



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ

2015

Сыктывкар 2016

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2016. 120 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2015 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 2015 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
ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ	6
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2015 г.	7
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ	11
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ	12
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ В РАМКАХ "ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013–2020 ГОДЫ"	12
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ	25
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	26
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2015 г.	32
ПУБЛИКАЦИИ	34
ИННОВАЦИИ	34
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	34
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В 2015 г.	37
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	38
СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ	38
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	42
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α -МАНГОСТИНА	42
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	45
СИНТЕЗ И МЕМБРАНОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ С МОНОСАХАРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ	49
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАКРОВОЛОКОН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	52
СИНТЕХ МАХ-ФАЗ Ti_3SiC_2 И Ti_4SiC_3 ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ TiO_2 КОМБИНИРОВАННЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЕМ	59
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ И $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ ($M - Cr, Fe$)	67
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИПРЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СУБСТАНЦИЯХ	71
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕКТИНОВ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ (РЕГУЛЯТОРОВ) РОСТА ПРИ ПРОРАЩИВАНИИ СЕМЯН СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ЕЛИ СИБИРСКОЙ	76
СИНТЕЗ БИС-СУЛЬФИДОВ С МОНОТЕРПЕНОВЫМИ И МОНОСАХАРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ	80
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДОВ (ОКСИГИДРОКСИДОВ) АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА(III), ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ	83
ОКИСЛЕНИЕ 10-СУЛЬФАНИЛИЗОПИНОКАМФЕОЛА ДИОКСИДОМ ХЛОРА	97
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ Sc, In, Ga-ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА	100
ЭКСПЕДИЦИИ	105
КОНФЕРЕНЦИИ	106
СОБЫТИЯ	110
ЮБИЛЯРЫ	111
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ	115
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ	116

Структура Института

ДИРЕКЦИЯ

Директор

Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Помощник директора

Альбина Фоатовна БУГАЁВА

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

Ведущий специалист по кадрам

Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА

Ведущий юрист-консульт

Александр Владимирович КАПИТОНОВ

Ведущий инженер по патентной

и изобретательской работе
Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Ведущий документовед

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: Юлия Владимировна МАРТАКОВА

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 оснащённости 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»;
- 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;
- Прибор синхронного термического анализа (ТГ-ДСК/ДТА) STA 409 PC/4/H фирмы «Netzsch Geraetebau GmbH» (Германия);
- ИК Фурье спектрометр «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
- Сканирующий фотоседиментограф Analysette - 20 фирмы «Fritsch»;
- Элементный анализатор CHNS «Vario MICRO cube» (Германия);
- Автоматические цифровые поляриметры P3002 RS, PolAAr-3001;
- Дериватограф Q – 1500 D;
- Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
- Ультрацентрифуга MOM – 3180;
- Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
- Машина разрывная IP5057 – 50;
- Испытательный пресс ИП – 100;
- Бидистиллятор;
- Шкафы сушильные: «Универсал-3В», ES-4610;
- Центрифуги: УО – 01.00.000; CM-6M.01; CM-6M;
- 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;
- Печи вакуумные: СШВЗ – 1.25/25 – ИГ; СНВЗ – 1,3.1/16 – ИЗ;
- Ротационные испарители: «Heidolph»; IP-1; IP-10; «Hei-VAP Advantage»;
- Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
- Генератор азота NM30LA (США);
- Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
- Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS»;
- Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus;
- Платформа для параллельного синтеза Poly BLOCK;
- Фрезерно-сверлильный станок;
- Титратор цифровой «Biotrate»;
- Термостат ТКВ-2;
- Вакуумные насосы;
- Комплект «Титрион-Base-1»;
- Магнитные мешалки;
- Электропечь лабораторная «SNOL»;
- Генератор водорода «Цвет Хром-8»;
- Микроскоп «Альтами CM 1065-T»;
- Прибор для получения особо чистой воды «Водолей»;
- Аналитические весы;
- Весы неавтоматического действия «ACCULAB»;
- pH-метры.

Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.

Сервер Института входит в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Официальный сайт Института: www.chemi.komisc.ru.

Итоги года

ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

44. Фундаментальные основы химии

1. № 0413-2014-0001 Тема: «Поиск новых реакций и совершенствование методов получения природных изопреноидов, порфиринов и гетероциклических соединений; научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья».

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

2. № 0413-2014-0023 Тема: «Структурные особенности строения растительных макромолекул, их трансформация, в том числе каталитическая, с целью получения инновационных материалов».

Руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

3. № 0413-2014-0024 Тема: «Изучение механизмов свободнорадикальных редокс процессов сераорганических соединений и терпенофенолов магнитно-резонансными и спектральными методами».

Руководитель: д.х.н. Садыков Р.А.

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

4. № 0413-2014-0002 Тема: «Разработка физико-химических основ и высокоэффективных методов получения новых конструкционных, полифункциональных керамических, полимерных и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного – минерального и растительного сырья».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И., к.х.н. Кривошапкин П.В.

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

5. № 0413-2014-0025 Тема: «Разработка инновационных фармакологических субстанций и материалов медицинского назначения на основе компонентов природного происхождения для лечения социальнозначимых заболеваний».

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

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2015 г.

44. *Фундаментальные основы химии.***1. Разработан потенциометрический метод изучения гетерогенных реакций кислородных соединений хлора – диоксида хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона в условиях окислительно-восстановительных превращений лигноцеллюлозных композиций.**

В результате изучения изменений редокс потенциала системы $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ и pH разбавленных растворов диоксида хлора показано, что его разложение в воде протекает с образованием хлорноватистой и соляной кислот. Реакции диоксида хлора с остаточным лигнином сульфатной целлюлозы в слабокислой среде протекают в условиях основного катализа, общий вид кинетического уравнения при этом: $v = k_{\text{эф.}}[\text{ClO}_2][\text{L}][\text{OH}^-]^{0,26}$. Дробный показатель степени обусловлен сложным характером воздействия ионов H^+ и OH^- на структуры остаточного лигнина и многообразием путей химических реакций диоксида хлора с активными центрами лигнина.

*Исполнители: гл.н.с., д.х.н. Демин В.А., асп., м.н.с. Мухрыгин К.С., м.н.с. Липин И.В.
Лаборатория химии растительных полимеров.*

2. Впервые осуществлена функционализация природного пренилированного гидроксиксантиона α -мангостина с использованием реакции аминотетирования и С-алкилирования (бензилирования) 4-бромметил-2,6-диалкилфенолами и показана высокая реакционная способность положения С-4 молекулы α -мангостина в отмеченных превращениях.

Для синтезированных соединений проведен скрининг биологической активности на модели H_2O_2 -индуцированного гемолиза эритроцитов и показано, что введение морфолинометильного и пиперидинометильного фрагментов приводит к снижению токсичности и увеличению мембранопротекторной активности для полученных аминотетильных производных в сравнении с исходным α -мангостином.

Модификация молекулы α -мангостина в положении С-4 и исследование закономерности «структура–активность» у полученных произ-

водных представляют интерес с целью создания новых перспективных биоантиоксидантов.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Буравлёв Е.В. (лаб. органического синтеза и химии природных соединений Института химии Коми НЦ УрО РАН), к.б.н., с.н.с. Шевченко О.Г. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН).

3. Разработан стереоселективный синтез новых хиральных индукторов – гидрокситиолов пинановой и карановой структур и дисульфидов на их основе.

Важное направление химии терпенов – их модификация серосодержащими реагентами с целью получения высокоэффективных хиральных индукторов, которые являются ключевыми синтонами в асимметрическом синтезе хиральных сульфоксидов, тиосульфидов, сульфиминиев, сульфинамидов и хиральных α -разветвленных аминов.

*Исполнители: асп., м.н.с. Банина О.А., к.х.н., н.с. Сударинов Д.В., к.х.н., с.н.с. Фролова Л.Л.
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, лаборатория химии окислительных процессов.*

4. Впервые синтезированы дисульфиды с монотерпеновыми и моносахаридными фрагментами в различных комбинациях.

Осуществлен синтез дисульфидов на основе 6-тиодиизопропилиденгалактопиранозы (a-SH), 1-тиодиизопропилиденфруктопиранозы (b-SH), неоментантиола (A-SH), изоборнантиола (B-SH), цис-миртантиола (C-SH), миртантиола (D-SH) и транс-вербентиола (I-SH) методом окисления их смесей йодом. Установлено, что основными продуктами окисления терпеновых и углеводных тиолов являются несимметричные дисульфиды. Наибольшее их количество образуется при окислении смеси диацетонфруктопиранозного тиола (b-SH) и изоборнантиола (B-SH) – до 90% от общего количества продуктов, наименьшее в случае неоментантиола (A-SH) – 51%. Симметричные дисульфи-

ды с терпеновыми заместителями образуются в количествах от 7 до 41%, с моносахаридными фрагментами (3) – до 13%.

Исполнители: м.н.с. Пестова С.В., к.х.н., м.н.с. Измestьев Е.С.

Лаборатория химии окислительных процессов.

5. Впервые синтезированы сесквитерпеновые сульфиды с кловановой и кариофиллановой структурами терпеновых фрагментов.

Осуществлен синтез новых сесквитерпеновых сульфидов на основе кариофилленоксида и бензил- и *трет*-бутантиолов в условиях кислотного катализа с использованием кислот

Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и ZnCl_2) и фосфорномолибденовой кислоты. Получены сульфиды с различным строением сесквитерпеновых фрагментов, преобладающим из которых является структура клована. Установлено, что преимущественно образуются сульфиды с кловановой структурой терпенового фрагмента при использовании ZnCl_2 в качестве катализатора (выход 44–63%). Проведено окисление полученных сульфидов до соответствующих сульфинильных и сульфонильных производных.

Исполнители: асп., м.н.с. Гырдымова Ю.В., к.х.н. Измestьев Е.С.

Лаборатория химии окислительных процессов.

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

6. Показана возможность направленного дизайна морфологии получаемых частиц путем варьирования соотношения ионов алюминия и железа (III) в исходном растворе, природы прекурсора, а также использования поверхностно-активного вещества.

Впервые для данной системы в качестве прекурсоров были использованы отдельные и совместные гидрозолы соответствующих оксидов. Показано, что гидротермальная обработка зольей позволяет получить высокодисперсные продукты с повышенными текстурными и сорбционными характеристиками по отношению к токсичным соединениям Cr(VI). Отмечено, что композиционные порошки проявляют большую сорбционную емкость по сравнению с однофазными продуктами.

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

Лаборатория ультрадисперсных систем.

7. Впервые методом вакуумного карбосиликотермического восстановления диоксида титана синтезирована МАХ-фаза Ti_4SiC_3 в виде объемной фазы.

Изучено образование Ti_4SiC_3 в виде объемной фазы при высокотемпературном восстановлении диоксида титана в условиях вакуума с использованием в качестве восстановителя карбида кремния, позволяющего совместить в рамках одного цикла обработки карботермический и силикотермический процессы. Установлено, что на первой стадии восстановления образуется Ti_3SiC_2 , из которого в результате постепенной деинтеркаляции атомов кремния формируется фаза Ti_4SiC_3 .

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

Лаборатория керамического материаловедения.

8. Изучены особенности формирования слоя Ti_5Si_3 при высокотемпературном силицировании титана в газовой атмосфере SiO.

Проведено силицирование тонких пластин из титана марки ВТ 1-0 в газовой атмосфере SiO при 1350°C. Установлено, что в результате силицирования на поверхности титановой пластины формируется пористый слой, состоящий из частиц Ti_5Si_3 с низким содержанием

ем кислорода. Одновременно с этим происходит внедрение кислорода в кристаллическую решетку α -титана, приводящее к образованию твердого раствора α -Ti(O_x). Толщина слоя Ti₅Si₃ и концентрация кислорода в решетке α -титана коррелируют с интенсивностью силицирования. Полученные данные позволяют рекомендовать титан марки ВТ 1-0 в качестве эффективного, не образующего побочных газообразных продуктов поглотителя SiO, при проведении аналитических и лабораторных исследований с участием SiO.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Истомин П.В., асп., м.н.с. Беляев И.М., к.х.н., м.н.с. Истомина Е.И., к.т.н., н.с. Надуткин А.В.
Лаборатория керамического материаловедения.

9. Впервые установлена высокая ионная проводимость для железосодержащих титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$ со структурой типа слоистого перовскита при $t \geq 450^\circ\text{C}$, обусловленная изменениями структуры вблизи фазового перехода. Доля ионной составляющей в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ достигает 0,35 при 700°C .

В кристаллических структурах типа слоистого перовскита блочное строение и допирование атомами переходных элементов влияет на электрофизические свойства, в частности, на температуру начала протекания релаксационных процессов (например, появления ионной проводимости). Изучено влияние замещения титана атомами железа на строение, термическую стабильность, фазовые переходы, электрические и транспортные свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$ со структурой слоистого перовскита ($B2cb$, $0 \leq x \leq 0,5$, число слоев в перовскитоподобном блоке $m = 3$; $Fmm2$, $0,6 \leq x \leq 1,7$, $m = 4$). На графиках показано понижение структуры перовскита с повышением температуры. Наличие фазового перехода объясняет появление ионной проводимости при $t \geq 600^\circ\text{C}$. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ доля ионной проводимости составляет 0,35 при 700°C .

Исполнители: к.х.н., м.н.с. Королева М.С., к.х.н., в.н.с. Пийр И.В.
Лаборатория керамического материаловедения.

10. Получены устойчивые гидрозоли на основе нанокристаллических частиц целлюлозы (НЦ), синтезированных кислотнокаталитической деструкцией с использованием гетерополисоединений.

Установлено, что варьированием параметров лиофилизации гидрозолей НЦ (концентрация частиц, продолжительность процесса) задается морфология материалов: микроламеллярная (ширина ламеллы 10–20 мкм, толщина 0,2–0,5 мкм), микроволокнистая или нановолокнистая (волокна нанометрового диаметра с длиной от 2,0 до 5,0 мкм). Полученные материалы перспективны для применения в качестве плёнок, покрытий и наполнителей, средств доставки лекарств, темплатов для производства оксидной керамики и гибридных органо-неорганических материалов золь-гель методами.

Исполнители: к.х.н., зав. лаб. Удоротина Е.В., к.х.н., н.с. Торлопов М.А.
Лаборатория химии растительных полимеров.

11. Показано, что более высокая антиоксидантная активность диизоборнилзамещенных фенолов по сравнению с традиционными *трет*-бутилзамещенными фенолами обусловлена в основном особенностями пространственного экранирования гидроксильной группы фенола изоборнильными заместителями.

Более высокая антиоксидантная активность 2,6-диизоборнил-4-метилфенола по сравнению с традиционным антиоксидантом 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом обусловлена в основном особенностями пространственного экранирования гидроксильной группы фенола изоборнильными заместителями. Вывод получен в результате исследований методом ЭПР структуры и стабильности ряда феноксильных радикалов, полученных окислением изоборнилзамещенных фенолов; методом ЯМР способности к самоассоциации этих фенолов в растворе; сравнительных расчетов методами квантовой химии пространственных структур изоборнил- и *трет*-бутилзамещенных фенолов и расчетов переходных состояний реакции отрыва H-атома пероксирадикалом этилбензола от 4 фенолов: 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и их монозамещенных по орто-положению аналогов. По-

лученные результаты демонстрируют, что высокое значение константы скорости k_7 взаимодействия 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с перекисными радикалами по сравнению с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом и, соответственно, более высокая антиоксидантная активность обусловлены в основном особенностями пространственного экранирования гидроксильной группы фенола изоборнильными заместителями.

Исполнители: д.х.н., зав. лаб. Садыков Р.А., асп., м.н.с. Сафина Г.Д., к.х.н., н.с. Кузванов И.М., к.ф-м.н., с.н.с. Столыпко А.Л. Лаборатория физико-химических методов исследования.

46. Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем.

12. Проведены систематические исследования по выделению, анализу динамики накопления и характеру изменения моносахаридного состава пектиновых и галактансодержащих полисахаридов, а также связующих гликанов древесной зелени ели *Picea abies*.

Полученные данные важны при оценке качества и определении сроков заготовки древесной зелени ели и могут быть положены в основу разработки новых технологий комплек-

сного использования данного сырья. Впервые в структуре пектинов ели обнаружены остатки терминальной β -L-арабинофуранозы, ранее обнаруженные в полисахаридах пихты сибирской и сосны ладанной, возможно являющиеся отличительной особенностью полисахаридов хвойных растений.

Исполнители: к.х.н., н.с. Макарова Е.Н., м.н.с. Шахматов Е.Г. Лаборатория химии растительных полимеров.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ*44. Фундаментальные основы химии.*

1. Разработана «Методика измерений массовой концентрации катионов титана в пробах природной, питьевой, сточной, технической воды колориметрическим методом» (№ 88-17645-003-2015), регламентирующая анализ содержания катионов титана в водах, прошедших очистку титановым коагулянтom, являющимся инновационным коммерческим продуктом ЗАО «СИТТЕК». Метод определения основан на фотоколориметрическом измерении интенсивности окрашивания раствора комплексного соединения титана (IV) с хромотроповой кислотой при pH=3–5. Диапазон измерений массовой концентрации титана (IV) в анализируемых пробах воды от 0,05 до 0,5 мг/дм³. Методика аттестована в Центре метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ Уральского отделения РАН (Свидетельство № 88-17645-003-RA.RU.310657-2015 от 09.06.2015 г.) и занесена в Реестр Методик России (регистрационный код методики измерений ФР.1.31.2015.21130).

Авторы: к.х.н., с.н.с. Фролова С.В., м.н.с. Кувшинова Л.А.

Лаборатория химии растительных полимеров.

2. Разработана «Методика измерений содержания полипrenoлов в сумме экстрактивных веществ пихты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

Методика аттестована в Центре метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» УрО РАН (свидетельство № 88-17645-87-2014 от 31.10.2014 г.).

Данная методика анализа растительных полипrenoлов методом ВЭЖХ позволяет в одном

эксперименте идентифицировать и определять количественные соотношения полипrenoлов с разным числом изопrenoвых групп. Преимуществами предложенной методики анализа являются небольшое время анализа, возможность анализа не только длинных (20 и более изопrenoвых звеньев), но и довольно коротких пrenoлов (5–7 изопrenoвых звеньев). Количественное определение предложено рассчитывать не по максимальному пику, а по сумме площадей всех пиков, относящихся к полипrenoлам. Это дало возможность не только качественно, но и количественно оценивать содержание полипrenoидов в растительных и лекарственных препаратах. Кроме того, методика отличается существенно менее трудоемкой пробоподготовкой.

Все известные методики анализа полипrenoлов методом ВЭЖХ являются избирательными и каждая из них предназначена только для образцов с определенным числом изопrenoвых групп.

Полипrenoлы и их 2,3-дигидропроизводные (долихолы), обнаруженные во многих растениях и живых организмах, с содержанием в некоторых из них до 2%, проявляют высокую и разнообразную физиологическую активность.

Авторы: к.х.н., с.н.с. Хуршкайнен Т.В., к.х.н., н.с. Патов С.А., Игнатенкова Л.А., Кудерко С.Г. Лаборатория физико-химических методов исследования, лаборатория органического синтеза и химии природных соединений Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН.

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ В РАМКАХ «ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013–2020 ГОДЫ»

Проекты Комплексной программы УрО РАН

1. Проект 15-6-3-6 «Синтез новых гибридных антиоксидантов на основе терпенофенолов».
Руководитель: д.х.н. Чукичева И.Ю.

Синтезированы новые гидроксibenзилфенолы: 2,4-ди-*трет*-бутил-6-{2-гидрокси-5-метил-3-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)бензил}фенол и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-{2-гидрокси-5-метил-3-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)бензил}фенол. Гидроксibenзилфенолы представляют интерес для дальнейшего изучения их антиоксидантных свойств. Выходы продуктов составили 53 и 59% соответственно. Производное с 2,6-ди-*трет*-бутильными группами также получено с выходом 78% исходя из 2-изоборнил-4-метилфенола и 4-бромометил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Строение и состав синтезированных соединений подтверждены спектральными данными и элементным анализом.

2. Проект 15-5-3-12 «Синтез макрогетероциклических соединений на основе хлорофилла *a* и оценка их противоопухолевой активности».
Руководитель: д.х.н. Белых Д.В.

Синтезирован ряд новых порфиринов переходных металлов на основе производных хлорофилла *a* и изучена их фотонезависимая цитотоксическая активность по отношению к клеткам *HeLa*. Выявлено влияние природы центрального атома и строения лиганда на темную токсичность порфиринов на основе производных хлорофилла *a*. Показано, что внедрение катиона цинка приводит к резкому усилению токсичности соединений, в то время как внедрение катионов никеля и меди в большинстве случаев снижает токсичность. Среди исследованных соединений выявлены потенциальные противоопухолевые темновые цитотоксиканты.

3. Проект 15-15-34-68 «Инновационная биотехнология переработки древесной зелени хвойных пород для органического сельского и лесного хозяйства».
Руководитель: д.х.н. Кучин А.В.

На основе эмульсионных экстрактов разработаны кормовая добавка для животных «Вэрва», препараты для растений «Вэрва» и «Вэрва-ель», и проведены испытания.

Применение жидкой кормовой добавки «Вэрва» в рационах поросят повышает сохранность поголовья, а также способствует росту и развитию молодняка, о чем свидетельствуют более высокие среднесуточные приросты в течение всего периода дорастивания. За счет использования в кормлении свиней экстракта пихты нормализуются обменные процессы в организме, повышаются стрессоустойчивость и резистентность животных.

Установлено стимулирующее влияние препаратов «Вэрва-ель» и «Вэрва» на темпы прорастания и развития семян и сеянцев сосны и ели. Отмечено заметное положительное воздействие смеси препаратов на энергию прорастания семян сосны и в меньшей мере – на семена ели. Из сравниваемых видов растений наибольший эффект от применения препаратов отмечен на семенах и сеянцах сосны. На всхожесть семян обоих видов растений и темпы их роста также значительное влияние оказала смесь испытуемых препаратов. Препарат «Вэрва» оказывает положительное влияние на выход из стресса сеянцев ели европейской, в то время как для сосны этого не установлено. «Вэрва» и смесь препаратов оказали заметное стимулирующее влияние на темпы формирования почек сосны, в то время как для ели такого влияния обнаружено не было.

4. Проект № 15-21-3-11 «Направленная химическая трансформация биомакромолекул с целью создания композиционных материалов с

инкорпорированными ультрадисперсными частицами».

Руководитель: к.х.н. Удоротина Е.В.

