избран на общем собрании научных сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН,
утвержден постановлением Президиума Уральского отделения РАН №6–5 от 29 июня 2011 г.

Председатель совета
КУЧИН
Александр Васильевич
член-корреспондент РАН

Зам. председателя
РУБЦОВА
Светлана Альбертовна
доктор химических наук

Ученый секретарь совета
КЛОЧКОВА
Ирина Владимировна
кандидат химических наук

ОВОДОВ
Юрий Семенович
академик РАН

ДЁМИН
Валерий Анатольевич
доктор химических наук

РЯБКОВ
Юрий Иванович
доктор химических наук

РЯЗАНОВ
Михаил Анатольевич
доктор химических наук

САДЫКОВ
Раис Асхатович
доктор химических наук

ЧУКИЧЕВА
Ирина Юрьевна
доктор химических наук

БЕЛЫХ
Дмитрий Владимирович
доктор химических наук

УДОРАТИНА
Елена Васильевна
кандидат химических наук

ПИЙР
Ирина Вадимовна
кандидат химических наук

ИСТОМИН
Павел Валентинович
кандидат химических наук

КРИВОШАПКИН
Павел Васильевич
кандидат химических наук

ЛОГИНОВА
Ирина Валериановна
кандидат химических наук

СИТНИКОВ
Петр Александрович
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

Александр Васильевич КУЧИН

чл.-корр. РАН, доктор химических наук
(8212) 21-84-77; 21-99-16
kutchin-av@mail.ru

Заместитель директора по научной работе, заведующая лабораторией химии окислительных процессов

Светлана Альбертовна РУБЦОВА

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

Заведующая лабораторией

химии растительных полимеров

Елена Васильевна УДОРАТИНА

кандидат химических наук
(8212) 21-99-61
udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией ультрадисперсных систем

Павел Васильевич КРИВОШАПКИН

кандидат химических наук
(8212) 21-99-16
krivoshapkin@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) 21-90-95 (доб. 51)
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
klochkova-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

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2013

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет Н.В. Андреева
Дизайн обложки В.Э. Грасс

Лицензия №0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.
Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 14,25.
Тираж 300 экз.
Заказ № 6331.

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



Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Центр оперативной полиграфии»
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 70, оф. 209.