Выделены полисахаридные комплексы и индивидуальные полисахариды из растительного сырья различного ботанического происхождения. Для этого проведена оценка качественного и количественного состава исследуемой растительной биомассы и ее полисахаридной части. Оптимизирован процесс выделения полисахаридных комплексов из травянистого сырья – соломы ржи и разнотравья. Полисахаридные комплексы, состоящие из гомо- и гетерополисахаридов, выделены в виде технической целлюлозы в волокнистой и порошковой форме. Установлено, что варьирование параметров технологических обработок позволяет регулировать количественный состав и степень чистоты получаемых полисахаридных комплексов.

Выделены пектиновые вещества, галактансодержащие полисахариды и связующие гликаны из древесной зелени ели и надземной части борщевика Сосновского по оптимизированной методике, заключающейся в последовательной обработке сырья при варьировании экстрагентов и условий. Получены данные о сезонных изменениях состава и содержания полисахаридов древесной зелени ели и установлен оптимальный период времени ее сбора для выделения определенных классов полисахаридов, а именно пектинов – сентябрь-декабрь, связующих гликанов класса глюкурононуксиланов – зимне-весенний период. Изучен характер изменения выхода и моносахаридного состава пектиновых полисахаридов и связующих гликанов, выделенных из борщевика в зависимости от условий экстракции. Идентификация моносахаридного состава выделенных фракций позволила установить главные компоненты их углеводных цепей, на основании которых полисахариды отнесены к определенным классам. Показано, что главными полисахаридами, выделенными из надземной части борщевика Сосновского, являются пектиновые полисахариды, экстрагируемые оксалатом аммония.

Кислотно-каталитической трансформацией целлюлозосодержащих материалов тетрагидридом титана в гексане получены порошковые продукты с размерами частиц 52÷55 мкм, с мо-

дифицированной ультрадисперсными частицами титана поверхностью.

Получена ультрадисперсная целлюлоза в органической кислоте в присутствии каталитических количеств фосфорновольфрамовой кислоты и окислителя, способная образовывать устойчивый гидрозоль. Проведено исследование гидрозоля ультрадисперсной целлюлозы.

5. Проект 15-9-3-60 «Металлоксидные каталитически активные материалы с иерархической пористой структурой».

Руководитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Получены устойчивые золи гидроксида никеля и меди, нанесены на поверхность пористой керамики кордиеритового состава. Для нанесения и закрепления предшественников катализатора были выбраны три основных подхода: нанесение вязкой дисперсии на пористую подложку; предварительное нанесение слоя полимера и дальнейшее нанесение слоя предшественников катализатора; поверхностный самораспространяющийся термосинтез. Показано, что после термической обработки на поверхности керамики образуется равномерный слой из наноразмерных частиц оксидов никеля и меди.

6. Проект 15-6-3-42 «Физико-химические основы создания листовых композиционных материалов с керамической матрицей Ti_3SiC_2 из непорошковых слоевых композиций».

Руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

Проведена отработка технологии изготовления слоевых композиций Ti – SiC методом послойной заливки шликера, оценка критической толщины титановых листов при СВС-компактировании слоевых композиций Ti–SiC. Выявлен эффект частичного вытекания титанового расплава из многослойного пакета в ходе СВС-компактирования, обусловленный низкой скоростью инфильтрации расплава в пористую преформу SiC. Предложен способ увеличения глубины проникновения титанового расплава в SiC-преформу за счёт оптимизации химических процессов, протекающих на стадии, предшествующей режиму СВС. В частности, путем варьирования скорости нагрева реакционных композиций предлагается управлять скоростью образования промежуточного

продукта Ti_5Si_3 , способствующего быстрому насыщению титанового расплава кремнием.

7. Проект 15-11-3-37 «Новые коллоидно-химические системы и совершенствование процессов глубокого обогащения кварц-рутилового титанооксидного сырья».

Руководитель: к.х.н. Ситников П.А.

Изучены основные факторы, определяющие эффективность флотационного разделения компонентов кварц-рутиловых композиций – дисперсность частиц, функциональный состав флотореагентов, температура и pH среды. Осуществлены поиск и выбор химических соединений с заданными строением и свойствами, а также их комбинаций в качестве флотационных реагентов для обогатительной переработки минеральных композиций. Проведены экспериментальная проверка и обоснование эффективности новых флотационно-активных химических соединений в качестве реагентов (собирателей) при флотации титаноксидных руд.

8. Проект 15-15-3-71 «Разработка физико-химических основ технологии гибридных эпоксиполимерных композиционных наноматериалов с повышенными трибологическими и прочностными характеристиками для Крайнего Севера».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Проведено исследование химического взаимодействия между фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и поверхностно активными центрами (кислотными и основными Льюисовскими центрами) и гидроксильными группами оксидов (оксиды алюминия, кремния, титана, железа и др.) методами потенциометрического титрования, ИК-Фурье-спектроскопии, ДСК. Установлено, что для оксидов, точка нулевого заряда поверхности которых (pH_{PZC}) ≥ 8 , возможно непосредственно химическое взаимодействие эпоксидных групп с основными Льюисовскими центрами, находящимися на поверхности оксидов по механизму гомополимеризации. Для оксидов с (pH_{PZC}) ≤ 8 на поверхности преобладают электростатические взаимодействия, без образования межфазных химических связей. Изучена кинетика процессов, протекающих на границе раздела дисперсная фаза / полимерная матрица, в зависимости от природы и количества активных функциональных групп. В

дальнейшем планируется провести исследования, направленные на создание научной концепции выбора состава полимерного композиционного материала (олигомер, отвердитель, высокодисперсный модифицирующий компонент) для формирования износостойких тепло- и гидролитически стойких органо-неорганических композиционных материалов с заданными термомеханическими свойствами для экстремальных климатических условий эксплуатации.

9. Проект 15-21-3-16 «O-, S-, N-производные монотерпеноидов: асимметрический синтез и биологическая активность».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Синтезированы исходные бифункциональные монотерпеноиды. В качестве первичных источников хиральности использованы широко распространенные и доступные монотерпеноиды – альфа- и бэтта-пинены, 3-карен, которые превращены в бифункциональные кислородсодержащие и галогенпроизводные. Синтезированы тиолы пинановой структуры. Получены симметричные монотерпеновые дисульфиды, тиолсульфонаты, тиолсульфинаты, сульфокислоты в результате окислительных превращений с использованием ахиральных окислителей и хиральных каталитических систем. Синтезированы несимметричные монотерпеновые дисульфиды, содержащие углеводный фрагмент.

Проекты РФФИ

1. Инициативные

1.1. Проект 14-03-01061-а «Хлорины с фрагментами олигоэтиленгликолей на основе хлорофилла *a*: синтез и оценка противоопухолевой активности».

Руководитель: к.х.н. Худяева И.С.

Синтезирован ряд новых амфифильных хлоринов с фрагментами олигоэтиленгликолей (ОЭГ) в качестве полярной части, отличающиеся длиной олигоэтиленгликольной цепочки (2–6 звеньев), положением полярного фрагмента в макроцикле и строением макроциклической части, а также ряд форбиновых и хлориновых производных хлорофилла *a* с двумя фрагментами олигоэтиленгликолей. Синтезированы цинковые, медные и никелевые комплексы

сы производных хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей на периферии хлоринового макроцикла, а также ряд моно- и дважды аминотетраметиллированных хлоринов с фрагментами олигоэтиленгликолей. Изучена фотонезависимая цитотоксическая активность синтезированных соединений по отношению к клеткам *HeLa*. Среди исследованных порфиринов выявлены потенциальные противоопухолевые темновые цитотоксиканты. Показано, что внедрение катиона цинка приводит к резкому усилению токсичности соединений, в то время как внедрение катионов меди в большинстве случаев снижает токсичность. Полученные порфиринаты цинка перспективны с точки зрения дальнейших исследований в качестве противоопухолевых цитостатиков. Показано, что внедрение фрагмента ОЭГ в некоторых случаях приводит к заметному увеличению темновой токсичности. Такие производные (соединения метилфеофорбид *a* 13(2)-диэтиленгликолевой эфир, хлорин e_6 13-N-метиламид-15-метиловый-17-диэтиленгликолевой эфир, пиррофеофорбид *a* 17-пентаэтиленгликолевой эфир и пиррофеофорбид *a* 17-тетраэтиленгликолевой эфир) могут оказаться интересными с точки зрения дальнейшего исследования в качестве темновых цитостатиков.

1.2. Проект 15-03-09352-а «Хиральные органо-катализаторы на основе природных монотерпеноидов: дизайн и применение в асимметрическом синтезе физиологически активных веществ».

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

На основе 3-карена и α -пинена синтезированы аминоспирты карановой и пинановой структур. Получены их диастереомерные соли с (*R*)-(-)-миндальной кислотой и методом ЯМР спектроскопии определены *de*. Полученные монотерпеновые аминоспирты использованы как органокатализаторы в модельной кросс-альдольной реакции изатина с ацетоном с образованием 3-гидроксииндалоновых производных с *ee* до 80%.

1.3. Проект 13-03-01312-а «Асимметрический синтез сульфанильных производных монотерпеноидов».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Синтезированы новые оптически активные сульфиды, содержащие гетероциклический (триазольный) и терпеновый (миртанильный и каранильный) заместители. Впервые получены сульфиды и сульфоксиды с терпеновым и пиридиновым фрагментами. Разработаны методы синтеза новых сульфидов и дисульфидов, содержащих монотерпеновый и углеводный заместители. Получены и обобщены данные по синтезу сульфидов с неоментантовым и диацетонгалакто-, диацетонфруктопиранозным, моноацетон-глюкофуранозным фрагментами, а также с фрагментами галактопиранозы и фруктопиранозы со свободными ОН-группами с выходами 62–98%. При окислении сульфидов с диацетонзащищенными углеводными фрагментами синтезированы новые сульфоксиды. Получены симметричные дисульфиды с терпеновыми и углеводными фрагментами до 41 и 13% соответственно и несимметричные дисульфиды, содержащие одновременно терпеновый и моносахаридный фрагменты, в количестве 51–90% от общей массы продуктов реакции. Проведена оценка мембранопротекторных и антиоксидантных свойств тиогликозидов с различными терпеновыми фрагментами.

Впервые осуществлен синтез бис-сульфидов с монотерпеновым и моносахаридными фрагментами. Проведен синтез сульфанилиминов на основе неоментан- и изоборнантиола с выходами до 85%. Установлено наличие мембранопротекторных и антиоксидантных свойств полученных сульфениминов. Разработан метод синтеза новых хиральных имидазолметанаминов через сульфенимин, сульфенимины и N-замещенные сульфинамиды на основе неоментантиола. Установлены стереохимические особенности окисления сульфенимина и присоединения реагентов Гриньяра к сульфениминам.

1.4. Проект 15-03-09173-а «Изучение распределения атомов металлов (s-, p-, d-) по катионным позициям структуры пирохлора в замещенных титанатах висмута и его влияния на ионный транспорт».

Руководитель: к.х.н. Пуйр И.В.

Получены никельсодержащие титанаты висмута $Bi_{2-y}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ со структурой типа пирохлора, определена область гомогенности допированных титанатов висмута никелем

$\text{Bi}_{1,6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$ ($0,08 \leq x \leq 0,41$), в которой образуются составы со структурой пирохлора. По результатам исследования магнитных свойств образцов ЭПР и NEXAFS спектроскопий установлено, что атомы никеля находятся в виде Ni^{2+} . Установлена доля атомов никеля, замещающих A(Vi)-позиции в $\text{Bi}_{1,6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$.

Исследованы электрические свойства полученных соединений методом импеданс-спектроскопии.

1.5. Проект 15-08-08472-а «Высокотемпературные керамоматричные композиты $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ с мультисканальной структурой».

Руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

Проведена отработка технологии изготовления непорошковых композиций Ti – SiC для получения керамических материалов с мультисканальной структурой. Выявлены технологические факторы, обеспечивающие формирование заготовок следующими методами: 1) укладка композитных стержней; 2) шликерная заливка сборки титановых стержней; 3) послойная заливка шликера. Получены образцы мультисканальной керамики с каналами круглой и щелевидной формы с характеристическим размером 0,45–1,6 мм. Предложены технические решения для расширения этого диапазона. В частности, для формирования микроканальной керамики предлагается использовать заготовки, полученные методом лазерной резки, а для получения макроканалов предлагается использовать полые заготовки, изготовленные методом ленточной намотки. Выявлены параметры пространственной организации реагентов и режимов термической обработки, обеспечивающие формирование плотных межканальных стенок. Установлено, что скорость инфильтрации титанового расплава в SiC-преформу оказывает решающее влияние на размер и микроструктуру межканальных стенок. Изучены основные закономерности фазообразования, формирования микроструктуры и канальной структуры при инициировании безгазового горения непорошковых композиций Ti–SiC в зависимости от параметров пространственной укладки реагентов и режимов термической обработки.

1.6. Проект 13-03-00132-а «Синтез анизотропных частиц сложных титанатов и микроволновые свойства материалов на их основе».

Руководитель д.х.н. Рябков Ю.И.

Разработаны физико-химические основы получения высокодисперсных частиц титанатов с ильменоподобной структурой различной морфологии и проведены измерения электрических и микроволновых свойств.

Сравнительный анализ результатов синтеза титанатов традиционным керамическим методом из коммерческих оксидов и с использованием стадий: золь-гель синтеза, темплатного синтеза, гидротермальной обработки реагентов или сжигания гелей (метод Печини) позволил выявить преимущества отдельных методик для получения материалов с заданными свойствами.

Высокотемпературный обжиг при температуре 1100–1200°C приводит к формированию крупнокристаллических равновесных продуктов, что обеспечивает стабильный уровень микроволновых свойств.

Проведены измерения магнитных и микроволновых характеристик синтезированных титанатов. Определены основные факторы (состав, строение, микроструктура образцов), влияющие на микроволновые свойства. Полученные результаты соответствуют мировому уровню в области исследования и создания материалов для управляемых элементов приборов СВЧ, которые можно было бы использовать в верхней части миллиметрового и терагерцового диапазонов электромагнитных волн. Наличие ферромагнитной фазы в исследуемых керамических образцах открывает перспективы их применения в качестве мультиферроиков. Исследования в данной области являются актуальными как с точки зрения совершенствования управляемых приборов СВЧ, так и для решения задач электромагнитного экранирования или, наоборот, пропускания электромагнитного излучения с минимальными потерями в заданных диапазонах частот.

1.7. Проект 13-03-98805 р_север_а «Природные оптически активные соединения терпенового ряда в стереохимическом и металлоорганическом синтезе и для получения энантиоселективных катализаторов».

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

Синтезированы оксимы монотерпеноидов пинановой, борнановой, ментановой и карановой структуры. На их основе получены новые хиральные хелатные комплексы и координационные соединения палладия с монодентатно

координированным оксимом. Получены дисульфиды на основе неоментан-, изоборнан- и ди-10-гидроксиизопинокамфенилтиола. Получены новые имины, которые были исследованы в реакции циклопалладирования и новые оптически активные палладациклы. В случае циклопалладирования дифенилметилиминовых производных монотерпеноидов появляется дополнительный хиральный центр в бензильном положении. На основании данных ЯМР-спектроскопии и РСА установлено, что реакция орто-палладирования идет диастереоселективно. Проведена оценка каталитической активности синтезированных диастереомерно чистых оптически активных терпеновых CN-палладациклов в реакциях образования C-C-связей. Установлено, что взаимодействие фенолборной кислоты с бромбензолом (реакция Сузуки) проходит при комнатной температуре со средним выходом (58–77%). Реакция гидроарилрования норборнена при использовании полученных при выполнении проекта катализаторов проходит с количественными выходами (90–97%) при стандартном нагревании (65°C), однако с низкой асимметрической индукцией. Впервые получены дисульфиды на основе 10-гидроксиизопинокамфенил тиола и 10-сульфанилизопинокамфеола.

1.8. Проект 13-03-98807 р_север_а «Закономерности окисления сульфидов и тиолов диоксидом хлора».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Изучены реакции асимметрического окисления оптически активных терпеновых сульфидов, содержащих ментил-, цис- и транс-миртанил- и каранильный заместители и азотсодержащие гетероциклические фрагменты (имидазол- и бензимидазол) диоксидом хлора. Установлено, что они протекают с высокой хемо- и умеренной стереоселективностью. Взаимодействие диоксида хлора с незамещенными имидазол- и бензимидазолсодержащими сульфидами с ментановым, карановым и пинановым фрагментами приводит к образованию соответствующих сульфоксидов с высокими выходами. Синтез сульфоксидов, содержащих ментильный и каранильный заместители, протекает с большей стереоселективностью, чем миртанилсодержащих сульфоксидов. Замена неоментильного фрагмента молекулы субстрата на каранильный приводит, вероятно, к боль-

шим стерическим затруднениям для атаки диоксида хлора. В случае миртанилсульфанилимидазолов хиральная индукция удаленных асимметрических центров от прохирального центра оказалась недостаточной для получения высоких диастереомерных избытков сульфоксидов.

Изучены закономерности окисления монотерпеновых тиолов пинановой и борнановой структур диоксидом хлора. Выявлены новые направления реакции терпеновых тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора, не характерные для аналогичных реакций диалкил- и диарилдисульфидов. Показано, что реакции изоборнановых тиолов с диоксидом хлора отличаются от реакций пинановых тиолов высокой стереоселективностью в отношении сульфинильных производных. Выявлено не характерное для тиолов и дисульфидов направление реакции при окислении диизоборнилдисульфида диоксидом хлора с образованием соответствующего трисульфида. На примере модельной реакции установлены кинетические закономерности методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, предложен механизм взаимодействия.

1.9. Проект АРКТИКА 12-33-004 «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°».

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

В результате НИР проведена модификация сетчатых полимеров с использованием дисперсных неорганических наполнителей различной природы и структурных характеристик (оксиды алюминия, кремния, титана, железа и др.).

Исследовано химическое взаимодействие между фенолглицидиловым эфиром (ФГЭ) и поверхностно активными центрами (кислотными и основными Льюисовскими центрами) и гидроксильными группами оксидов методами потенциометрического титрования, ИК-Фурье-спектроскопии, ДСК.

Впервые установлено, что для оксидов, точка нулевого заряда поверхности которых (pH_{PZC}) ≥ 8 , возможно непосредственно химическое взаимодействие эпоксидных групп с основными Льюисовскими центрами, находящи-

мися на поверхности оксидов по механизму гомополимеризации. Для оксидов с $(pH_{PZC}) \leq 8$ на поверхности преобладают электростатические взаимодействия, без образования межфазных химических связей. Изучена кинетика процессов, протекающих на границе раздела дисперсная фаза/полимерная матрица, в зависимости от природы и количества активных функциональных групп. В дальнейшем планируется провести исследования, направленные на создание научной концепции выбора состава полимерного композиционного материала (олигомер, отвердитель, высокодисперсный модифицирующий компонент) для формирования износостойких тепло- и гидролитически стойких органико-неорганических композиционных материалов с заданными термомеханическими свойствами для экстремальных климатических условий эксплуатации.

2. Междисциплинарные

2.1. Проект 15-29-01220-офи_м «Разработка новых эффективных радиопротекторных препаратов на основе аналогов природных фенолов».

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

Синтезирована серия терпенофенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента на основе одно- и двухатомных фенолов; получены аминоксодержащие производные терпенофенолов; введены серосодержащие фрагменты в молекулу терпенофенолов. Проведена оценка токсичности и исследовано совместное действие ионизирующей радиации и терпенофенольных антиоксидантов на состоянии процессов ПОЛ.

2.2. Проект 12-3-010-офи-КНЦ «Получение высокоэффективных биологически активных веществ, обладающих иммуномодулирующим и адаптогенным действием».

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

Цель – получение биологически активных добавок, обладающих иммуномодулирующим, адаптогенным и антиоксидантным действием для профилактики социальнозначимых заболеваний сердечно-сосудистой системы, укрепления здоровья и увеличения продолжительности жизни человека на Севере.

Выполнены опытно-технологические работы по эмульсионной экстракции древесной зелени пихты и ели с использованием пульсационного оборудования. Проведена оптимизация процесса выделения низкомолекулярных компонентов, исследован состав выделенных соединений, подготовлены документы для санитарно-эпидемиологической экспертизы экстрактов. Нарботаны опытные партии экстрактивных веществ древесной зелени пихты и ели, проведены фармакологические исследования суммарных экстрактов и фракций нейтральных и кислых компонентов. Проведена подготовка документации для регистрации получаемых биологически активных добавок.

3. Молодежные

3.1. Проект 14-03-31175 мол-а «Получение новых термостабильных пироксидов медь- и кобальтсодержащих титанатов висмута с регулируемой кислородной нестехиометрией».

Руководитель: к.х.н. Королева М.С.

Определены области гомогенности допированных титанатов висмута $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7,5}$ ($0,08 \leq x \leq 0,41$) и $Bi_{1,6}Cu_xTi_2O_{7,5}$ ($0,08 \leq x \leq 0,60$), в которых образуются составы со структурой пироксидов. По результатам исследования магнитных свойств образцов методом Фарадея, NEXAFS спектроскопией установлено, что атомы кобальта в $Bi_{1,6}Ti_2Co_xO_{7,5}$ существуют в виде Co^{2+} (преимущественно) и Co^{3+} (примесь), а атомы меди – в виде Cu^{2+} (преимущественно) и Co^+ (примесь). Установлена доля атомов кобальта и меди, замещающих A(Bi)-позиции $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7,5}$ ($M - Cu, Co$): 80 % атомов кобальта распределяются в позициях висмута и 20 % – в позициях титана, атомы меди преимущественно распределяются в позициях висмута, а при $x(Cu) > 0,4$ 75 % атомов меди распределяются в позициях висмута и 25 % – в позициях титана.

Определены температуры плавления соединений для $Bi_{1,6}Cu_xTi_2O_{7,5}$. Получены зависимости общей проводимости пироксидов $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7,5}$ ($M - Cu, Co$) в зависимости от содержания допирующего металла, температуры. Установлено повышение проводимости соединений с увеличением температуры и содержания атомов меди и кобальта (x) в составе $Bi_{1,6}Ti_2M_xO_{7,5}$ ($M - Cu, Co$), связанное с увеличением числа подвижных атомов кислорода O^{\cdot} подрешетки Bi_2O^{\cdot} . По температурным зави-

симостям проводимости установлено несколько механизмов проводимости. В $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7,5}$ в области температур $160 \leq t \text{ }^\circ\text{C} \leq 500$ доминирует электронная проводимость n -типа, при $t > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ – по результатам импеданс-спектроскопии установлено наличие релаксационных процессов, возможно, связанных с активацией ионного транспорта. В $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Co}_x\text{O}_{7,5}$ в области температур $25 \leq t \text{ }^\circ\text{C} \leq 750$ доминирует электронная проводимость p -типа, также установлено наличие релаксационных процессов при $t > 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Доля ионной составляющей проводимости для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\sim 0,35$, для $\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ при $t \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ – $\sim 20 \%$.

3.2. Проект 15-33-50302 мол_нр «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранно-каталитических материалов на основе оксидов марганца (III, IV)».

Научный проект Прозоровича В.Г. из Института общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск в Институте химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Оценена возможность адагуляции частиц гидрозоль оксидов марганца (III, IV) на поверхности кварцевых трубчатых элементов. Получены композиционные (мембранно-каталитические) материалы на основе синтезированных гидрозоль, обладающие каталитическими и сорбционными свойствами. Получен комплекс данных об основных характеристиках синтезированных композиционных материалов: морфологическое описание, характеристики пористости и нанесенного слоя, адсорбционные и каталитические свойства в процессе очистки водных сред.

4. Организация и проведение конференций и научных мероприятий

4.1. Проект 15-03-20575 «Организация IX Всероссийской научной конференции с международным участием и школы молодых ученых «Химия и технология растительных веществ»». *Руководитель: чл.-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.*

4.2. Проект 15-33-10113 «Организация V Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов»». *Руководитель: чл.-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.*

4.3. Проект 15-03-20375 «Организация XI Международной конференции daRostim 2015 «Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве»».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

5. Стажировки

5.1. Договор ДП-01/15 «Получение наноструктурированных носителей катализаторов с применением углеродных волокон в качестве темплатов».

Стажировка Мартакова И.С. Место стажировки: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

Подобраны оптимальные условия получения керамических волокон темплатным методом с применением углеродных волокон в качестве темплатов. Углеродные волокна, пропитанные керамическим предшественником, были нанесены на пористую керамическую мембрану различными способами. Установлен оптимальный способ нанесения углеродных волокон – предшественников керамических волокон. Термической обработкой образованных систем получены мембраны с волокнистым керамическим слоем на поверхности. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучены мембраны с нанесенными волокнами как до обжига, так и после. Керамические волокна имеют поперечные размеры, схожие с размерами темплата, – 100 нм.

Стажировка поддержана Международным благотворительным научным фондом им. К.И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом».

5.2. Проект 15-38-50252 мол_нр «Изучение закономерностей формирования углерод-керамических мембран асимметричного типа».

Стажировка Кривошапкина П.В. Место стажировки: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

Были изучены процессы роста углеродных нановолокон на поверхности пористой керамической подложки. Разработаны методики нанесения предшественников металлических катализаторов на поверхность макропористой керамической подложки. Подбор условий и ис-

следование закономерностей формирования углеродных наноструктур на поверхности подложки путем разложения углеводов в реакторе.

5.3. Проект 15-33-50725-мол_нр «Формирование и исследование структурных особенностей и свойств диоксида титана на волокнах целлюлозы с химически модифицированной поверхностью».

Стажировка Мартакова И.С. Место стажировки: Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток.

В рамках стажировки были получены образцы цианоэтилцеллюлозы, амидоэтилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы из хлопковой целлюлозы, а также из целлюлозы хвойных пород древесины. Изучены их морфология и функциональный состав. Данные производные были использованы в качестве темплатов для получения волокон диоксида титана. В качестве предшественника диоксида титана выступил золь TiO_2 , синтезированный из $Ti(OEt)_4$. Для подбора оптимальных условий термической обработки пропитанные волокна целлюлозы были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что после обжига формируется TiO_2 , который имеет волокнистую морфологию и находится в фазе анатаза по данным рентгенофазового анализа.

5.4. Проект 15-33-50950-мол_нр «Конформационные, оптические и гидродинамические свойства макромолекул производных растительных полисахаридов».

Стажировка Мартаковой Ю.В. Место стажировки: Санкт-Петербургский Государственный университет (СПбГУ).

Были изучены гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики природных и структурно-химически трансформированных макромолекул растительных полисахаридов. Объектами исследования являлись синтезированные в лаборатории химии растительных полимеров (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) водорастворимые анионные полисахариды, а именно сульфатированные производные микрокристаллической целлюлозы и декстрана различного функционального состава, в т.ч. содержащие фенольные фрагменты, а также нейтральные полисахариды (декстран

и гидроксиэтилкрахмал), алкилированные терпенофенолами. Кроме этого, проведено изучение некоторых фракций водорастворимых пектиновых полисахаридов, выделенных из древесной зелени хвойных растений.

Государственные контракты

1. Государственный контракт № 14.N08.12.0026 «Доклинические исследования лекарственного средства гемореологического действия на основе гидроксиэтилкрахмала, функционализированного фрагментами 2,6-диизоборнилфенола»

Наработаны опытные образцы фармацевтической субстанции (ФС) и лекарственного средства (ЛС) для проведения доклинических исследований. Изучены механизмы действия и фармакокинетика ФС. Разработаны методики анализа качества ЛС. Проведена валидация разработанных методик, исследованы условия хранения и стабильности ФС. Исследована острая и хроническая токсичность ФС и ЛС, а также мутагенность ЛС.

Хоздоговорные работы

1. Договор №2 от 24.03.2015 «Получение стандартных растворов лигносульфоновых кислот и единого стандартного раствора лигнинных веществ филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме Архангельской обл.; в Филиале ЦГСЭН по Архангельской обл.».

Организация-заказчик: ОАО «Группа «Илим», г. Коряжма Архангельской обл.

Сроки исполнения: март – май 2015 г.

Исполнитель: с.н.с., к.х.н. Фролова С.В.

Выделены лигнинные вещества из сульфитного и сульфатного щелоков и приготовлены на их основе стандартные растворы лигнинных веществ.

2. Разработана, аттестована и зарегистрирована «Методика измерения массовой концентрации катионов титана в пробах природной, питьевой, сточной, технической воды колориметрическим методом» № 88-17645-003-2015.

Организация-заказчик: ЗАО «СИТТЕК», г. Ухта.

Сроки исполнения: март – июнь 2015 г.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Фролова С.В., м.н.с. Кувшинова Л.А.

Методика аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ Уральского отделения РАН. Свидетельство № 88-17645-003-RA.RU.310657-2015 от 09.06.2015 г. и занесена в Реестр Методик России. Регистрационный код: ФР.1.31.2015.21130.

Данная методика предназначена для анализа природных и питьевых вод, а также природных, питьевых, сточных, технических вод, прошедших очистку титановым коагулянтом. Методика основана на измерении массовой концентрации катионов титана колориметрическим методом с применением хромотроповой кислоты. Диапазон измерений массовой концентрации катионов титана в анализируемых пробах воды от 0,05 до 0,5 мг/дм³.

3. Хоздоговор 6 КМ-2015 от 01.07.2015 г.

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Исследованы химический, фазовый и морфологический составы, а также предложены возможные технологические схемы изготовления образцов сорбентов на основе активного оксида алюминия и цеолитов: AxSorb 510, AxSorb 980 2-5, AxSorb D 4-8, AxSorb D 2-5 AxSorb 537 1.6, AxSorb 537 3.2 с целью последующей классификации товаров в соответствии с ТНВЭД ЕАЭС.

4. Хоздоговор 01/КМ-2015 от 31.08.2015 г.

Руководитель: к.х.н. Ситников П.А.

Проведена модификация сетчатых полимеров с использованием дисперсных неорганических наполнителей различной природы и структурных характеристик (оксиды алюминия, кремния, титана, бокситы, кварц, сажевый углерод, углеродные нанотрубки). Изучена кинетика процессов, протекающих на границе раздела дисперсная фаза/полимерная матрица, в зависимости от природы и количества активных функциональных групп, в том числе на модельных системах (фенлглицедиловый эфир / модифицирующий наполнитель), вида эпоксидного олигомера и других реагентов реакции поликонденсации. Получены стеклопластиковые композиционные материалы с повышенной теплостойкостью (до 160°C) и прочностными характеристиками ($\sigma_{изг} = 175$ МПа, $\sigma_{разр} = 260$ МПа, относительное удлинение – 9%). Полученные результаты превосходят требования ГОСТ 31938-2012 «Арматура композитная по-

лимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия» в 1,5–2 раза. Результаты модификации эпоксидных полимеров наночастицами рекомендованы к внедрению на ООО «Композит-С».

Программа «УМНИК».

1. Создание новых производных хлорофилла а для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Старцева О.М.

Производные хлорофилла а интенсивно исследуются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии в различных областях медицины. Некоторые из них уже нашли применение в клинической практике. Однако у существующих препаратов есть недостатки, одним из которых является плохая растворимость этих соединений в воде и физиологических жидкостях. Дополнительная гидрофиллизация может быть достигнута за счет внедрения в молекулу катионных заместителей. Кроме того, наличие катионных групп может привести к новым биологическим свойствам. Аминометилированием винильной группы олигоэтиленгликольных производных хлорофилла а действием бис(N,N-диметиламино)метана с последующей кватернизацией диметиламиногрупп, полученных дважды аминометилированных производных действием йодистого метила. Синтезирована серия не описанных ранее дикаатионных хлорофилов с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины.

2. Создание материала с высокой ионно-кислородной проводимостью.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Королева М.С.

Порошки медьсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора были получены твердофазным методом, методом сжигания нитрат-органических прекурсоров и гидротермальным способом. Экспериментально определены проводимости соединений в разных газовых средах (аргоне, воздухе, кислороде); при откачке кислорода из системы; методом импеданс-спектроскопии; потенциометрическим методом определены числа переноса. В результате определен электронный *n*-тип проводимости соединений до 500 °С; температура начала активации ионных процессов (ионной

проводимости) – выше 500 °С; числа ионного переноса при 550 °С составили 0,07; доли ионной проводимости при 750 °С для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ – 0,35. Подобрана оптимальная вязкость водного раствора поливинилового спирта (ПВС) – 5 % – для нанесения порошка соединения на пористую поверхность трубки. Газонепроницаемость трубки определена с помощью сканирующей электронной микроскопии и спиртовым раствором красителя судан-I. В результате получена пропитанная материалом (состав $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$) трубка в виде пробирки, которая отправлена на пробные испытания по определению ионной проводимости.

3. Создание биосовместимых и биodeградируемых материалов на основе производных природных полимеров Республики Коми.

Руководитель: м.н.с. Мартакова Ю.В.

Полимерные вещества внедрились во все сферы человеческой деятельности – технику, здравоохранение, быт. Ежедневно мы сталкиваемся с различными пластмассами, резинами, синтетическими волокнами. В последние десятилетия большой интерес вызывают материалы медико-биологического назначения, т.е. материалы, предназначенные для создания изделий, устройств и препаратов, применяемых в медицине, биотехнологии, сельском хозяйстве и т.п., и используемые для обеспечения и оптимизации жизнедеятельности человека, животных, растений, микроорганизмов.

Получены полимерные материалы из немодифицированной целлюлозы. Они обладают рядом весомых преимуществ, по сравнению с материалами из производных целлюлоз в композиции с синтетическими и различными модифицированными формами, разрабатываемыми на сегодняшний день. В данных материалах целлюлоза служит основным полимером, а не добавкой к синтетическому. Таким образом, данные материалы способны к экологически чистой утилизации. Регенерированные из растворов образцы имеют высокую сорбционную емкость, обладают развитой пористой системой и удельной поверхностью. Полученные биоматериалы могут быть перспективными для практического использования в качестве матриц (scaffold) для лекарственных препаратов, сорбентов и нейтральных носителей.

4. Разработка методологии получения полифункциональных порошковых продуктов на основе макулатурного сырья.

Руководитель: Канева М.В.

Использование макулатурных источников в качестве сырья для получения ценных продуктов предполагает решение проблемы рационального природопользования. Применение для деструкции макулатурного сырья безводных технологий и каталитических систем приводит к быстрому и эффективному получению лигноцеллюлозных порошковых материалов. Получаемые продукты могут быть использованы в качестве добавок, модификаторов или наполнителей составов специального назначения, позволяющих улучшить их физико-механические свойства, термомеханическую и термоокислительную стабильность. Также следует отметить, что сравнительно малый размер частиц в порошках позволяет им равномерно распределяться по всему объему состава.

5. Разработка новых серосодержащих терпеновых антиоксидантов на основе природного сырья Республики Коми.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Измestьев Е.С.

Исследования в области терпеновых тиолов и их производных: дисульфидов, тиосульфидов и других сульфинильных производных – обусловлены их практической значимостью как биологически активных соединений с потенциальной антиоксидантной активностью. Разработка таких веществ на основе природного растительного сырья позволяет получать полусинтетические соединения, а задача исследования сводится к уменьшению их токсичности за счет скрининга синтетического компонента в структуре потенциального антиоксиданта. В результате нами получены новые сульфанильные и сульфинильные азотсодержащие производные на основе неоментантиола и изоборнантиола и производных салицилового альдегида в качестве синтетической компоненты, наличие гидроксильной группы в которых, как у фенолов, должно способствовать повышению антиоксидантных свойств.

6. Создание новых серосодержащих терпеноидов, обладающих иммуностимулирующим действием.

Руководитель: м.н.с. Пестова С.В.

Углеводы, благодаря своему особому строению, являются основным источником энергии клеток животных организмов. Изменение строения природных моносахаридов путем замены одной или нескольких гидроксильных групп на другие функциональные группы приводит к усилению или исчезновению их биологической активности. В большинстве случаев природные моносахариды обладают высокой растворимостью в водных средах. Введение в структуру моносахарида биологически активного липофильного фрагмента, например терпенового, позволяет также перевести его в раствор при условии сохранения водорастворимости образующегося конъюгата. На основании этого нами был проведен синтез новых гибридных функциональных гликомиметиков на основе тиогликозидов и природных монотерпеноидов и последующая оценка их биологической активности.

7. Разработка методов синтеза терпеновых тиоспиртов, обладающих радиопротекторной активностью.

Руководитель: м.н.с., асп. Банина О.А.

Терпеновые тиоспирты являются эффективными хиральными индукторами в синтезе сульфоксидов, тиосульфидов, сульфениминов и хиральных аминов. Наличие сульфгидрильной группы в молекуле тиоспирта позволяет прогнозировать его радиопротекторную активность. Среди наиболее известных и широко применяемых противолучевых препаратов выделяют димеркапрол и ацетилцистеин. Однако они обладают определенной степенью токсичности и рядом побочных эффектов. Сочетание в одной молекуле тио-группы и липофильного терпенового фрагмента позволит снизить токсичность соединения и уменьшить побочное действие. На основе α - и β -пинена разработаны методы синтеза тиоспиртов. Получена серия ранее не описанных монотерпеновых гидрокситиолов с различным взаимным расположением сульфгидрильной и гидроксильной групп.

8. Разработка волокнистых керамических материалов на основе растительного сырья Республики Коми.

Руководитель: м.н.с., асп. Мартаков И.С.

Керамические волокна находят применения в различных сферах народного хозяйства: тепло-

изоляционные материалы и огнеупоры, армирующие компоненты в композитах, катализаторы и их носители и т.д. Один из способов получения керамических волокон – темплатный синтез, который отличается простотой аппаратного оформления и простотой процесса получения волокон. В большинстве случаев темплатами выступают биополимеры (вискоза, джут, рами, целлюлоза и др.) и синтетические волокна, в том числе волокна, полученные методом электро-спиннинга. В этом ряду наиболее привлекательно выглядит темплатный синтез с использованием возобновляемых биополимеров, например, волокнистой древесной целлюлозы. Целлюлоза является самым распространенным биополимером в мире и производится на территории РФ в промышленных масштабах, в том числе и в Республике Коми. В связи с этим разработка физико-химических основ керамических волокон методом пропитки с использованием древесной целлюлозы является актуальной задачей.

9. Получение материалов с высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра.

Руководитель: м.н.с., асп. Краснов А.Г.

Нанодисперсные порошки допированных титанатов висмута со структурой пироклора общим составом $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu) были синтезированы гидротермальным методом. Фазовый состав образцов определен методом рентгенофазового анализа (РФА). Морфология поверхности изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фотокаталитическая активность соединений оценена по разложению раствора органического красителя родамина Б (РБ) при облучении видимым светом. Показано, что синтезированные соединения со структурой пироклора обладают фотоактивностью при воздействии видимого света.

10. Разработка гибридных антиоксидантов технического применения.

Руководитель: м.н.с., асп. Сукрушева О.В.

С каждым годом наблюдается увеличение объемов производства полимерных и горючесмазочных материалов. В связи с этим большое внимание уделяется работам по созданию новых стабилизаторов на базе доступного и дешевого сырья. Данные соединения эффективно ингибируют термоокислительную деструкцию полимер-

ных материалов, масел, пищевых продуктов, топлив, а также способствуют повышению эксплуатационных характеристик изделий на основе полимеров (эластичность, гибкость, термоустойчивость и т.д.). Важное место среди стабилизаторов занимают соединения класса фенолов.

Ранее проведенные исследования в Институте химии Коми НЦ УрО РАН показали, что фенолы с терпеновыми заместителями имеют антиоксидантную активность выше, чем у наиболее применяемого в промышленности стабилизатора ионола. Введение в структуру терпенофенолов различных функциональных групп может привести к усилению антиоксидантной активности. В связи с этим были получены фенолы, содержащие в одной молекуле объемные терпеновый и 1-фенилэтильный или 1-фенилпропильный фрагменты.

Полученные соединения представляют интерес в качестве гибридных антиоксидантов, а также технических стабилизаторов полимерных материалов.

11. Получение новых терпеновых сульфокислот и их производных, обладающих противогрибковой и антимикробной активностями.

Руководитель: м.н.с., асп. Гребёнкина О.Н.

Химическая модификация природных соединений – перспективное направление в поиске новых физиологически активных веществ. Известно, что широко распространенные в природе терпеноиды оказывают бактерицидное, обезболивающее, отхаркивающее действия, благодаря чему используются как антисептики, фунгициды и противовирусные средства. Введение сульфогруппы в молекулу терпена позволяет расширить спектр этой активности, повысить растворимость соединения в воде, а также снизить его токсичность. Однако сульфирование терпенов серной кислотой осложняется высокой лабильностью терпенового фрагмента. В данной работе предлагается получение S-, O-, N- и Cl-содержащих монотерпеноидов через синтез тиолов и их окисление диоксидом хлора. В рамках проекта планируется синтез полифункциональных терпеновых тиолов с последующим окислением диоксидом хлора; подбор оптимальных ус-

ловий для селективного окисления каждого из тиолов; а также исследование биологической активности полученных соединений. За первый год работы проведены синтез терпеновых тиолов пинановой, ментановой, изоборнановой и карановой структур, а также окисление данных соединений диоксидом хлора. Исследована антимикробная активность продуктов окисления. Выявлена высокая антибактериальная и противогрибковая активность тиолсульфонатов пинановой структуры.

12. Разработка пористых керамических материалов на основе природного сырья Республики Коми.

Руководитель: м.н.с., асп. Михайлов В.И.

В работе получены пористые керамические материалы с использованием природного сырья Республики Коми. Проведено исследование фазового состава, изучена микроструктура поверхности, определены кажущаяся плотность, открытая, закрытая и общая пористость, водопоглощение, удельная производительность по дистиллированной воде и физико-механические свойства (разрушающая нагрузка и предел прочности при изгибе) полученного продукта. Наиболее оптимальными значениями данных параметров обладают образцы, полученные из шихты составов «каолинит-тальк-глинозем» и «боксит-тальк-кварцевый песок». С целью получения керамических мембран проведены золь-гель синтез и исследование алюмооксидных пленок, допированных оксидом железа. Показано, что использование поливинилового спирта при получении пленок приводит к образованию пор с узким распределением по размеру и способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа в алюмооксидной матрице. Установлено, что изменение массовой доли частиц оксида железа в исходной композиции позволяет регулировать текстурные характеристики и каталитические свойства оксидных пленок. Полученные пленки показали перспективность их использования в качестве каталитически-активных слоев на поверхности пористой керамики, синтезированной из природного сырья Республики Коми.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ АСПИРАНТОВ вручена аспиранту, младшему научному сотруднику **Михайлову Василию Игоревичу**.

ИМЕННАЯ СТИПЕНДИЯ МЕЖДУНАРОДНОГО БЛАГОТВОРИТЕЛЬНОГО НАУЧНОГО ФОНДА им. К.И. ЗАМАРАЕВА вручена аспиранту, младшему научному сотруднику **Мартакову Илье Сергеевичу**.

Диссертации, ученые звания

ПОПОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА



26 января 2015 г. в г. Иваново на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» состоялась защита диссертации «Алкилирование фенолов камфеном в присутствии смешанных алкоголятов и гетерогенных кислотных катализаторов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

26 января 2015 г. в г. Иваново на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» состоялась защита диссертации «Алкилирование фенолов камфеном в присутствии смешанных алкоголятов и гетерогенных кислотных катализаторов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:

д.х.н., доцент Чукичева И.Ю.

Официальные оппоненты:

д.х.н., доцент Яковлева М.П. (ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа);

д.х.н., профессор Абрамов И.Г. (ФГБОУ ВПО Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль).

Ведущая организация: ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск.

Актуальность работы: терпенофенолы, полученные в результате каталитического алкилирования фенолов монотерпеноидами, зарекомендовали себя как высокоэффективные антиоксиданты широкого спектра применения: ингибиторы термополимеризации и стабилизаторы полимеров. Исследования биологической активности и токсичности данных соединений показали, что терпенофенолы могут применяться в качестве медицинских антиоксидантов, лекарственных препаратов для терапии ряда заболеваний. В связи с этим поиск эффективных катализаторов для селективного синтеза терпенофенолов является актуальной задачей.

Высокой селективностью *орто*-алкилирования фенолов обладают некоторые алюминий-содержащие гомогенные катализаторы, среди

которых одним из наиболее активных является фенолят алюминия. Однако использование гомогенного катализатора требует дополнительной стадии для обработки реакционной смеси, приводит к коррозии оборудования, кроме того, гомогенные катализаторы не могут быть повторно использованы. В связи с этим в последнее время возрастает интерес к исследованию гетерогенного катализа.

Цель работы: изучение алкилирования фенолов камфеном в присутствии смешанных алкоголятов и гетерогенных кислотных катализаторов как основы методов направленного синтеза терпенофенолов – эффективных антиоксидантов и стабилизаторов технического и медицинского назначения.

Задачи исследования:

1. Исследование алкилирования фенола, *о*-крезола и резорцина камфеном, катализируемого смешанными алкоксидами $ZrAl_2(Oi-Pr)_{10}$ и $TiAl_2Cl_2(Oi-Pr)_8$ (гомогенный катализ).
2. Изучение алкилирования фенола, *о*-крезола и резорцина камфеном в присутствии различных гетерогенных кислотных катализаторов.
3. Оптимизация условий для синтеза терпенофенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента.

Научная новизна работы: впервые исследованы биметаллические алкоголяты $ZrAl_2(Oi-Pr)_{10}$ и $TiAl_2Cl_2(Oi-Pr)_8$ в качестве катализаторов алкилирования резорцина и *о*-крезола камфеном. Показано, что добавка титана и циркония не приводит к повышению регио- и стереоселективности процесса по сравнению с крезолью или изопропилатом алюминия.

Впервые изучено алкилирование камфеном фенолов (фенола, резорцина и *о*-крезола) в присутствии 5%-ного сульфатированного диоксида циркония (SO_4^{2-}/ZrO_2). Выявлены закономерности влияния условий проведения реакции на регио- и стереоселективность.

Сульфатированные оксиды циркония, промотированные железом, галлием, ванадием и церием впервые использованы в качестве катализаторов алкилирования фенолов камфеном. Показано влияние промотора на кислот-

ность катализатора и направление алкилирования фенолов.

Показано влияние носителя на направление алкилирования фенола, *o*-крезола и резорцина камфеном на 12-фосфорнофольфрамовой и 12-кремнефольфрамовой кислотах, нанесенных на оксиды циркония и титана.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологичных методов синтеза терпенофенолов – эффективных антиоксидантов и стабилизаторов технического и медицинского назначения – с использованием регенерируемых экологически безопасных катализаторов. Найден низкотемпературный спо-

соб региоселективного синтеза 4-изоборнил-2-метилфенола в присутствии SO_4^{2-}/ZrO_2 в качестве катализатора. В присутствии сульфатированных оксидов циркония, промотированных железом, галлием и церием в мягких условиях с высокими выходами, синтезированы изоборниловые эфиры фенола и *ortho*-крезола. 4-изоборнил-1,3-дигидроксибензол синтезирован регио- и стереоселективно с использованием промотированного сульфатированного оксида циркония. Показана возможность селективного получения 4,6-диизоборнил-1,3-дигидроксибензола с высоким выходом в присутствии $HPWO/TiO_2$ в мягких условиях.

РОЧЕВА ТАТЬЯНА КИРИЛЛОВНА



27 апреля 2015 г. в г. Иваново на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский

государственный химико-технологический университет» состоялась защита диссертации «Тетра(*мезо*-арил)порфирины с диизоборнилфенольными фрагментами на периферии макроцикла и их металлокомплексы – новые гибридные антиоксиданты» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:

д.х.н., доцент Белых Д.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и биоорганической химии Орлов В.Ю. (ФГБОУ ВПО Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль);

д.х.н., старший научный сотрудник Любимцев А.В. (ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново).

Ведущая организация: ФГБУН Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва.

Актуальность работы: в настоящее время большой интерес представляет получение гибридных антиоксидантов, молекулы которых содержат несколько реакционных центров, способных ингибировать окислительные процессы по-разному взаимодействуя с активными формами кислорода и свободными радикалами и проявлять внутримолекулярный синергический эффект. Перспективными антиоксидантами (АО) такого типа являются соединения, в молекуле которых имеются порфириновый и алкилфенольные фрагменты. Сочетание в одной молекуле порфиринового макроцикла с несколькими алкилфенольными фрагментами может привести к повышению антиоксидантной активности (АОА) за счет взаимодополняющего взаимодействия этих фрагментов с активными формами кислорода (АФК) и другими свободными радикалами. Так, например, по литературным данным, тетра(*мезо*-арил)порфирины и соответствующие порфиринаты с фрагментами известного антиоксиданта 2,6-ди-*трет*-бутилфенола на периферии макроцикла проявляют значительную АОА. Роль 2,6-ди-*трет*-бутилфенольных заместителей в возрастании АОА тетра(3,5-ди-*трет*-бутил)-4-гидроксибензил)порфина по сравнению с тетрафенилпорфином, не содержащим фрагменты стерически затрудненных фрагментов, объясняют обратимостью процессов образования феноксильных радикалов на перифе-

рии порфиринового кольца и хиноидных фрагментов в порфодиметеновой структуре.

Изоборнилфенолы и их функциональные производные известны как биологически активные вещества, обладающие антиокислительным действием. Важным представителем этого класса соединений является 2,6-диизоборнил-4-метилфенол, проявляющий высокую антиоксидантную активность. Имея низкую токсичность, это соединение обладает широким спектром полезных биологических свойств: проявляет гемореологическую, антиагрегатную, антитромбогенную, нейтропротекторную и ретинопротекторную активности, увеличивает мозговой кровоток. Многие из перечисленных биологических активностей 2,6-диизоборнил-4-метилфенола могут быть связаны с его антиоксидантными свойствами. Принимая во внимание вышеперечисленное, можно предположить, что порфирины с диизоборнилфенольными заместителями могут быть эффективными АО. В то же время тетра(мезо-арил)порфирины с 4-гидрокси-3,5-диизоборнилфенольными заместителями в литературе не описаны. Таким образом, синтез соединений, содержащих в молекуле терпенофенольные и порфириновый (или металлопорфириновый) фрагменты, представляет значительный интерес с точки зрения поиска новых гибридных антиоксидантов и является актуальной задачей.

Цель работы – синтез новых потенциальных гибридных антиоксидантов, сочетающих в молекуле порфириновый (или металлопорфириновый) и терпенофенольные фрагменты.

Задачи исследования:

1. Изучение конденсации пространственных изомеров 3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегидов с пирролом с целью синтеза тетра(мезо-арил)порфиринов с борнильными фрагментами в фенольных заместителях.
2. Синтез порфиринов переходных металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}) с диизоборнилфенольными фрагментами на периферии макроцикла.
3. Изучение смешанно-альдегидной конденсации с участием 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида и мезо-3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегида с пирролом с целью получения несимметрично замещенных тетраарилпорфиринов с фрагментами 4-гидрокси-3,5-диизоборнилфенола и 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенола в одной молекуле.

4. Изучение смешанно-альдегидной конденсации с участием ароматических альдегидов и мезо-3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегида с пирролом с целью получения несимметрично замещенных тетраарилпорфиринов с различным количеством изоборнилфенольных заместителей.

5. Оценка антиоксидантных и мембранопротекторных свойств полученных соединений.

Научная новизна работы: впервые синтезирован ряд порфиринов с фрагментами (-), (+) и мезо-2,6-диизоборнилфенолов в положениях 5, 10, 15 и 20, присоединенных к макроциклу непосредственно через атом углерода в положении 4 терпенофенольного заместителя. Установлено, что 5,10,15,20-тетра(мезо-2,6-диизоборнилфенил)порфин с фрагментами мезо-2,6-диизоборнилфенола представляет собой смесь атропоизомеров. Показано, что 5,10,15,20-тетра(мезо-2,6-диизоборнилфенил)порфин может быть получен из более доступной смеси диизоборнилкрезолов, получаемой при алкилировании *п*-крезола камфеном без ее предварительного разделения. Синтезированы порфирилаты Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} на основе 5,10,15,20-тетра(мезо-2,6-диизоборнилфенил)порфина.

Впервые получен тетра(мезо-арил)порфин с тремя 2,6-диизоборнилфенольными и одним 2,6-ди-*трет*-бутилфенольным заместителями. Показано, что антирадикальная активность тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфина и порфиринов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} на его основе обусловлена гидроксильными группами терпенофенольных заместителей (изучение влияния на кинетические характеристики реакции окисления этилбензола). Установлено, что антиоксидантное действие тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфина и порфиринов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} на его основе обусловлено не только суммарным эффектом четырех фенольных заместителей, но и наличием в молекуле порфиринового макроцикла (электрохимический ДФПГ-тест). Показано, что тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфин обладает умеренной мембранопротекторной активностью (способностью ингибировать H_2O_2 -индуцированный гемолиз эритроцитов, тормозит накопление вторичных продуктов перекисного окисления липидов и окисление оксигемоглобина).

Практическая значимость: разработаны способы синтеза тетра(мезо-арил)порфиринов с

диизоборнилфенольными фрагментами на периферии макроцикла. Синтезированы порфирины Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ и Mn³⁺ на основе тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфина.

Предварительное исследование антиоксидантной и мембранопротекторной активности

5,10,15,20-тетра(мезо-2,6-диизоборнилфенил)порфина и порфиринатов Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ и Mn³⁺ на его основе позволяет рассматривать подобные соединения как перспективные гибридные антиоксиданты.

СТАРЦЕВА ОЛЬГА МИХАЙЛОВНА



27 апреля 2015 г. в г. Иваново на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский го-

сударственный химико-технологический университет» состоялась защита диссертации «Новые гидрофилизированные и димерные производные хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей в качестве гидрофильной части молекулы или спейсера» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:

д.х.н., доцент Белых Д.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Березин Д.Б. (ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново);

к.х.н., старший научный сотрудник Тюрин В.С. (ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва).

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Ивановский государственный университет, г. Иваново.

Актуальность работы: производные хлорофилла *a* интенсивно исследуются в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) в различных областях медицины (онкология, отоларингология, офтальмология, хирургия, лечение грибковых заболеваний). Некоторые из них уже нашли применение в клинической практике. Придание молекуле хлороинового ФС амфифильных свойств во многих случаях способствует усилению фо-

тодинамического действия за счет более эффективного взаимодействия ФС с клеточными мембранами, что повышает результативность ФДТ. Учитывая, что порфириновый макроцикл является гидрофобной частью молекулы, представляет интерес внедрение на периферию макроцикла гидрофильных фрагментов, в качестве которых нами были использованы фрагменты олигоэтиленгликолей с числом этиленгликольных звеньев от двух до шести. Эти олигоэфиры представляют собой растворимые в воде соединения, молекулы которых имеют значительное количество центров, обуславливающих эффективную гидратацию при их растворении в воде. В связи с этим наличие таких фрагментов и их количество в молекуле способствует ее гидратации и, тем самым, повышает гидрофильность соединения. Кроме того, наличие фрагмента олигоэтиленгликоля способствует межмолекулярным взаимодействиям, обусловленным водородными связями. Длина полиэфирной цепочки, положение в макроцикле и количество этих фрагментов должны оказывать влияние на гидрофильность соединения, поэтому, внедряя такие фрагменты, можно изменять гидрофильные свойства получаемых производных. В литературе содержатся отрывочные сведения о подобных производных, включающих фрагменты триэтиленгликоля. В то же время систематических исследований влияния строения таких соединений на их гидрофильность проведено не было, поэтому синтез и исследование хлоринов с полиэфирными фрагментами, отличающихся длиной цепочки, ее положением в макроцикле и количеством олигоэтиленгликольных фрагментов представляет большой интерес. Дополнительная гидрофилизация может быть достигнута за счет внедрения в молекулу катионных заместителей. Кроме того, наличие катионных групп может привести к новым биологическим свойствам. Поэтому разработка способов внедрения катионных групп в молекулы

подобных производных является актуальной задачей. Известно, что димерные хлорины являются активными ФС для ФДТ онкологических заболеваний. Активность этих соединений в значительной степени зависит от длины и природы спейсера между макроциклами, поэтому синтез и изучение димерных хлоринов с олигоэфирными спейсерами представляют большой интерес. Таким образом, разработка методов синтеза и химической модификации гидрофилизированных и димерных производных хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины в качестве гидрофильной части молекулы или спейсера между макроциклами, изучение свойств этих соединений представляют интерес с точки зрения развития химии фито-хлоринов и получения новых биологически активных соединений и поэтому является актуальной задачей.

Цель работы: синтез, химическая модификация и исследование свойств гидрофилизированных и димерных производных хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины в качестве гидрофильной части молекулы или спейсера между макроциклами.

Задачи исследования:

1. Изучение переэтерификации сложноэфирных и этерификации карбоксильных групп производных хлорофилла *a* действием ди-, три-, тетра-, пента-, гексаэтиленгликолей, стимулированных различными катализаторами и «активирующими агентами».

2. Синтез производных хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины в качестве гидрофильной части молекулы, отличающихся длиной олигоэтиленгликольной цепочки, ее положением в хлориновом макроцикле, а также строением хлоринового макроцикла и количеством фрагментов олигоэтиленгликолей на его периферии.

3. Синтез дважды аминотетраметилрованных производных хлорофилла *e₆* с олигоэтиленгликольными фрагментами и дикатионных хлоринов на их основе.

4. Синтез димерных производных хлорофилла *a* с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины в качестве спейсера между макроциклами с использованием реакции переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикла с дальнейшей модификацией полученных производных.

5. Изучение влияния структуры полученных соединений на их гидрофильность и цитотоксичность.

Научная новизна: разработаны новые способы синтеза производных хлорофилла *a* с одним и двумя фрагментами олигоэтиленгликолей, основанные на переэтерификации сложноэфирных групп производных хлорофилла *a*, а также различии в реакционной способности сложноэфирных групп экзоцикла и пропионатного заместителя в положении 17 метилфеофорбида *a*. Показано, что при действии на метилфеофорбид *a* ди-, три- и тетраэтиленгликолей в присутствии серной кислоты происходит переэтерификация сложноэфирной группы заместителя в положении 17, а сложноэфирная группа в положении 13(2) экзоцикла в реакцию не вступает. С применением разработанных способов синтезирован ряд новых амфифильных хлоринов с фрагментами олигоэтиленгликолей в качестве полярной части, отличающиеся длиной полиэфирной цепочки (2–6 звеньев), положением полярного фрагмента в макроцикле и строением макроциклической части, а также ряд форбиновых и хлориновых производных хлорофилла *a* с двумя фрагментами олигоэтиленгликолей. На основе данных о хроматографической подвижности полученных производных в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ показано, что внедрение олигоэтиленгликольного фрагмента (как первого, так и второго) значительно увеличивает гидрофильность молекулы в целом. Из структурных факторов наиболее сильно влияет наличие или отсутствие экзоцикла (размыкание экзоцикла приводит при одинаковой длине полиэфирной цепочки к уменьшению гидрофобности), а также положение полиэфирного фрагмента (увеличение длины спейсера между фрагментом олигоэтиленгликоля и макроциклом приводит к повышению гидрофильности). Удлинение полиэфирной цепочки не приводит к заметному увеличению гидрофильности. Аминотетраметилрованием винильной группы олигоэтиленгликольных производных хлорофилла *e₆* действием бис(N,N-диметиламино)метана с последующей кватернизацией диметиламиногрупп полученных дважды аминотетраметилрованных производных действием йодистого метила синтезирована серия не описанных ранее дикатионных хлоринов с фрагментами олигоэтиленгликолей различной длины. Синтезированы

новые димерные хлорины с олигоэтиленгликольными спейсерами различной длины.

Практическая значимость: предложен способ синтеза гидрофильных олигоэтиленгликольных производных хлорофилла *a*. Разработана методика синтеза форбин-форбиновых, хлорин-хлориновых и форбин-хлориновых димерных производных хлорофилла *a* с олигоэтиленгликольными мостиками. Предложен удобный способ синтеза эфиров производных хлорофилла *a* по положению 17, позволяющий получать форбины и хлорины с одним и двумя фрагментами олигоэтиленгликолей (по 13- и 17-положению в форбиновых и 15- и 17-положению в хлориновых производных). Синтезирована библиотека моно- и димерных производных хлорофилла *a*, отличающихся гидро-

фильностью, зарядом молекулы и количеством макроциклов, исследование которых может выявить новые ФС для применения в различных областях медицины. Показано, что, внедрение фрагментов молекул олигоэтиленгликолей на периферию хлоринового макроцикла не приводит к заметному повышению токсичности соответствующих производных. Полученный результат может быть использован при разработке методов гидрофилизации производных природных порфиринов. Установлено, что темновая токсичность во всех случаях значительно снижается при переходе от мономерных хлоринов к димерным вне зависимости от строения макроциклов, объединенных в димер, поэтому димерные производные перспективны для дальнейшего исследования в качестве ФС.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2015 г.

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

С 19 по 24 декабря 2015 г. принял участие в работе XVII Международной инновационной ярмарки (г. Гунчжоу, Китай).

Источник финансирования: средства программы № 15-15-34-68, гос. контракт № 14-08.12.0026 от 17.03.2014 г.

♦ **Рябков Юрий Иванович** – д.х.н., зав. лабораторией керамического материаловедения.

1. С 19 по 24 декабря 2015 г. принял участие в работе XVII Международной инновационной ярмарки (г. Гунчжоу, Китай).

Источник финансирования: средства программы № 15-15-3-71; договор с ООО «Композит» № 01-КМ-2015.

2. С 21 по 27 августа 2015 г. принял участие в XV Европейской конференции по химии твердого тела (г. Вена, Австрийская Республика).

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

♦ **Королева Мария Сергеевна** – к.х.н., младший научный сотрудник.

С 21 по 27 августа 2015 г. приняла участие в XV Европейской конференции по химии твердого тела (г. Вена, Австрийская Республика).

Источник финансирования: грант РФФИ № 14-03-31175 мол_а.

♦ **Краснов Алексей Галинурович** – аспирант, младший научный сотрудник.

С 21 по 27 августа 2015 г. принял участие в XV Европейской конференции по химии твердого тела (г. Вена, Австрийская Республика).

Источник финансирования: грант РФФИ № 15-03-09173 А.

♦ **Пийр Ирина Вадимовна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник.

С 21 по 27 августа 2015 г. приняла участие в XV Европейской конференции по химии твердого тела (г. Вена, Австрийская Республика).

Источник финансирования: грант РФФИ № 15-03-09173 А.

♦ **Мартаков Илья Сергеевич** – аспирант, младший научный сотрудник.

С 31 октября по 5 ноября 2015 г. принял участие в V Азиатском симпозиуме по современным материалам (г. Пусан, Республика Корея).

Источник финансирования: грант РФФИ № 15-33-50725 мол_нр; программа УрО РАН № 15-9-3-60.

♦ **Ситников Петр Александрович** – к.х.н., старший научный сотрудник.

С 30 ноября по 5 декабря 2015 г. принял участие в Young Eurasian Scientist Forum (YES-forum) (г. Минск, Республика Беларусь).

Источник финансирования: внебюджет (договор с «Композит-С»).

♦ **Кривошапкин Павел Васильевич** – к.х.н., зав. лабораторией ультрадисперсных систем.

С 30 ноября по 5 декабря 2015 г. принял участие в Young Eurasian Scientist Forum (YES-forum) (г. Минск, Республика Беларусь).

Источник финансирования: программа УрО РАН № 15-9-3-60.

♦ **Кривошапкина Елена Федоровна** – к.х.н., научный сотрудник.

С 30 ноября по 5 декабря 2015 г. приняла участие в Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2015» (г. Минск, Республика Беларусь).

Источник финансирования: программа УрО РАН № 15-9-3-60.

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 8.06.2010 г.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве на проведение научно-исследовательских работ по направлению «Создание биологически активных соединений на основе природных соединений и их модифицированных производных» между Институтом физико-органической химии НАН Беларуси и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 01.02.2011 г.

♦ Соглашение о сотрудничестве на развитие совместных фундаментальных и прикладных исследований в области создания композиционных мембранно-каталитических материалов между Государственным научным учреждением «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 12.01.2015 г.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве о развитии совместных исследований по выделению и трансформации природных соединений, проведению биохимических исследований природных и полусинтетических соединений между лабораторией биохимии липидов Института биохимии и биофизики Польской Академии наук и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 18.02.2014 г.

Прием иностранных ученых

В 2015 г. Институт химии посетили:

♦ **Камнева Ника Николаевна** – гражданка Республики Украина, аспирант Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина (г. Харьков, Украина). Цель: участие в V Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» с устным докладом (с 25 по 28 мая 2015 г.).

♦ **Новик Вольфганг** – гражданин Германии, профессор частного Института прикладной био-

технологии (г. Глаухау, Германия), соорганизатор XI Международной конференции «DaRostim 2015 “Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве”». Цель: участие в конференции с устным докладом (с 12 по 20 июня 2015 г.).

♦ **Клебанова Валентина Владимировна** – гражданка Германии, директор частного Института прикладной биотехнологии (г. Глаухау, Германия), соорганизатор XI Международной конференции «DaRostim 2015 “Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве”». Цель: участие в конференции с устным докладом (с 12 по 20 июня 2015 г.).

♦ **Жилкибаев Орал Танкиевич** – профессор Казахского национального Университета им. Аль-Фараби (г. Алматы, Республика Казахстан). Цель: участие в XI Международной конференции «DaRostim 2015 “Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве”» с устным докладом (с 17 по 19 июня 2015 г.).

♦ **Иванец Андрей Иванович** – к.х.н., заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (г. Минск). Цель визита: обсуждение возможности проведения совместных научно-исследовательских работ по получению эффективных неорганических сорбентов, ознакомление с деятельностью Института химии Коми НЦ УрО РАН (с 7 по 9 июля 2015 г.).

♦ **Прозорович Владимир Геннадьевич** – аспирант, м.н.с. Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (г. Минск). Цель визита: обсуждение плана предстоящей стажировки в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (с 7 по 9 июля 2015 г.).

Стажировка по выполнению научно-исследовательских работ по теме: «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранно-каталитических материалов на основе оксидов марганца (III, IV)» (с 31 августа по 31 октября 2015 г.). Были проведены эксперименты по синтезу и изучению свойств оксида марганца (III, IV). По результатам работы им сделан доклад на научном семинаре в Институте химии Коми НЦ УрО РАН.

Публикации

В 2015 г. сотрудниками Института было издано 63 публикации (без тезисов), из них: 1 коллективная научная монография, 12 статей в зарубежных журналах, 39 статей в рецензируемых российских журналах, 11 статей в сборниках.

Зарубежные издания:

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений.
2. Synthesis.
3. Vibrational Spectroscopy.
4. Bioorg. and med. chem. lett.
5. Chimica Oggi – Chemistry Today.
6. IEEE Transactions on Nanotechnology.
7. Microporous and Mesoporous Materials.
8. Fibers and Polymers.
9. Materials Chemistry and Physics.
10. Carbohydrate Polymers.

Российские издания:

1. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry.
2. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry.

3. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin.
4. Биоорганическая химия / Russian Journal of Bioorganic Chemistry.
5. Координационная химия / Coordination Chemistry.
6. Макрогетероциклы / Macroheterocycles.
7. Бутлеровские сообщения / Butlerov Communications.
8. Кинетика и катализ / Kinetics and Catalysis.
9. Катализ в промышленности.
10. Физика твердого тела.
11. Нефтехимия / Petroleum Chemistry.
12. Carbohydrate polymers.
13. Биофармацевтический журнал.
14. Journal of Characterization and development of novel materials.
15. Химические волокна.
16. Химия растительного сырья.
17. Электрохимия / Electrochemistry.
18. Известия Коми НЦ УрО РАН.

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Правовая защита научных разработок

1.1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности 8 заявок на выдачу патента РФ на изобретения:

1. «Способ увеличения выхода спермопродукции быков-производителей», авторы: Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Ряпосова М.В., Шкуратова И.А., Мымрин В.С., Бусыгина О.А., Бусыгин П.О., Тарасенко М.Н., Белоусов А.И., Мымрин С.В. Заявка № 2014154354, приоритет

30.12.14. (совместная заявка с УрНИ ветеринарным институтом, г.Екатеринбург).

2. «Способ получения терпеновых α -хлоркетонов или хлоргидроксикетонов», авторы: Фролова Л.Л., Кучин А.В., Попов А.В. Заявка № 2015103745, приоритет 04.02.15.

3. «Способ повышения урожайности естественных сенокосов», авторы: Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Шершунова О.Н., Лобанов А.Ю., Каракчиева Е.Ф., Беляева Р.А.

Заявка № 2015112954, приоритет 08.04.15. (совместная заявка с НИИ СХ РК, г.Сыктывкар).

4. «Способ получения стандартного образца сульфатного скипидара», авторы: Логинова И.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2015119089, приоритет 20.05.15.

5. «Гидрофильный конъюгат производного крахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и способ его получения», авторы: Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Заявка № 2015146619, приоритет 28.10.2015.

6. «Способ повышения продуктивных качеств и сохранности поросят в период дорастивания», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Филатов А.В., Сапожников А.Ф., Шумуранова Н.А. Заявка № 2015146620, приоритет 28.10.2015.

7. «Способ получения тиацетатов (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100502, приоритет 11.01.2016.

8. «Сесквитерпеновый тиацетат (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100603, приоритет 11.01.2016.

1.2. Получено 9 патентов РФ на изобретения:

1. № 2546297 «Средство, улучшающее реологические свойства крови», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Торлопов М.А., Плотников М.Б., Алиев О.И., Сидехменова А.В. Заявка № 2013151527, приоритет 19.11.13, опубл. 10.04.2015 (совместная заявка с Томским НИИ фармакологии СО РАН).

2. № 2553111 «Способ получения плотной керамики и керамических композитов на основе карбида титана», авторы: Истомина Е.И., Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В. Заявка № 2014119070, приоритет 12.05.14, опубл. 10.06.2015.

3. № 2561085 «Эпоксидный компаунд, наполненный модифицированными полисахаридами», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Шахматов Е.Г. Заявка № 2014118169, приоритет 05.05.14, опубл. 20.08.2015.

4. № 2561088 «Эпоксидная композиция с повышенной стойкостью к термостарению», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Рябков Ю.И., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В. Заявка № 2013148250, приоритет 29.10.13, опубл. 20.08.2015.

5. № 2559492 «Новые катализаторы со стабилизирующим эффектом для эпоксидных композиций», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В. Заявка № 2014105807, приоритет 17.02.14, опубл. 10.08.2015.

6. № 2568437 «Серосодержащие производные 2,6 - диизоборнилфенола», авторы: Шумова О.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А. Заявка № 2014144597, приоритет 30.10.14, опубл. 20.11.2015.

7. № 2569419 «Способ профилактики послеродовых патологий у свиноматок и повышение жизнеспособности поросят», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Филатов А.В., Кубасов О.С., Шумуранова Н.А. Заявка № 2014146969, приоритет 21.11.14, опубл. 27.10.2015.

8. № 2569896 «Способ получения терпеновых α -хлоркетонов или хлоргидроксикетонов», авторы: Фролова Л.Л., Кучин А.В., Попов А.В. Заявка № 2015103745, приоритет 04.02.15, опубл. 10.12.2015.

9. № 2571936 «Препарат из древесной зелени ели для повышения урожайности и защиты растений от болезней», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М. Заявка № 2014118174, приоритет 05.05.14, опубл. 27.12.2015.

На конец 2015 г. поддерживаются в силе **39 патентов РФ и три свидетельства на товарный знак.**

2. Деятельность малых предприятий

Институт является учредителем пяти предприятий: ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН» (ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН»), ООО «ВЭР-ВА», ООО «Композит С», ООО «Композит-Сервис» и ООО «Научно-технический, инжиниринговый и образовательный центр».

ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН»

В соответствии с ФЗ №174 проведена государственная экологическая экспертиза нового препарата Вэрва-ель. Для этого подготовлены материалы оценки воздействия на окружающую природную среду хозяйственной деятельности, в администрации г. Сыктывкара проведены общественные обсуждения документации, зарегистрирован паспорт безопасности на препарат, проведена санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции. В настоящее время пакет документов сдан в МСХ РФ для получения свидетельства о регистрации.

По договору с ЗАО «Институт фармацевтических технологий» (г. Москва) выполнены НИР по теме «Разработка проекта фармацевтической статьи предприятия на фармацевтическую субстанцию гидроксипропилкрахмал, функционализированный фрагментами 2,6-дизоборнилфенола».

ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН» разработан бизнес-план инновационного проекта «Организация производства нового лекарственного средства, перспективного для комплексной терапии острых ишемических нарушений мозгового кровообращения».

Предприятие получило государственную поддержку инновационной деятельности в форме финансирования инновационных проектов, отобранных на конкурсной основе за счет средств республиканского бюджета Республики Коми.

ООО «Вэрва»

Получены патенты:

1. Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Чукичев В.М. «Препарат из древесной зелени ели для повышения урожайности и защиты растений от болезней». Патент № 2571936, опубл. 27.12.2015 г. Заявители: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

2. Кучин А.В., Хуршкайнен Т.В., Филатов А.В., Кубасов О.С., Шемуранова Н.А. «Способ профилактики послеродовых патологий у свиноматок и повышение жизнеспособности поросят». Патент № 2569419, опубл. 27.11.2015. Заявители: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Вятская ГСХА, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

Поданы заявки на патент:

1. Чукичев В.М., Ерофеевский Н.И., Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В. «Уста-

новка для экстракции растительного сырья». Заявка № 2014112160, приор. 28.03.2014. Заявители: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

2. Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Шершунова О.Н., Лобанов А.Ю., Карачиева Е.Ф., Беляева Р.А. «Способ повышения урожайности естественных сенокосов». Заявка № 2015112954, приор. 08.04.15.

3. Филатов А.В., Сапожников А.Ф., Шемуранова Н.А., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В. «Способ повышения продуктивных качеств и сохранности поросят в период доразивания». Заявка № 2015146620, приор. 28.10.15.

ООО «Композит С»

Для выполнения гранта по программе СТАРТ Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере было образовано ООО «Композит-С» (договор № 604ГС1/15718 по теме: «Создание инновационной технологии производства стеклопластиковых изделий на основе эпоксиполимерных матриц и нанодисперсных наполнителей»). Основными направлениями деятельности которого являются:

- Научные исследования и разработки в области естественных и технических наук.

- Разработка технологических процессов производства изделий из композиционных материалов.

- Испытания физических свойств материалов и веществ (керамики, стекла, бетонов, пластмасс): анализ прочности, твердости, пластичности, электрических и магнитных характеристик.

- Производство изделий из композитных материалов (плит, труб, сложнопрофильных конструкций) с повышенными эксплуатационными характеристиками для изготовления узлов и корпусов оборудования, строительных материалов, мебели.

«Композитом С» разработаны технологические схемы получения эпоксиполимерных матриц, модифицированных за счет введения высокодисперсных частиц углерода и оксидов алюминия, кремния, слоистых силикатов. Достигнуто улучшение механических и теплофизических свойств, повышение химической устойчивости композиционных материалов с различной степенью наполнения неорганическими компонентами.

ООО «Композит-Сервис»

Внедрена технология производства рабочих армирующих элементов высоконагруженных конструкций и других изделий из композиционных материалов со щелочестойкой матрицей.

Совместно с Институтом химии Коми НЦ УрО РАН проводятся разработки методических рекомендаций по проведению экспериментов, научно-исследовательские, научно-технологические работы по созданию новых материалов, проводятся исследования и испытания опытных и серийных образцов на предмет соответствия техническому регламенту.

Стеклопластиковая арматура, применяемая в нагруженных и высоконагруженных строительных конструкциях, является заменой стальной, при этом 1 кг пластиковых изделий заменяет до 10 кг железной арматуры. Гибкие связи используются для крепления теплоизоляционных материалов в ограждающих конструкциях.

ООО «Научно-технический, инжиниринговый и образовательный центр» не ведет хозяйственной деятельности.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ в 2015 г.

Обновлена база данных научно-инновационных разработок и проектов (технологий, продукции, услуг), разрабатываемых и реализуемых на территории Республики Коми в государственном учреждении Республики Коми «Центре поддержки развития экономики Республики Коми».

- XX Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции NI-TECH 2015» (выставочный комплекс «Ленэкспо» с 24 по 26 марта 2015 г., г. Санкт-Петербург).
- III Международный экономический форум «БиоКиров-2015» (г. Киров, 17–19 сентября 2015 г.).

- XIX Международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2015» (г. Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР», 27–30 октября 2015 г.).
1 премию в конкурсе молодых ученых получила Рочева Т.К.
- VII Международный форум по интеллектуальной собственности Expropriority'2015 (г. Москва, ЦВК «Экспоцентр», 22–24 апреля 2015 г.).
Серебряная медаль за разработку: «Плотная керамика и керамические композиты на основе карбида титана».
- XVII Международная инновационная ярмарка (19–24 декабря 2015 г., г. Гунчжоу, Китай).

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ

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. Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН (ИФ Коми НЦ УрО РАН), лаборатория гликологии.
4. Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (ИБ Коми НЦ УрО РАН).
5. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН.
6. Институт химии твердого тела УрО РАН.
7. Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского.
8. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
9. Институт физики металлов УрО РАН.
10. Институт горного дела СО РАН.
11. Институт химической кинетики и горения СО РАН.
12. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.
13. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.
14. Гематологический центр РАМН, г. Москва.

Сотрудничество с отраслевой наукой:

1. НИИФирм им. Е.Д. Гольдберга, г. Томск.
2. ФГУП «ВНИИ ХСЗР».
3. Россельхозакадемия ГНУ НИПТИ АПК Республика Коми.
4. ВХИП ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез».

В Институте ведется сотрудничество с учебными организациями:

1. Научно-методическая работа с Сыктывкарским лесным институтом (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профес-

сионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова».

2. Совместные работы в области создания композиционных материалов с Казанским государственным технологическим университетом, кафедра технологии синтетического каучука.

3. Совместные работы в области физико-химических характеристик порошковых целлюлоз с Северным (Арктическим) федеральным университетом, г. Архангельск.

4. Совместные исследования в области изучения надмолекулярной структуры порошковых целлюлоз с Петрозаводским государственным университетом.

5. Совместные работы по плазмохимической обработке целлюлозы с Московским физико-техническим институтом, кафедра физической механики.

6. Совместные работы с Сыктывкарским государственным университетом.

7. Совместные работы с Вятским государственным гуманитарным университетом.

8. Совместные работы с Вятской государственной сельскохозяйственной академией.

9. Совместные работы с Южно-Уральским государственным университетом.

10. Совместные работы с Кировской государственной медицинской академией.

Сотрудничество

с зарубежными научными организациями:

1. Институт химии растительных веществ им. ак. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.

2. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.

3. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси.

4. Институт биохимии и биофизики Польской академии наук.

Продолжают работать 2 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 5 научно-образовательных центров
(НОЦ):

1. «Химия и технология наноматериалов».

2. «Химия и технология новых материалов» совместно с Сыктывкарским государственным университетом.

3. «Технология новых материалов» совместно с Ухтинским государственным техническим университетом.

4. «Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» совместно с Кировской государственной академией.

5. Учебно-научный центр (УНЦ) «Физико-химическая биология» совместно с Сыктывкарским лесным институтом, Сыктывкарским государственным университетом.

В 2015 г. 14 сотрудников Института вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете, Сыктывкарском лесном институте, Ухтинском государственном техническом университете:

1. Белых Д.В. руководит выполнением квалификационных работ, ведет курсы «Супрамолекулярная химия», «Химия порфиринов», «Спектральные методы исследования природных соединений», «Основы научных исследований», «Бионеорганическая и биометаллоорганическая химия» Сыктывкарского государственного университета (СГУ).

2. Чукичева И.Ю. ведет курсы «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты и химия терпенов», а также является руководителем выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

3. Хуршкайнен Т.В. – руководитель выполнения выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

4. Демин В.А. является зав. кафедрой «ЦБП, ЛХ и ПЭ» Сыктывкарского лесного института (СЛИ). Читает курсы лекций и практикумов по дисциплинам: «Химия древесины», «Оборудование ЦБП», «Технология целлюлозы», «Технология полимеров».

5. Щербакова Т.П. – доцент кафедры «ЦБП, ЛХ и ПЭ». Ведет курс лекций и практикумов по дисциплинам: «Общая химическая технология», «Технология переработки целлюлозы, бумаги и картона», «Физико-химические основы древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит и фанеры», «Химические реакторы».

6. Казакова Е.Г. – старший преподаватель кафедры теплотехники и гидравлики СЛИ, проводит лабораторные работы.

7. Зайнуллин Г.Г. читает курс лекций по предметам «Коллоидная химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы» в Сыктывкарском лесном институте.

8. Кривошапкин П.В. читает лекции по курсам: «Коллоидная химия» в Сыктывкарском государственном университете и «Аналитическая химия» в Сыктывкарском лесном институте. Руководит выполнением квалификационных работ.

9. Истомина Е.И. руководит выполнением квалификационных работ студентов СЛИ.

10. Пийр И.В. – руководитель выпускных квалификационных работ студентов СГУ, доцент кафедры химии в Ухтинском государственном техническом университете.

11. Ситников П.А. – доцент кафедры химии Ухтинского государственного технического университета, руководит выполнением выпускных квалификационных работ.

12. Секушин Н.А. – преподавательская работа в Сыктывкарском лесном институте по дисциплинам: «Математические основы теории систем», «Теория автоматического управления», «Автоматизированное управление предприятием», «Автоматизированные системы управления в лесной промышленности», руководство квалификационными работами.

13. Логинова И.В. ведет курс лекций по дисциплине «Технология и оборудование лесотехнических производств», является руководителем квалификационных работ студентов СЛИ.

14. Рубцова С.А. – председатель ГЭК в Сыктывкарском лесном институте.

**Сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН приняли участие
в 41 конференции различного уровня**

Конференции	Место проведения
Международные зарубежные	
Posters Internat. conf. Earth Day 2015	USA
Scientific Research Abstracts International Conference «Applied Mineralogy and Advanced Materials – AMAM 2015»	Taranto, Italy
XV European Conference on Solid State Chemistry	Vienna, Austria
V Asian Symposium on Advanced Materials ASAM-2015	Busan, Korea
Международная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2015»	г. Минск, Беларусь
Young Eurasian Scientist forum	г. Минск, Беларусь
Международные в РФ	
XI Международная научно-практическая конференция «DaRostim: теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве»	г. Сыктывкар
IX Международная конференция «Биоантиоксидант»	г. Москва
VI Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров»	г. Архангельск
XI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы»	г. Нальчик
XII Международная конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах»	г. Санкт – Петербург
III Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов»	г. Санкт - Петербург
IX Международная конференция молодых ученых «Менделеев-2015»	г. Санкт - Петербург
IX Международный симпозиум «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты»	г. Москва
Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии»	г. Томск
III Международный форум «БиоКиров-2015»	г. Киров
Научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения академика Л.К. Эрнста и 85-летию подготовки зоотехников в Вятской ГСХА «Зоотехническая наука в условиях современных вызовов»	г. Киров
Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015)»	г. Ростов-на- Дону, г. Туапсе
Международный семинар «Рассохинские чтения»	г. Ухта
Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015	г. Санкт - Петербург
Международная научно-техническая конференция «Intermatic – 2015»	г. Москва
Всероссийские	
X Всероссийский семинар с международным участием «Термодинамика и материаловедение»	г. Санкт - Петербург
III Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»	г. Уфа
Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум»	г. Улан-Удэ

III Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»	г. Черноголовка
Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки»	г. Санкт - Петербург
II Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященная памяти ак. В.Т. Калининкова»	г. Апатиты
XVI Всероссийский научный семинар «Минералогия техногенеза – 2015»	г. Миасс
II Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов»	г. Новосибирск
Научная конференция «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники»	г. Москва
IX Всероссийская научная конференция с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ»	г. Сыктывкар – Москва
II Всероссийская научно-техническая конференция «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»	г. Москва
IV Всероссийская конференция по органической химии	г. Москва
Всероссийские молодежные	
Национальная молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования» (СИН-нано-2015)	г. Москва
XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»	г. Москва
V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	г. Сыктывкар
III Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Человек и окружающая среда»	г. Сыктывкар
XVIII Молодежная школа-конференция по органической химии	г. Москва
Региональные	
Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного региона России»	г. Санкт - Петербург
XXIV научная конференция молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»	г. Сыктывкар
Региональная конференция «Февральские чтения»	г. Сыктывкар

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2015 ГОДА

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α -МАНГОСТИНА

Буравлёв Е.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

α -Мангостин (1) является одним из основных полифункциональных ксантонов, который обычно извлекают из околоплодника тропического фрукта мангостина (*Garcinia Mangostana* L.). Это соединение обладает широким спектром биологической активности (антиоксидантная, противовоспалительная, противоопухолевая, противовоспалительная и т.д.) [1–3]. Однако имеются данные о токсичности α -мангостина [4–7] и иных природных ксантонов [5] в отношении различных клеток млекопитающих, что ограничивает применение этих соединений в фармакологии и медицине и обуславливает необходимость их тестирования в биологических системах [8]. Мы предположили, что введение дополнительных функциональных групп в молекулу α -мангостина, например, аминотетильного фрагмента [9], может привести к увеличению известной физиологической активности или появлению новой.

К началу нашего исследования было известно ограниченное количество производных на основе полного скелета α -мангостина, имеющих дополнительные заместители в положении С-4. Активность этого реакционного центра можно объяснить согласованным $+M$ -эффектом гидроксильных групп в положениях С-1 и С-3 и эфирной группы пиранового цикла. Очевидно, что положение С-4 α -мангостина может быть активно в реакции электрофильного замещения. Модификация α -мангостина в положении С-4 и дальнейшее исследование связи «структура–активность» полученных производных представляют интерес с целью оптимизации таких фармакологических характеристик, как токсичность и биодоступность. Например, в работах [10, 11] показано, что введение атома хлора и брома в положение С-4

привело к снижению цитотоксичности, поэтому внедрение другого заместителя может привести к аналогичному эффекту.

Цель работы – синтез новых производных α -мангостина и сравнительная оценка их биологической активности – токсичности, мембранопротекторной и антиоксидантной активности с использованием эритроцитов крови млекопитающих, удобной и доступной модели, широко применяемой в фармакологии [12–14].

α -Мангостин (1) был выделен методом колонной хроматографии на силикагеле из высушенной смолы, предварительно собранной с поверхности свежих фруктов (Таиланд). Спектральные характеристики выделенного соединения соответствуют описанным ранее [15, 16]. Реакцией α -мангостина (1) с N,N,N,N -тетраметилметандиамином или НСНО/морфолином (пиперидином) впервые получены аминотетильные производные (2–4). Образование продуктов подтверждают данные ЭСП, ИК и ЯМР спектроскопии. В спектрах ^1H ЯМР оснований Манниха (2–4) отсутствует сигнал при δ_{H} 6.3 м.д., соответствующий протону при атоме С-4 исходного α -мангостина. В спектрах ^{13}C ЯМР соединений (2–4), записанных в режиме J -модуляции, отсутствует сигнал третичного атома углерода С-4 (δ_{C} 93.3 м.д.), характерный для соединения (1), и появляется сигнал четвертичного атома углерода (δ_{C} 96–97 м.д.). Одновременно с этим в спектрах ЯМР синтезированных соединений сохраняются остальные сигналы скелета α -мангостина, и появляются новые сигналы протонов и атомов углерода фрагмента CH_2N (δ_{H} 3.9–4.0 м.д., δ_{C} 53.8–54.7 м.д.) и дополнительных алкильных групп при атоме азота.

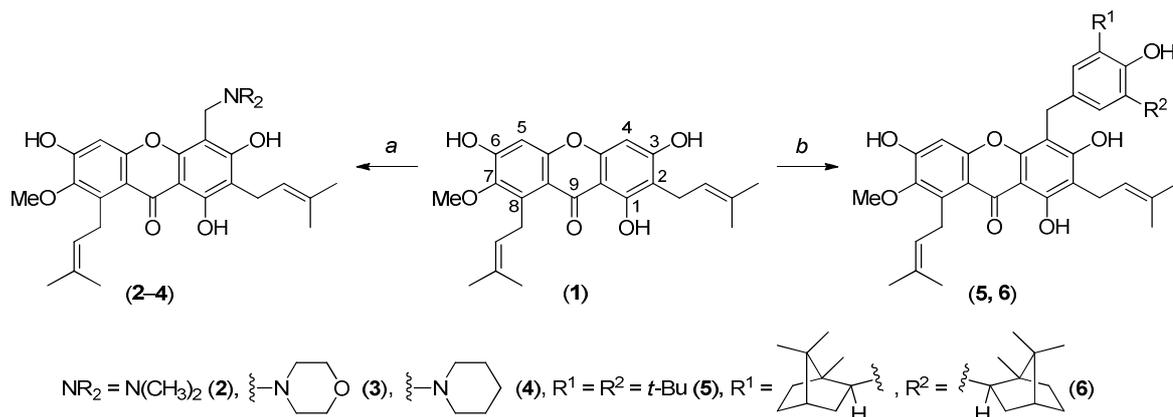


Схема. Реагенты и условия: а. $\text{CH}_2(\text{NMe}_2)_2$, бензол, 20°C или HCHO , морфолин (пиперидин), бензол, кипячение; б. $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}_2\text{Br}$, K_2CO_3 , ацетон, 20°C. Выходы продуктов: 73% (2), 94% (3), 75% (4), 43% (5), 41% (6).

Известно, что в реакции ксантона (1) с алкил-галидами в качестве основных продуктов образуются *O*-алкилированные производные [11, 17, 18]. Однако нами при исследовании взаимодействия α -мангостина с 2,6-диалкил-4-бромометилфенолами в присутствии K_2CO_3 вместо ожидаемых *O*-алкил-производных α -мангостина были получены продукты алкилирования в положении С-4 – соединения (5) и (6).

В спектрах ЯМР продуктов (5) и (6) наблюдаются те же особенности при замещении в положении С-4, которые описаны для оснований Манниха (2–4), и вместе с тем наблюдается появление дополнительных сигналов протонов и атомов углерода мостика CH_2Ar (δ_{H} 4.0 м.д., δ_{C} 28 м.д.), фенольного кольца (δ_{H} 7.2 м.д., δ_{C} 125–152 м.д.), гидроксильной группы (δ_{H} 4.7 м.д. для (5) и δ_{H} 5.0 м.д. для (6)) и *tert*-бутильных или изоборнильных заместителей. Образование соединений (5) и (6) подтверждают данные эксперимента NOESY, в котором зафиксировано взаимодействие между протонами метиленовой группы ArCH_2 с протонами OH -группы в положении С-3 и протонами фенольного кольца, что свидетельствует о сближении указанных протонов. Кроме того, в ЭСП соединений (5) и (6) в сравнении со спектром исходного α -мангостина (1) наблюдается дополнительная полоса поглощения (λ_{max} 262 нм), обусловленная наличием фенольного хромофора.

Высокая реакционная способность положения С-4 α -мангостина в реакциях галогенирования [10, 11], аминотилирования и *C*-алкилирования позволяет использовать это положение для получения новых биологически активных производных на основе соединения (1)

и других близких по структуре ксантонов.

Тестирование α -мангостина (1) и синтезированных на его основе производных (2–6) на наличие токсичности, антиоксидантной и мембранопротекторной активности проводилось *in vitro* на эритроцитах крови лабораторных мышей.

Анализ гемолитической активности соединений (1–6) показал существенную зависимость цитотоксичности этих ксантонов от структуры молекулы. Наибольшей цитотоксичностью отличался α -мангостин (1), тогда как введение дополнительной функциональной группы в положение С-4 привело к существенному снижению гемолитической активности, которая изменялась в ряду: $1 > 2 > 3 > 4 > 5 \approx 6$.

Результаты исследования мембранопротекторной активности соединений (1–6) на модели H_2O_2 -индуцированного гемолиза эритроцитов показали, что введение морфолинометильного и пиперидинометильного фрагментов приводит к увеличению мембранопротекторной активности для аминотильных производных (3) и (4) в сравнении с исходным α -мангостином (1).

Таким образом, в настоящей работе показана возможность функционализации положения С-4 α -мангостина с использованием реакции Манниха и *C*-алкилирования 4-бромметил-2,6-диалкилфенолами. Проведенная функционализация молекулы α -мангостина позволила снизить его цитотоксичность по отношению к эритроцитам, что существенно улучшает фармакологические характеристики полученных соединений. На модели H_2O_2 -индуцированного гемолиза эритроцитов показано, что основания Манниха, содержащие морфолинометильный (3) и пиперидинометильный (4) фрагменты, отличаются от исходного

α -мангостина (1) способностью эффективно защищать клетки в условиях острого окислительно-стресса.

Изложенный в настоящем сообщении материал подробно представлен в работе [19].

Автор выражает благодарность к.б.н. Шевченко О.Г. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН) за выполнение биологических исследований.

Литература

- Gutierrez-Orozco F., Failla M.L. Biological activities and bioavailability of mangosteen xanthenes: a critical review of the current evidence // *Nutrients*. 2013. Vol. 5. P. 3163–3183.
- Hemshkhar M., Sunitha K., Santhosh M.S., Devaraja S., Kemparaju K., Vishwanath B.S., Niranjana S.R., Girish K.S. An overview on genus *garcinia*: phytochemical and therapeutical aspects // *Phytochem. Rev.* 2011. Vol. 10. P. 325–351.
- Pedraza-Chaverri J., Cárdenas-Rodríguez N., Orozco-Ibarra M., Pérez-Rojas J.M. Medicinal properties of mangosteen (*Garcinia mangostana*) // *Food. Chem. Toxicol.* 2008. Vol. 46. P. 3227–3239.
- Ibrahim M.Y., Hashim N.M., Mariod A.A., Mohan S., Abdulla M.A., Abdelwahab S.I., Arbab I.A. α -Mangostin from *Garcinia mangostana* Linn: an updated review of its pharmacological properties // *Arabian J. Chem.* 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.011>
- Han Q.-B., Xu H.-X. Caged *Garcinia* xanthenes: development since 1937 // *Curr. Med. Chem.* 2008. Vol. 16. P. 3775–3796.
- Martínez-Abundis E., García N., Correa F., Hernández-Reséndiz S., Pedraza-Chaverri J., Zazueta C. Effects of α -mangostin on mitochondrial energetic metabolism // *Mitochondrion*. 2010. Vol. 10. P. 151–157.
- Ibrahim M.Y., Hashim N.M., Mohan S., Abdulla M.A., Abdelwahab S.I., Arbab I.A., Yahayu M., Ali L.Z., Ishag O.E. α -Mangostin from *Cratoxylum arborescens*: An *in vitro* and *in vivo* toxicological evaluation // *Arabian J. Chem.* 2015. Vol. 8. P. 129–137.
- Suttirak W., Manurakchinakorn S. *In vitro* antioxidant properties of mangosteen peel extract // *J. Food. Sci. Technol.* 2014. Vol. 51. P. 3546–3558.
- Roman G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 89. P. 743–816.
- Nishihama Y., Ogamino T., Shi W.L., Cha B.-Y., Yonezawa T., Teruya T., Nagai K., Suenaga K., Woo J.-T., Nishiyama S. Synthetic studies of mangostin derivatives with an inhibitory activity on PDGF-induced human aortic smooth cells proliferation // *Heterocycles*. 2009. Vol. 77. P. 759–765.
- Fei X., Jo M., Lee B., Han S.-B., Lee K., Jung J.-K., Seo S.-Y., Kwak Y.-S. Synthesis of xanthone derivatives based on α -mangostin and their biological evaluation for anti-cancer agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014. Vol. 24. P. 2062–2065.
- Takebayashi J., Chen J., Tai A.A. A method for evaluation of antioxidant activity based on inhibition of free radical-induced erythrocyte Hemolysis // *Methods Mol. Biol.* 2010. Vol. 594. P. 287–296.
- Costa R.M., Magalhães A.S., Pereira J.A., Andrade P.B., Valentão P., Carvalho M., Silva B.M. Evaluation of free radical-scavenging and antihemolytic activities of quince (*Cydonia oblonga*) leaf: A comparative study with green tea (*Camellia sinensis*) // *Food Chem. Toxicol.* 2009. Vol. 47. P. 860–865.
- Wang J., Sun B., Cao Y., Tian Y. Protection of wheat bran feruloyl oligosaccharides against free radical-induced oxidative damage in normal human erythrocytes // *Food Chem. Toxicol.* 2009. Vol. 47. P. 1591–1599.
- Ragasa C.Y., Crisostomo C.J.J., Garcia K.D.C., Shen C. Antimicrobial xanthenes from *Garcinia mangostana* L // *Philipp. Sci.* 2010. Vol. 47. P. 63–75.
- Ahmad M., Yamin B.M., Lazim A.M. Preliminary study on dispersion of α -mangostin in PNIPAM microgel system // *Malaysian J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 16. P. 256–261.
- Ha L.D., Hansen P.E., Vang O., Duus F., Pham H.D., Nguyen L.-H.D. Cytotoxic geranylated xanthenes and O-alkylated derivatives of α -mangostin // *Chem. Pharm. Bull.* 2009. Vol. 57. P. 830–834.
- Cheng K., Zhang G.-L., Qiu S.-X., Liu Y.-Q., Wang Y.-F., Liu S., Shan Y., Yu B., Lu Y. Synthesis and antitumor activities of α - γ -mangostin derivatives // *Lett. Drug Des. Disc.* 2014. Vol. 11. P. 586–593.
- Buravlev E.V., Shevchenko O.G., Kutchin A.V. Synthesis and membrane-protective activity of novel derivatives of α -mangostin at the C-4 position // *Bioogr. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25. P. 826–829.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Торлопов М.А., Удоратина Е.В.

Лаборатория химии растительных полимеров

Ультрадисперсные частицы целлюлозы (УДЦ) обладают комплексом химических, физико-химических и механических свойств, отличающихся от прочих целлюлозных материалов. УДЦ образуют устойчивые гидрозолы, которые проявляют свойство тиксотропии – уже при низких концентрациях способны к пленкообразованию. Материалы на основе таких частиц имеют высокую удельную поверхность и прочность, образуют пористые пены и гидрогели с высоким модулем упругости. Эти свойства определяют области применения целлюлозных наноразмерных материалов – получение био-разлагаемых наполнителей для гелей, пленок, пластиков, средств доставки лекарств, покрытий [1, 2].

Для получения УДЦ используют серную [3], бромистоводородную, фосфорную кислоты в различной концентрации, ионообменные смолы [4–6]; также УДЦ получают механическими воздействиями на исходное волокно, методами облучения высокоэнергетическими частицами [7, 8].

Известны работы, посвященные использованию гетерополикислот для деструкции целлюлозы [9], в том числе в водной среде [10]. Гетерополикислоты обладают некоторыми преимуществами перед традиционно используемыми минеральными кислотами, например соляной и серной, прежде всего благодаря более

простой регенерации, меньшим коррозионным действием.

В предыдущих работах было показано [9], что кратковременное воздействие 0,5 %-моль $H_3PW_{12}O_{40}$ в среде CH_3COOH на волокнистую целлюлозу приводит к ее быстрой направленной деструкции с получением микрокристаллической целлюлозы. В представленном исследовании рассматривается использование $H_3PW_{12}O_{40}$ для более глубокой деструкции полисахарида в среде органической кислоты с целью получения ультрадисперсных частиц целлюлозы.

Ультрадисперсные частицы получали каталитической деструкцией микрокристаллической целлюлозы, предварительно обработанной ультразвуком. В качестве гидролизующей среды использовали раствор $H_3PW_{12}O_{40}$ в уксусной кислоте с содержанием воды 10–12 % об. Процесс осуществляли в нескольких вариантах: с различным мольным соотношением целлюлоза / $H_3PW_{12}O_{40}$ (от 4 до 8 моль % гетерополикислоты в смеси); с различной продолжительностью процесса гидролиза (от 2 до 12 ч); без добавления перекиси водорода и с ее добавлением.

В таблице представлено влияние условий обработки на средний гидродинамический диаметр частиц (D_h) и их относительный выход.

Условия и результаты гидролиза МКЦ

№ п/п	Предварительная обработка УЗ	$H_3PW_{12}O_{40}$, моль %	Продолжительность гидролиза, ч	Средний D_h , нм	Выход к исходному материалу, %
1	-	8	12	>2000	90
2	-	8	12	>1000	91
3	+	8	12	980	84
4	+	4	3	692	72
5	+	6	3	402	58
6	+	8	3	296	44
7	+	6	5	298	40

Гидролиз МКЦ в указанных условиях без предварительной УЗ-обработки материала (табл., № 1, 2), приводит к получению неустойчивых водных дисперсий со средним диаметром частиц более 1000 нм. Для МКЦ после УЗ-облучения наблюдается набухание, связанное с частичным разрушением упорядоченной структуры кристаллитов, что позволяет улучшить диффузию гидролизующих агентов во внутрь материала. Результаты примеров 3–7 подтверждают значительную интенсификацию процесса кислотно-катализируемого гидролиза целлюлозы с получением частиц со средним D_h менее 1000 нм после предварительного УЗ-облучения.

Следующим фактором, определяющим возможность получения УДЦ, является присутствие в гидролизующей системе окислителя, в качестве которого выбрана H_2O_2 . Сравнение результатов, представленных в примере 3 и 6 (табл.) иллюстрирует влияние добавки окислителя на D_h частиц. В примере 6 дополнительно производилось прибавление окислителя. В итоге, в случае примера 3 при более длительной обработке получены неустойчивые дисперсии со средним D_h частиц 980 нм, тогда как в примере 6 средний D_h частиц составил 296 нм.

Влияние окислителя на интенсификацию процесса гидролиза связано, по-видимому, с регенерацией $H_3PW_{12}O_{40}$. Известно, что восстановление $H_3PW_{12}O_{40}$ приводит к образованию фосфорно-вольфрамовой сини, соединений сложного и до конца не определенного состава

интенсивно окрашенных в синий цвет за счет межвалентных электронных переходов [11]. В процессе гидролиза целлюлозы наблюдается окрашивание смеси, указывающее на появление восстановленной формы $H_3PW_{12}O_{40}$. Наиболее вероятно, что восстановление $H_3PW_{12}O_{40}$ связано с присутствием в гидролизующей системе продуктов распада целлюлозы, обладающих восстанавливающей способностью – глюкозы и олигосахаридов на ее основе. Прибавление окислителя приводит к визуальному исчезновению фосфорно-вольфрамовой сини и регенерации действующей формы гетерополикислоты [11].

Третьим фактором, влияющим на размер частиц целлюлозного материала, является отношение целлюлоза / $H_3PW_{12}O_{40}$. Сравнение размеров частиц, полученных в примерах 4–6 таблицы, показывает, что при прочих равных условиях увеличение содержания $H_3PW_{12}O_{40}$ приводит к получению материала с меньшим D_h частиц.

Согласно данным метода динамического светорассеяния (ДСР), золь целлюлозы содержит ультрадисперсные частицы. Средний D_h основного количества частиц (более 90 %) составляет 265 нм. Статистическое распределение частиц золя представлено на рис. 1. Для образцов, полученных в условиях обработки в системе с меньшим мольным содержанием $H_3PW_{12}O_{40}$ и с меньшей продолжительностью процесса деструкции (табл., № 4, 5), наблюдается наличие двух выраженных фракций частиц со средними D_h 200÷300 и 500÷800 нм.

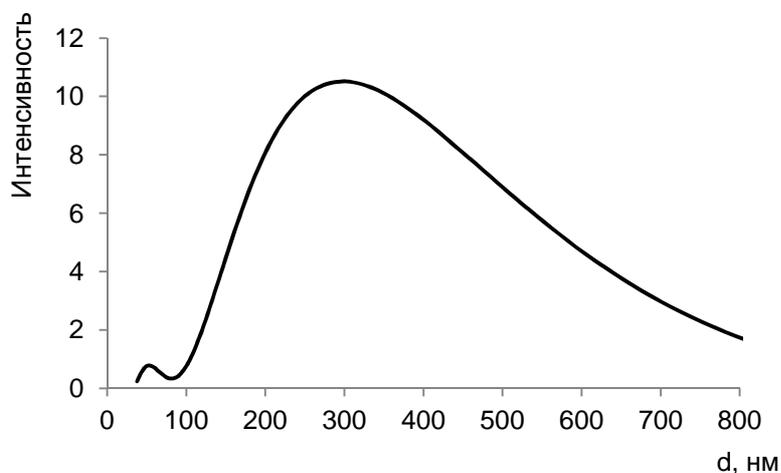


Рис. 1. Размер частиц целлюлозного золя, по данным ДСР.

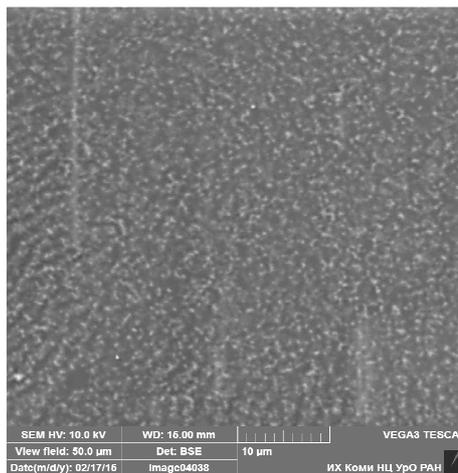


Рис. 2. Микрофотография агрегатов УДЦ.

На микрофотографиях высушенного золя, полученных методом СЭМ (рис. 2), наблюдаются агрегаты субмикрометрового размера, состоящие из отдельных частиц УДЦ.

Исследование полученных гидрозолей методом электрофоретической подвижности частиц показывает, что поверхность УДЦ обладает отрицательным зарядом. Значение Z-потенциала находится в диапазоне $-30 \div -40$ mV.

Таким образом, получены ультрадисперсные частицы целлюлозы в гидролизующей смеси уксусная кислота – вода в присутствии $H_3PW_{12}O_{40}$ и регенерирующей добавки H_2O_2 . Частицы обладают высокоупорядоченной структурой, их средний гидродинамический диаметр составляет 250–300 нм.

Основными факторами, влияющими на размер частиц, являются соотношение гетерополи-кислота – целлюлоза, условия предварительной активации МКЦ и присутствие регенерирующего окислителя. Частицы УДЦ образуют устойчивый гидрозоль, обладают отрицательным зарядом.

Экспериментальная часть

Хлопковая МКЦ получена методом гидролиза хлопковой целлюлозы соляной кислотой, степень полимеризации 220. Фосфорновольфрамовая кислота ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$), уксусная кислота, х.ч., производства «Вектон»; рабочие растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Гидролиз МКЦ под действием $H_3PW_{12}O_{40}$ в уксусной кислоте.

Водную суспензию микрокристаллической целлюлозы концентрацией 10 % масс. облучали ультразвуком в лабораторном приборе ИЛ 10-0.1 при удельной мощности 260 Вт/см^2 , частоте звука 22 ± 0.5 кГц в течение 6 мин. Обработанную суспензию отделяли от воды, остаток промывали уксусной кислотой.

Далее к суспензии, предобработанной МКЦ в уксусной кислоте с концентрацией суспензии 10 % масс., прибавляли приготовленный раствор $H_3PW_{12}O_{40}$. Затем реакционную смесь нагревали заданное время при 110°C , прибавляя каждые 20 мин по 0,2 мл 10% раствора H_2O_2 . По окончании реакционную смесь остужали. Осадок отделяли на центрифуге, ($2000 \text{ об/с} \times 15 \text{ мин}$). Оставшийся коллоид очищали методом диализа против дистиллированной воды в мембранах с размером пор 12–14 кДа и хранили в холодильнике ($t=4^\circ\text{C}$). Содержание целлюлозы в растворе определяли методом гравиметрии.

Измерение размера частиц проводили методом лазерного светорассеяния на анализаторе размеров частиц Malvern Zetasizer Nano ZS. Для анализа использовали 0,01% гидрозоль.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU (Czech Republic) в режиме упругоотраженных электронов («BSE») при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Литература

1. Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н., Гальбрайт Л.С., Иванов В.Ф. Использование нанокристаллической целлюлозы для модифицирования древесно-слоистых пластиков // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 43–46.
2. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect // European Polymer Journal. 2014. Vol. 59. P. 302–325.
3. Mandal A., Chakrabarty D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86. P. 1291–1299.
4. Li S., Li C., Li C., Yan M., Wu Y. Fabrication of nanocrystalline cellulose with phosphoric acid and its full application in a modified polyurethane foam // Polymer Degradation and Stability. 2013. Vol. 98. P. 1940–1944.
5. Li-rong T., Biao H., Wenb O., Xue-rong C., Yan-dan C. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose // Bioresource Technology. 2011. Vol. 102. P. 10973–10977.
6. Sadeghifar H., Filpponen I., Clarke S., Brougham D., Argyropoulos D. S. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface // Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. № 22. P. 7344–7355.
7. Abdul Khalil H.P.S., Davoudpoura Y., Nazrul Islama Md., Mustapha A., Sudeshd K. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 9. P. 9649–9665.
8. Михайлов А.И., Коротков К.А., Щелоков В.М. Способ получения гидрогеля нанокристаллической целлюлозы пат. РФ № 2494109.
9. Liua Y., Wanga H., Yua G., Yua Q., Lia B., Muaa X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid // Carbohydrate polymers. 2014. Vol. 110. P. 415–422.
10. Удоратина Е.В., Торлопов М.А. Частичная деструкция целлюлозы в воде и в уксусной кислоте в присутствии гетерополикислот // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 6. С. 69–75.
11. Кожевников И.В., Матвеев К.И. Гетерополикислоты в катализе // Успехи химии. 1982. Т. LI. Вып. 11. С. 1875–1896.

СИНТЕЗ И МЕМБРАНОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СЕРСОДЕРЖАЩИХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ С МОНОСАХАРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Пестова С.В.¹, Измestьев Е.С.¹, Шевченко О.Г.², Рубцова С.А.¹, Кучин А.В.¹

¹ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория химии окислительных процессов

² Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Синтез новых эффективных и малотоксичных полусинтетических серосодержащих антиоксидантов на основе природных субстратов представляет большой интерес для фармакологии, поскольку препараты на основе натурального сырья, как правило, имеют меньшую опасность для организма и окружающей среды по сравнению с синтетическими. Наиболее известными эндогенными серосодержащими соединениями с выраженной антиоксидантной активностью (АОА) являются глутатион [1, 2], цистин [3], липоевая кислота [4]. Вместе с тем высокой антиоксидантной активностью могут обладать и дисульфиды – в частности, подобная активность описана для диаллилдисульфида, дипропилдисульфида [5]. Поэтому получение гибридных серосодержащих соединений на основе природных моносахаридов и монотерпеноидов представляет интерес с точки зрения дальнейшего исследования их биологической активности.

Ранее нами были получены на основе неоментантиола **IA**, фруктозы, глюкозы и галактозы сульфиды **III** и **IV** и сульфоксиды **V** и **VI** (схема 1) [6, 7].

Проведено исследование токсичности, мембранопротекторных и антиоксидантных свойств полученных серосодержащих соединений различной структуры в концентрации 100 мкМ на модели H₂O₂- и AAPH- индуцированного гемолиза эритроцитов крови [8–12]. Анализ гемолитической активности выявил только три высокотоксичных по отношению к эритроцитам крови млекопитающих соединения – **IIIА(а,в)** и **IVAd**. Для остальных соединений была проведена оценка мембранопротекторной и антиоксидантной активности. Наиболее высокие мембранопротекторная и антиоксидантная активности отмечены для соединений на основе галакто- и фруктопиранозы – **(R_s)-VAв**, **IIIБв**, **(R_s)-VBв**, **(R_s)-VIAв**, **(S_s)-VIAд**, **(S_s)-VIAа**, **IVAg**.

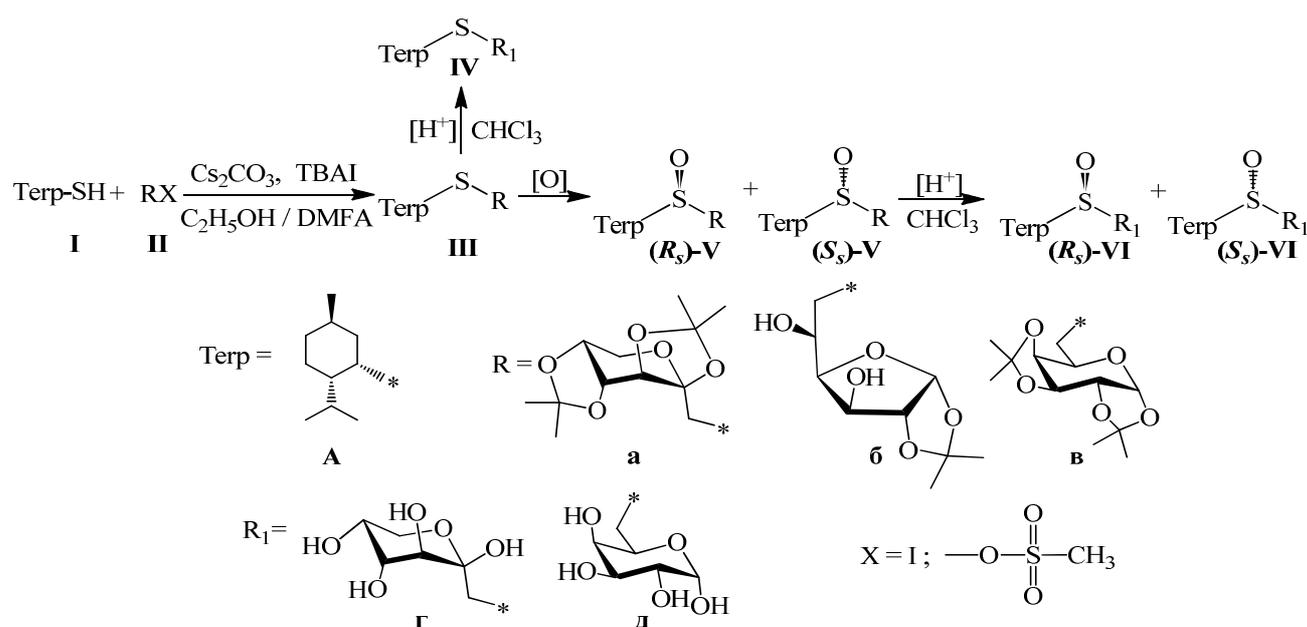


Схема 1. Получение сульфидов **III**, **IV** и сульфоксидов **V** и **VI** на основе неоментантиола **IA**, фруктозы, глюкозы и галактозы.

Далее был проведен синтез дисульфидов на основе 6-тиодиизопропилиденгалактопиранозы, 1-тиодиизопропилиденфруктопиранозы, неоментантиола, изоборнантиола, *цис*-миртантиола, *транс*-вербентиола и миртентиола методом окисления их смесей иодом (схема 2). Реакция проходила при соотношении тиолов 1:1, при комнатной температуре и протекала с полной конверсией. Все дисульфиды были выделены методом колоночной хроматографии в индивидуальном виде (соотношение дисульфидов см. табл.).

Основными продуктами окисления терпеновых и углеводных тиолов йодом при совместном присутствии являются несимметричные дисульфиды **1**. Наибольшее их количество образуется при окислении смеси диацетонфруктопиранозного тиола и изоборнантиола до 90% от общего количества продуктов, наименьшее в случае неоментантиола – 51% (см. табл.). Симметричные дисульфиды на основе терпеновых тиолов **2** образуются в меньших количествах от 7 до 41%. Во всех случаях образование симметричных дисульфидов с моносахаридными фрагментами **3** не превышало 13% от общего количества, что говорит о низкой скорости их образования. Строение полученных новых дисульфидов установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа [13].

Был проведен скрининг биологической активности полученных дисульфидов. Среди всех исследованных конъюгатов гемолитическая активность выявлена лишь для несимметричных дисульфидов, содержащих неоментильный (**1Ав**, **1Аа**) либо изоборнильный (**1Ба**) фрагменты. С использованием биологической модельной системы показано, что антиоксидантная и мембранопротекторная активность полученных конъюгатов зависит от структуры обоих заместителей (и терпенового, и углеводного). Наиболее активны дисульфиды, имеющие в составе *цис*-миртантильный (**В**), миртенильный (**Г**) и неоментильный (**А**) фрагменты, при этом активность соединений с галактопиранозным (**в**) несколько выше, чем у аналогичных структур с фруктопиранозным (**а**) фрагментом. Для симметричных дисульфидов, не содержащих фрагменты сахаров, наибольшая активность выявлена у соединений, содержащих *цис*-миртантильный, миртенильный и изоборнильные (**Б**) фрагменты. Низкая активность в данной модельной системе отмечена у ди-

сульфидов различной структуры, содержащих *транс*-вербенильный (**Д**) фрагмент.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01312_а) и Уральского отделения РАН (проект № 15-21-3-16).

Литература

1. Bain J.S., Shaw C.A., *Brain Res. Rev.* 1997. Vol. 25. P. 335–358.
2. Pompella A., Visvikis A., Paolicchi A., Tata V., Casini A.F. *Biochem. Pharmacol.* 2003. Vol. 66. P. 499–1503.
3. Atmaca G. *Yonsei Med. J.* 2004. Vol. 45 (5). P. 776–788.
4. Packer L., Witt E., Tritschler H.J. *Free Radical Biol. & Med.* 1995. Vol. 19 (2). P. 227–250.
5. Ilić D.P., Nikolić V.D., Nikolić L.B., Stanković M.Z., Stanojević L.P., Cakić M.D. *Facta Universitatis. Series: Phys., Chem. and Technol.* 2011. Vol. 9 (1). P. 9–20.
6. Пестова С.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. // *Журнал органической химии.* 2013. Т. 49. С. 379–386.
7. Пестова С.В., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. *Журнал органической химии.* 2014. Т. 50. С. 684–690.
8. Ko F.N., Hsiao G., Kuo Y.H. *Free Radic. Biol. Med.* 1997. Vol. 22. P. 215–222.
9. López-Revuelta A., Sánchez-Gallego J.I., Hernandez-Hernandez A., Sánchez-Yague J., Llanillo M. *Chem. Biol. Interact.* 2006. Vol. 161. P. 79–91.
10. Costa R.M., Magalhães A.S., Pereira J.A., Andrade P.B., Valentão P., Carvalho M., Silva B.M. *Food Chem. Toxicol.* 2009. Vol. 47. P. 860–865.
11. Takebayashi J., Chen J., Tai A. *Advanced Protocols in Oxidative Stress II, Methods in Molecular Biology / Ed. Armstrong D.* New York; Dordrecht; Heidelberg; London: Humana Press. 2010. Vol. 594. P. 287–296.
12. Wang C., Qin X., Huang B., He F., Zeng C. *Biochem. and Biophys. R. Commun.* 2010. Vol. 402. P. 773–777.
13. Пестова С.В., Измestьев Е.С., Шевченко О.Г., Рубцова С.А., Кучин А.В. // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2015. Вып. 3. С. 723–731.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАКРОВОЛОКОН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Кривошапкин П.В.¹, Мишаков И.В.², Кривошапкина Е.Ф.¹, Мартаков И.С.¹, Ведягин А.А.²¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория ультрадисперсных систем²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Введение

На современном этапе развития химической технологии особый интерес представляют керамические волокна, их использование позволяет создавать материалы нового поколения – легкие, прочные, износоустойчивые, пригодные для применения при повышенных температурах и в агрессивных средах. Оксид алюминия является перспективным соединением для получения керамических волокон, так как позволяет расширить области их применения и сделать их более дешевыми. Кроме того, оксид алюминия получают из широко распространенных природных минералов (бокситов, нефелинов, каолинитов). Высокая химическая и термическая стабильность, твердость оксида алюминия обусловлены его кристаллической структурой. Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях, наиболее устойчивой из которых является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Особенности промышленных методов формирования таких высокотемпературных волокон, как правило, включают получение золь-оксидов металлов [1, 3].

Одним из способов получения керамических волокон является метод темплатного синтеза [4–9], который основан на способности полимерных волокон к набуханию в растворах солей или золях гидратированных оксидов металлов и поглощению неорганических соединений, либо образованию с ними комплексов с последующим выжиганием органического компонента [4]. После сорбции солей из растворов или наноразмерных частиц золь, волокна сушат и термически обрабатывают для удаления кристаллизационной, гидратной воды и темплата [5]. Полученные таким образом оксидные волокнистые материалы сохраняют текстуру исходного полимерного волокна.

Алюмооксидные волокна, полученные темплатным синтезом, отличаются высокой реакционной активностью при адсорбционном взаимодействии с газовыми и жидкими средами, со-

четающейся с химической инертностью к агрессивным средам. Это позволяет использовать их в качестве носителей катализаторов, фильтрующих сред, теплоизолирующих засыпок и слоев, средств капиллярного транспорта. Кроме того, керамические волокна характеризуются высокой дисперсностью и монофракционным составом оксида алюминия, что делает их весьма перспективным компонентом для создания высокопрочных керамик. Такие волокна могут служить основой для получения разнообразных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения как с улучшенными, так и с особыми свойствами [4]. На основании вышеизложенного, исследования по разработке физико-химических и технологических принципов получения волокон оксида алюминия являются актуальными.

Благодаря своим свойствам, диоксид титана имеет широкую область применения: от пигментов красок до биомедицинского назначения [10–12]. Особенно следует отметить фотокаталитические свойства TiO_2 , позволяющие эффективно использовать его в очистных сооружениях различного уровня сложности и назначения [13, 14]. Большой вклад в развитие данного направления внесли российские ученые [13–16].

В последнее время особый интерес вызывает область исследований, посвященных получению наноструктурированных волокнистых материалов на основе диоксида титана. Актуальность этих разработок во многом связана с воссозданием в Российской Федерации производства стратегических материалов различного назначения. Известно, что физико-химические характеристики условно одномерных систем (волокнистых структур) могут значительно изменяться по сравнению с наночастицами того же химического состава. В качестве примеров можно привести усиление электронного транспорта для повышения эффективности фотохимических реакций, упрочнение и арми-

рующий эффект при создании композиционных материалов конструкционного назначения.

В качестве способа формирования наноструктурированных неорганических и керамических волокнистых систем широкое распространение получил метод, в основу которого положена пропитка полимерных волокон растительной или синтетической природы соединениями металлов [17, 18]. Данный способ зарекомендовал себя как легко реализуемый и энергетически малозатратный, однако основной сложностью для создания наноструктурированных неорганических волокон, обладающих высокой реакционной активностью, по-прежнему остается подбор темплатов. В качестве выгорающей основы для иммобилизации неорганических компонентов и последующего синтеза волокон могут выступать углеродные макроволокна [19].

В данной работе для получения наноструктурированных волокон оксидов титана и алюминия были использованы коммерческие рубленые углеродные макроволокна (УВ) марки УКН-М 5000 (ООО НПЦ «Увиком», Россия) со средним диаметром 8 мкм. Для синтеза наноразмерных частиц оксида титана использовали золь-гель метод, позволяющий достигнуть высокой гомогенизации компонентов в системе, что дает возможность эффективно и равномерно распределить оксидные частицы на поверхности углеродной матрицы.

Экспериментальная часть

Золь оксида алюминия (ЗОА) получали из хлорида алюминия контролируемым гидролизом водного раствора соли аммиаком с концентрацией 7 моль/дм³ до образования опалесцирующего коллоидного раствора со значением рН = 5,0÷5,5. Полученный золь очищали от электролитов диализом (размер пор диализного мешка 12–14 кДа).

Золь оксида титана (ЗОТ) получали из тетраизопрпилата титана (ТИПТ) по стандартной методике, представленной в работе [20]. Мольное соотношение компонентов в системе было следующим: ТИПТ:NH₄ОН:H₂O = 1:1:3. Полученный золь представлял собой устойчивую опалесцирующую дисперсную систему.

Пропитку углеродных волокон осуществляли двумя способами. Во-первых, УВ помещали в золь оксида металла. Соотношение компонентов (в пересчете на оксид металла) варьировало в пределах от 1:1 до 1:6. Равномер-

ность распределения частиц в системе обеспечивали постоянным перемешиванием на магнитной мешалке в течение 1 ч. После этого смесь оставляли на 1 ч для установления сорбционного равновесия. Полученную композицию сушили при 120°C в течение 1 ч и прокаливали на воздухе при 800°C в течение 8 ч. После отжига углеродной составляющей были получены образцы наноструктурированных оксидов металлов.

Во-вторых, УВ помещали в раствор прекурсора. Были использованы водный раствор AlCl₃ и раствор Ti(C₃H₇O)₄ в изопропиловом спирте. Соотношение компонентов по массе (в пересчете на оксид металла) варьировало в пределах от 1:1 до 1:6. Системы перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. После этого смесь оставляли для установления сорбционного равновесия на 1 ч. Полученную композицию сушили при 120°C в течение 1 ч. Далее для инициирования золь-гель перехода композицию обрабатывали гидролизующим агентом (ГА) – раствором аммиака (10%) и прокаливали на воздухе при 800°C в течение 8 ч. После отжига углеродной составляющей были получены образцы наноструктурированных оксидов металлов.

Исследование полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6460.

Гидродинамический диаметр частиц оксида титана в золе определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

Исследование фазового состава образцов проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 с излучением Cu K α в интервале углов отклонения 2 θ от 20 до 70°.

Для изучения процессов, протекающих при удалении углеродного компонента при термической обработке, использовали метод синхронного термического анализа на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG.

Оценку текстурных характеристик материалов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе ASAP 2400 V3.07.

Обсуждение результатов

Средний поперечный размер использованных в работе углеродных макроволокон УКН-М 5000

составляет 8 мкм. На рис. 1 представлен микроснимок волокон, полученный при помощи сканирующего электронного микроскопа. Видно, что поверхность углеродных волокон достаточно гладкая, с небольшими технологическими дефектами.

Дисперсный состав золь оксидов титана и алюминия был изучен методом ДСР. Как следует из таблицы, приведенной ниже, средний гидродинамический диаметр частиц в составе золя оксида алюминия и диоксида титана равен 75,3 и 67,2 нм соответственно. Потенциал поверхности частиц составляет + 62,1 и +39,6 мВ, что говорит о хорошей агрегативной устойчивости дисперсной системы. В течение всего эксперимента размер частиц не изменялся.

Подбор оптимального режима термической обработки для удаления углеродного темплата проводили с помощью методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На рис. 2 представлены кривые ДСК для образца углеродных макроволокон. Все испытания проводили в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5°С/мин. Видно, что уменьшение массы образца сопровождается резким экзотермическим эффектом, связанным с выгоранием углерода в потоке воздуха. Изменение массы образца и выделение тепла завершаются при 700°С. Исходя из полученных данных, при дальнейшей термической обработке материалов в области температур 500–800°С скорость нагрева уменьшали в два раза (до 2,5°С/мин), и делали изотермическую выдержку при 800°С в течение 1 ч. В результате углеродная основа образца полностью выгорала, оставляя волокнистую структуру Al_2O_3 или TiO_2 .

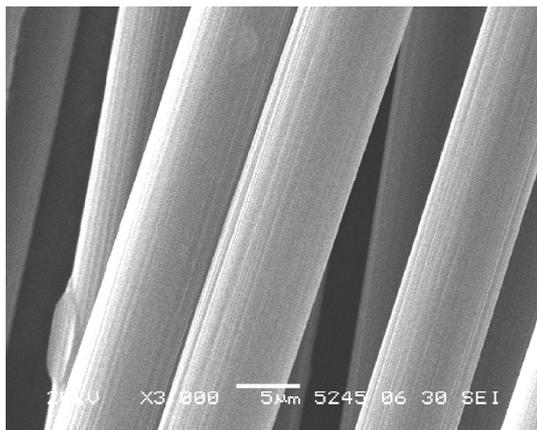


Рис. 1. Микроснимок углеродных макроволокон, полученный методом сканирующей электронной микроскопии.

Свойства золь оксидов алюминия и титана

Показатели	Золь	
	Al_2O_3	TiO_2
Массовая доля, %	$2,52 \pm 0,12$	$0,81 \pm 0,05$
Динамическая вязкость, мПа·с	$1,03 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,04$
Электрокинетический потенциал, мВ	$+62,1 \pm 2,1$	$+39,6 \pm 4,7$
Средний размер частиц, нм	$75,3 \pm 0,5$	$67,2 \pm 0,4$

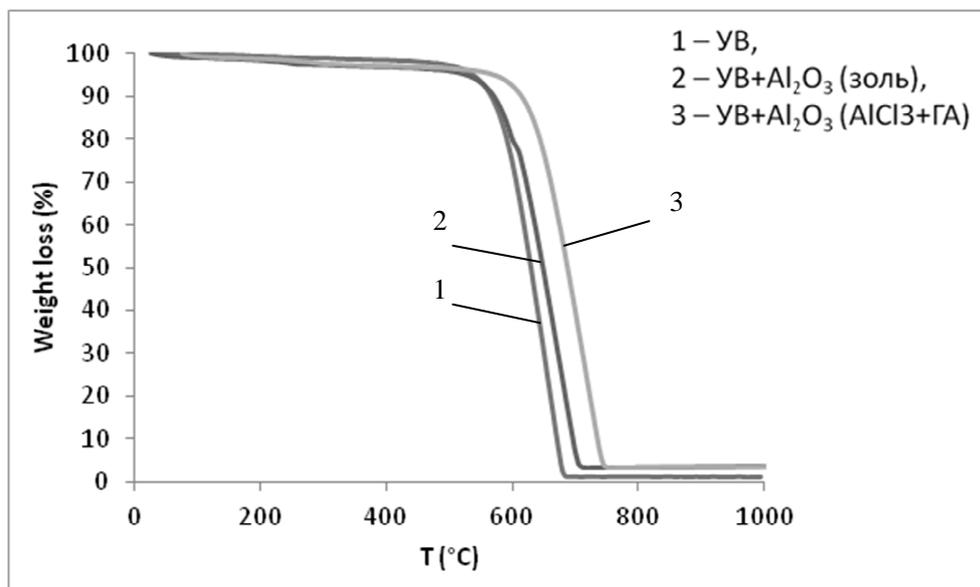


Рис. 2. Кривые потери массы исходного образца углеродных макроволокон (1), углеродных макроволокон, пропитанных золей Al₂O₃ (2) и раствором AlCl₃ (3).

Для образцов углеродных волокон, пропитанных золей и раствором хлорида алюминия, наблюдается увеличение термической устойчивости. В результате удаления волокнистого темплата происходит формирование волокон оксида алюминия с диаметром 3–5 мкм (рис. 3). По данным рентгенофазового анализа волокна представлены в виде фазы γ -Al₂O₃ (рис. 4).

Термическая обработка композиций на основе углеродных макроволокон с изопропилатом титана позволяет получить поликристаллические наноструктурированные волокна, состоящие из кристаллитов оксида титана (рис. 5).

Средний поперечный размер волокон диоксида титана не превышает 2 мкм. Высокая температура термообработки объясняет тот факт, что TiO₂ в составе полученных волокон представлен в основном в виде фазы рутила. Полученные волокна не являются полыми и сохраняют длину, соответствующую геометрическим размерам исходной углеродной матрицы. Удельная поверхность образца, измеренная методом низкотемпературной физической сорбции азота, составляет 150 м²/г.

Использование ЗОТ при пропитке углеродных макроволокон приводит к получению гибридных систем, состоящих из волокон диоксида титана и закрепленных на них сферических частиц (рис. 6). Диаметр частиц варьируется от 1 до 2 мкм.

Образование микросфер связано с концентрированием на поверхности углерода и агре-

гацией наноразмерных частиц диоксида титана, которые выступают в роли первичных структур, что согласуется с механизмами, предложенными в работах [21]. Данная система представлена фазой рутила с примесным содержанием анатаза, морфология которого имеет сферическую форму [22] (рис. 7).

Заключение

В работе были получены наноструктурированные волокна оксида алюминия и диоксида титана со средними поперечными размерами до 5 мкм. В качестве темплата использованы коммерческие углеродные макроволокна. Волокна оксида алюминия в γ -форме Al₂O₃ являются перспективными для использования в качестве носителя катализаторов, а также могут быть использованы для создания активных слоев керамических мембран и мембранно-каталитических реакторов. Использование органических предшественников титана обеспечивает лучшее взаимодействие с поверхностью углеродной основы, и, как следствие, приводит к образованию материалов, повторяющих структуру темплата. Полученные волокна диоксида титана могут представлять интерес для синтеза наноструктурированных фотокатализаторов, селективных слоев керамических мембран, а также элементов солнечных батарей.

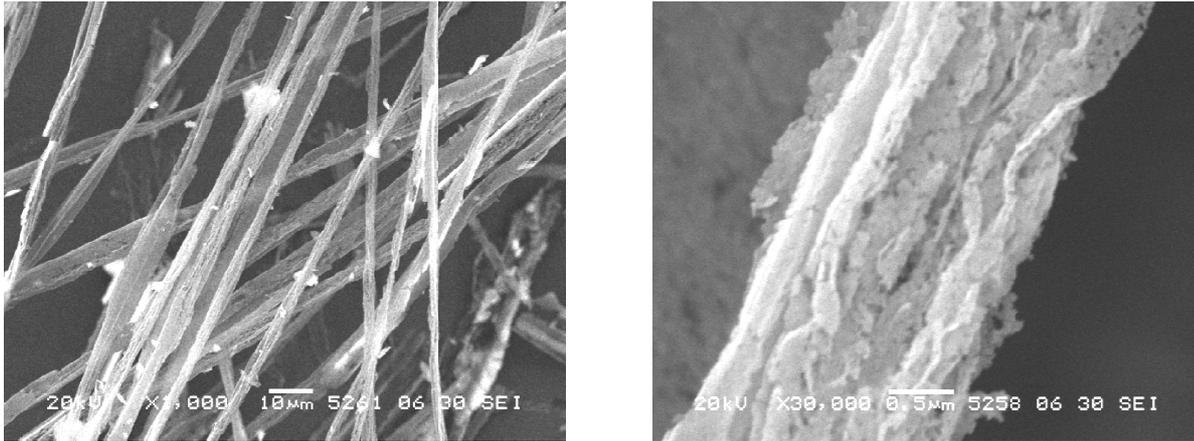


Рис. 3. Микроснимки СЭМ алюмооксидных волокон, полученных термической обработкой гибридных материалов.

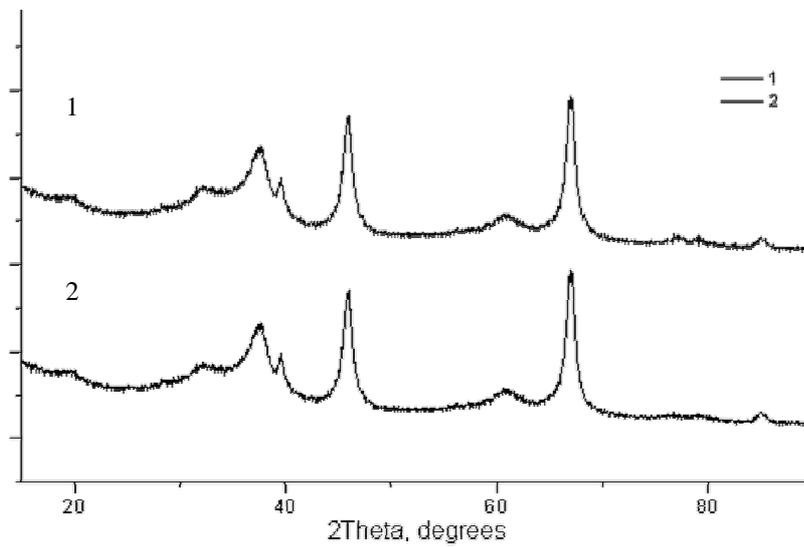


Рис. 4. РФА волокон, полученных с использованием: 1 – $AlCl_3$, 2 – золя Al_2O_3 .

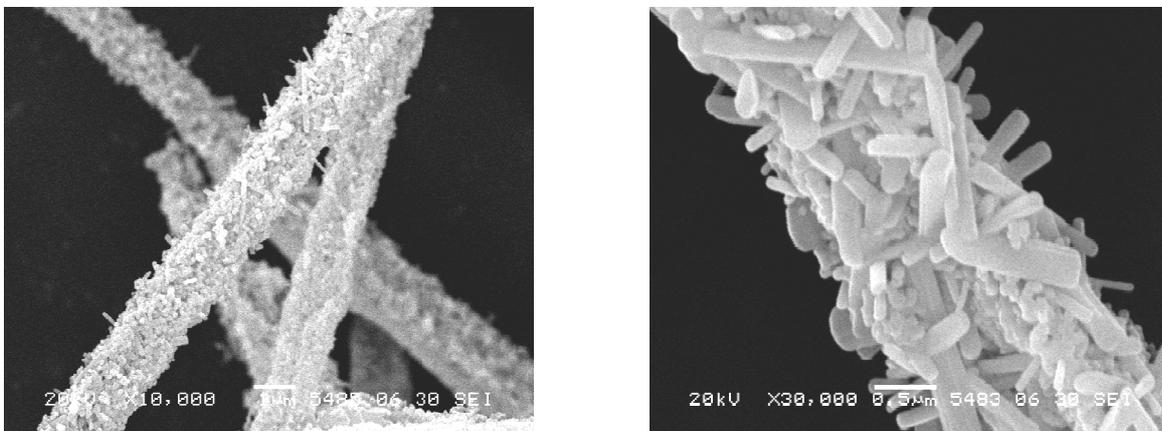


Рис. 5. Микроснимки СЭМ волокон диоксида титана, полученных из ТИПТ после отжига углеродной основы.

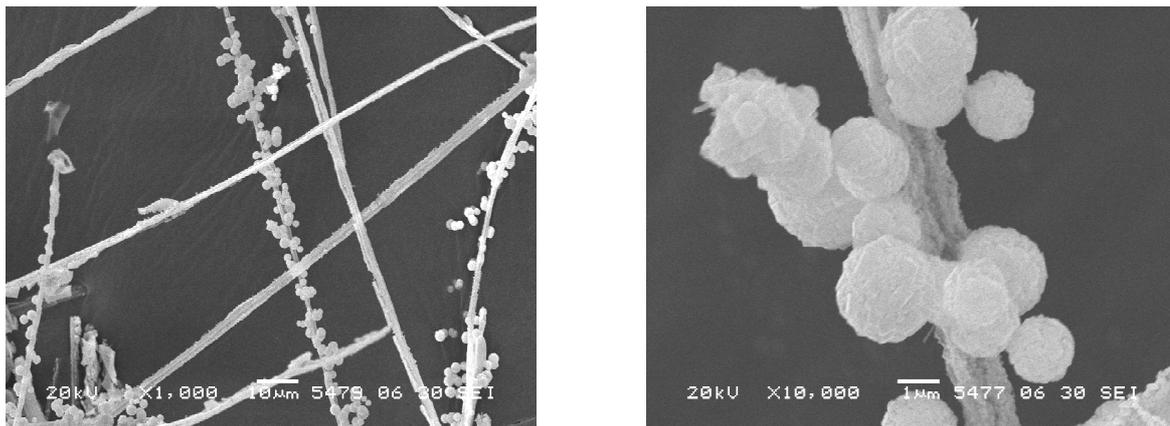


Рис. 6. Микроснимки СЭМ волокон диоксида титана, полученных из ЗОТ после отжига углеродной основы.

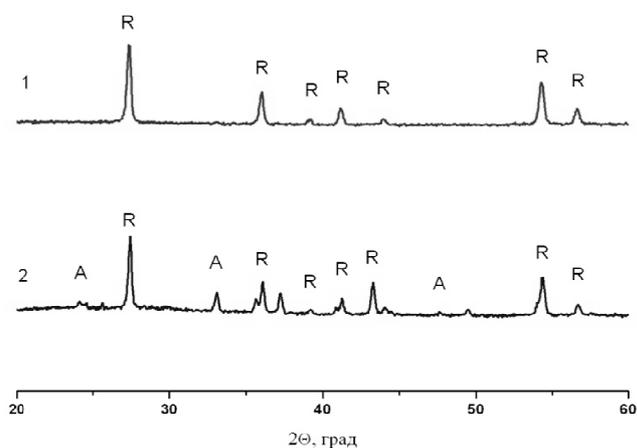


Рис. 7. Дифрактограммы образцов диоксида титана, полученных с использованием ТИПТ (1) и ЗОТ (2), (А – анатаз, R – рутил).

Литература

- Афанасов И.М., Лазорьяк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 51 с.
- Claus B., Schwaller D. *Advances in Science and Technology*. 2006. Vol. 50. P. 1–8.
- Bunsell A.R., Berger M.H. *Fine ceramic fibers*. MarcelDekker, New York, 1999.
- Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. *Волокнистые высокотемпературные материалы*. Минск: Наука и техника, 1991.
- Hamling B.H. US Patent 3,385,915 process for «Producing metal oxide fibers, textiles and shapes» assignor to Union C, Irbide Corporation, a corporation of New York.
- Fan T.X., Chow S.K., Zhang D. *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. P. 542–659.
- Liu W.W., Zeng C.F., Zhang L.X. *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 103. P. 508–514.
- Sun R.Q., Sun L.B., Chun Y., et. al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 111. P. 314–322.
- Hall S.R. *Biotemplating: complex structures from natural materials*, World Scientific Publishing, Singapore, 2009.
- Zhao X., Li J., Liu Y., Zhang Y., Qu J., Qi T. *Preparation and mechanism of TiO₂-coated illite composite pigments // Dyes and Pigments*. 2014. Vol. 108. P. 84–92.

11. Chu C.L., Liu Z.H., Rao X., Sun Q., Lin P.H., Chen F., Chu P.K. Micro-nano hierarchical porous titania modified with ZnO nanorods for biomedical applications // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 232. P. 68–74.
12. Zhang R., Elzatahry A.A., Al-Deyab S.S., Zhao D. Mesoporous titania: From synthesis to application // *Nano Today*. 2012. Vol. 7. Iss. 4. P. 344–366.
13. Пугачевский М.А. Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных методом лазерной абляции // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 7–8. С. 18–21.
14. Зверева И.А., Калинкина Л.М., Родионов И.А., Санкович А.М., Колесник И.В., Гудилин Е.А. Получение фотоактивных покрытий нанокристаллического диоксида титана для разложения органических загрязнителей воды в проточном реакторе // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 6. С. 733–742.
15. Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Киселев С.А., Сафатов А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 6. С. 829–836.
16. Огарев В.А., Рудой В.М., Дементьева О.В. Источники получения водорода и фотокатализ воды на диоксиде титана // *Материаловедение*. 2008. № 5. С. 47–56.
17. Hwang K.-J., Kang D., Lee S., Hwang C.-H., Kim C., Kim N., Jin S., Lee I.-H., Park J.-Y. Synthesis and characterization of hollow TiO₂ fibers using Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok) as a natural template // *Materials Letters*. 2014. Vol. 115. P. 265–267.
18. Huang J., Kunitake T. Nano-Precision Replication of Natural Cellulosic Substances by Metal Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125 (39). P. 11834–11835.
19. Zheleznov V.V., Sushkov Yu.V., Voit E.I., Kuryavyi V.G. Morphology and structure of ZrO₂/TiO₂/SiO₂ nanocomposites obtained by synthesis on carbon microfiber // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013. Vol. 80. No. 4. P. 581–588.
20. Khalil K.M.S., Zaki M.I. Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide // *Powder Technology*. 1997. Vol. 92. Iss. 3. P. 233–239.
21. Khalil K.M.S., Zaki M.I. Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids // *Powder Technology*. 2001. Vol. 120. P. 256–263.
22. Mine E., Hirose M., Nagao D., Kobayashi Y., Konno M. Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 291. P. 162–168.

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗ Ti_3SiC_2 И Ti_4SiC_3 ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ TiO_2 КОМБИНИРОВАННЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЕМ

Истомина Е.И.¹, Истомин П.В.², Надуткин А.В.², Грасс В.Э.²

¹Лаборатория ультрадисперсных систем

²Лаборатория керамического материаловедения

Введение

Карбидосилицид титана (Ti_3SiC_2) является наиболее изученным и «подготовленным» для внедрения в сферу практического применения представителем семейства МАХ-фаз – сложных карбидов и нитридов 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 $[M_{n+1}X_n]_{\infty}$ разделены монослоями атомов IIIA и IVA элементов [1, 2]. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к тому, что частицы МАХ-фаз имеют выраженное наноламинатное строение (рис. 1). Такое строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зерна без макроскопического разрушения материала. Характер деформации не типичен для керамических материалов и проявляется через расслаивание, изгиб и смятие зерен. Это обеспечивает материалам на основе МАХ-фаз высокие прочностные характеристики, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару, что делает их близкими по свойствам к металлам. Подобно металлам, такие материалы имеют хорошую механическую обрабатываемость. С другой стороны, они проявляют прекрасную термическую и химическую стойкость, значительно превосходящую такую в металлах и сплавах. Техническая привлекательность МАХ-фаз и, в частности Ti_3SiC_2 , заключается в уникальном сочетании важных эксплуатационных характеристик, каждая из которых по отдельности не является рекордно высокой.

Все известные методы получения Ti_3SiC_2 , включая печной синтез [3], горячее прессование [4,5], химическое осаждение из газовой фазы [6] и др. [7–10], предполагают использование достаточно дорогостоящих титановых реагентов, таких как титан (Ti), карбид титана (TiC), тетрахлорид титана ($TiCl_4$). Перспективным подходом к снижению стоимости материалов на основе Ti_3SiC_2 является вовлечение в синтез более дешевых и доступных оксидных соединений [11]. Например, в работе [12] путем

вакуумного карботермического восстановления Ярегского лейкоксенового концентрата, содержащего около 50 мас.% TiO_2 и 40 мас.% SiO_2 , был получен продукт, в котором доля Ti_3SiC_2 составляла 60 мас.%. Авторы работы [13] получали Ti_3SiC_2 карботермическим восстановлением порошковых смесей TiO_2 и SiO_2 в атмосфере аргона, при этом выход целевого продукта не превышал 40 мас.%.

Очевидно, для того, чтобы существенно увеличить выход Ti_3SiC_2 , при восстановлении оксида титана следует вводить кремний в систему не в оксидной форме SiO_2 , а в виде восстановителя. Наиболее подходящим выбором для этой цели является карбид кремния (SiC), который содержит одновременно и кремний, и углерод, необходимые для образования Ti_3SiC_2 . Использование SiC позволяет объединить карбо- и силикотермические процессы при восстановлении оксидов титана.

Исходя из этого, цель нашей работы – изучение возможности получения Ti_3SiC_2 с высоким выходом целевого продукта путем высокотемпературного восстановления TiO_2 комбинированным восстановителем, состоящим из смеси SiC с элементарным кремнием.

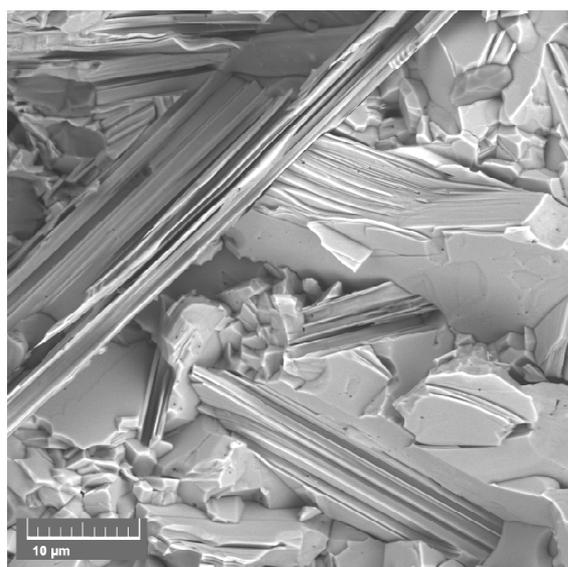


Рис. 1. Микрофотография излома керамики на основе Ti_3SiC_2 (СЭМ в режиме упругоотраженных электронов).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали порошки диоксида титана TiO_2 (ос.ч.), карбида кремния SiC (6Н-политип, SiC < 99%, дисперсность 5 мкм) и кремния Si (х.ч.). Составы исходных смесей для синтеза Ti_3SiC_2 приведены в табл. 1 и соответствуют выражению $TiO_2 + (1.5-x) \cdot SiC + 2x \cdot Si$, где $x = 0, 0.3, 0.4, 0.47, 0.5, 0.6, 0.7$. Порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки, компактировали и затем гранулировали путём перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали гранулы размером 1.6–2.5 мм.

Термическую обработку образцов проводили в вакуумной электропечи СШВЭ-1.2.5/25-И2 при постоянной откачке газообразных продуктов. Схема загрузки представлена на рис. 2. Для защиты печного оборудования от действия SiO использовали многосекционный реактор, который размещался в рабочей камере печи и представлял собой систему из вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000, соединённых друг с другом газопроводящими каналами диаметром 5 мм. Гранулированный образец в количестве 10 г загружали

в нижнюю секцию реактора. В остальные секции помещали поглотитель газообразного SiO, в качестве которого использовали активированный уголь БАУ-А фракции 1.6–2.5 мм. Суммарная масса поглотителя 9 г. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 2000 град/ч, изотермическую выдержку при 1550°C в течение 15 мин, охлаждение со скоростью 4000 град/ч.

Во всех экспериментах определяли уменьшение массы образцов после термической обработки. Фазовый состав продуктов реакции исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.4 [14]. Микроструктуру изучали на неполированных образцах и аншлифах методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU в режиме упругоотраженных электронов. Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом.

Таблица 1

Исходные составы образцов системы $TiO_2 + (1.5-x) \cdot SiC + 2x \cdot Si$, потери массы и фазовый состав продуктов восстановления, по данным РФА

№	x	Состав шихты	Потери массы, мас.%		Фазовый состав продуктов, по данным РФА, об.%				
			Фактическая	По реакции	TiC	Ti_3SiC_2	$TiSi_2$	$Ti_5Si_3C_z$	SiC
0	0	$TiO_2 + 1.5 SiC + 0.5SiC$	49	50	26	39			35
1	0.3	$TiO_2 + 1.2 SiC + 0.6 Si$	59	56	20	80	–	–	
2	0.4	$TiO_2 + 1.1 SiC + 0.8 Si$	59	56	8	92	–	–	
3	0.47	$TiO_2 + 1.03 SiC + 0.94 Si$	56	55	–	96	–	4	
4	0.5	$TiO_2 + 1.0 SiC + 1.0 Si$	56	55	–	90	–	10	
5	0.6	$TiO_2 + 0.9 SiC + 1.2 Si$	55	55	–	70	10	20	
6	0.7	$TiO_2 + 0.8 SiC + 1.4 Si$	54	55	–	65	–	35	

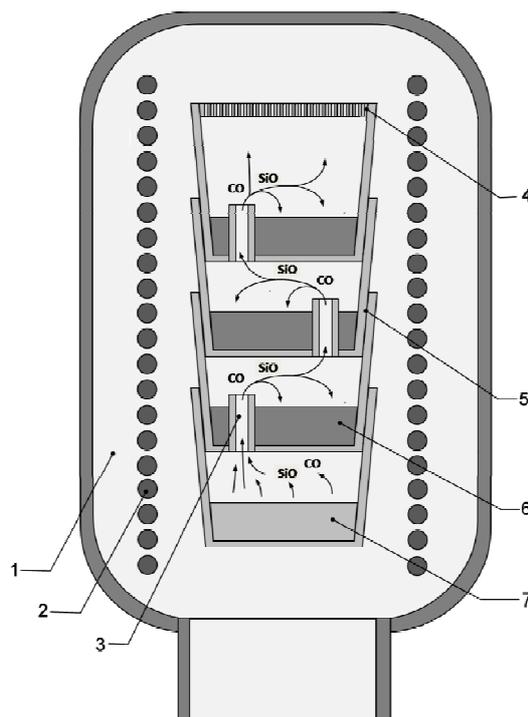


Рис. 2. Схема загрузки реактора:

1 – камера вакуумной печи; 2 – нагреватели; 3 – газопроводящий канал; 4 – газопроницаемая графитовая перегородка; 5 – стеклоглеродные тигли; 6 – поглотитель БАУ-А; 7 – реакционная смесь.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы образцов после термической обработки представлены на рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) приведены в табл. 1. Микроструктура полученных продуктов показана на рис. 4 и 5 для неполированных образцов и шлифов соответственно. Элементный состав представительных участков шлифов по данным EDS-анализа представлен в табл. 2.

По данным РФА, для всех образцов основным продуктом восстановления является Ti_3SiC_2 . Также в составе продуктов могут присутствовать фазы TiC , $Ti_5Si_3C_2$ и $TiSi_2$, причём количество силицидных фаз закономерно возрастает с увеличением содержания кремния в исходной шихте. Рентгеновские пики, соответствующие TiO_2 либо другим оксидным фазам, на рентгенограммах не обнаружены.

Наибольший выход Ti_3SiC_2 в количестве 96 об.% достигнут для образца 3, где $x=0.47$ (см. табл. 1). Микрофотографии поверхности и поперечного разреза этого образца (рис. 4б, 5б) показывают, что его микроструктура составлена в основном частицами призматической

формы, размер которых, как правило, составляет 5–10 мкм по высоте призмы и 10–20 мкм по основанию. По данным EDS-анализа, атомное отношение Si/Ti в этих частицах находится на уровне 0.31–0.32 (табл. 2, спектры 6, 9, 10), что близко к отношению Si/Ti в Ti_3SiC_2 . Атомное отношение C/Ti составляет 0.77–0.80, что несколько выше, чем предписанное химической формулой значение 0.67. Однако известно, что некоторое завышение количества углерода в карбидных материалах является характерной систематической ошибкой для EDS-анализа, поэтому с учетом сказанного данную фазу следует идентифицировать как Ti_3SiC_2 .

Согласно РФА, в образце 3 помимо Ti_3SiC_2 присутствует фаза $Ti_5Si_3C_2$. Это подтверждается наличием слабых рентгеновских пиков при $2\theta = 41.10^\circ$, 41.98° и 43.0 (рис. 3в). Оценочное содержание $Ti_5Si_3C_2$ в образце составляет 4 об.%. На микрофотографии шлифа этого образца фазу $Ti_5Si_3C_2$ можно наблюдать между зёрнами Ti_3SiC_2 в виде светлых участков размером 2–10 мкм (рис. 5б). По данным EDS-анализа, атомное отношение Si/Ti в этой фазе составляет 0.59–0.61 (табл. 2, спектры 7, 8),

что близко к отношению Si/Ti в $Ti_5Si_3C_z$. Как известно [15,16], $Ti_5Si_3C_z$ представляет собой твёрдый раствор внедрения, в котором атомы углерода заполняют междоузлия металлической подрешетки. Содержание углерода в $Ti_5Si_3C_z$ может достигать 11 ат.%, что соответствует формуле Ti_5Si_3C . Измеренное атомное отношение C/Ti в $Ti_5Si_3C_z$ в образце 3 несколько выше и находится на уровне 0.43–0.48, что, очевидно, объясняется систематической ошибкой при определении углерода методом EDS. Поэтому оценить величину индекса (z) в фазе $Ti_5Si_3C_z$, присутствующей в образце 3, по имеющимся экспериментальным данным не представляется возможным.

В образцах с более высоким содержанием кремния в исходной шихте ($x > 0.47$) количество $Ti_5Si_3C_z$ в составе продуктов восстановления закономерно возрастает по мере увеличения (x), и при $x = 0.7$ (образец 6) доля $Ti_5Si_3C_z$ достигает величины 35 об.%. На микрофотографии (рис. 5в, образец 6) фазу $Ti_5Si_3C_z$ можно увидеть в виде светлых участков; более темные участки на микрофотографии относятся к Ti_3SiC_2 . По данным EDS-анализа, атомное

отношение Si/Ti в этих фазах составляет 0.61–0.64 и 0.30–0.31 соответственно (табл. 2, спектры 11–15).

При $x < 0.47$ силициды титана $Ti_5Si_3C_z$ и $TiSi_2$ в продуктах восстановления, согласно данным РФА, отсутствуют. Вместо этого в образцах содержится TiC, что подтверждается наличием рентгеновских пиков при $2\theta = 36.0^\circ$ и 41.8° (рис. 3а, б). При $x = 0.4$ (образец 2) в образце содержится около 8 об.% TiC, а при $x = 0.3$ (образец 1) его содержание увеличивается до 20 об.%. На рис. 4а и 5а представлены микрофотографии поверхности и шлифа образца 1. Фазы TiC и Ti_3SiC_2 очень близки по плотности, поэтому на микрофотографиях СЭМ, снятых в режиме BSE, они имеют одинаковые оттенки и практически неотличимы друг от друга. По данным EDS-анализа, в образце присутствуют участки, в которых атомное отношение Si/Ti составляет 0.29–0.32, что соответствует фазе Ti_3SiC_2 (табл. 2, спектры 2, 3, 5). Также в образце обнаружены участки, относящиеся к TiC, в которых атомное отношение Si/Ti не превышает 0.1 (табл. 2, спектры 1, 4).

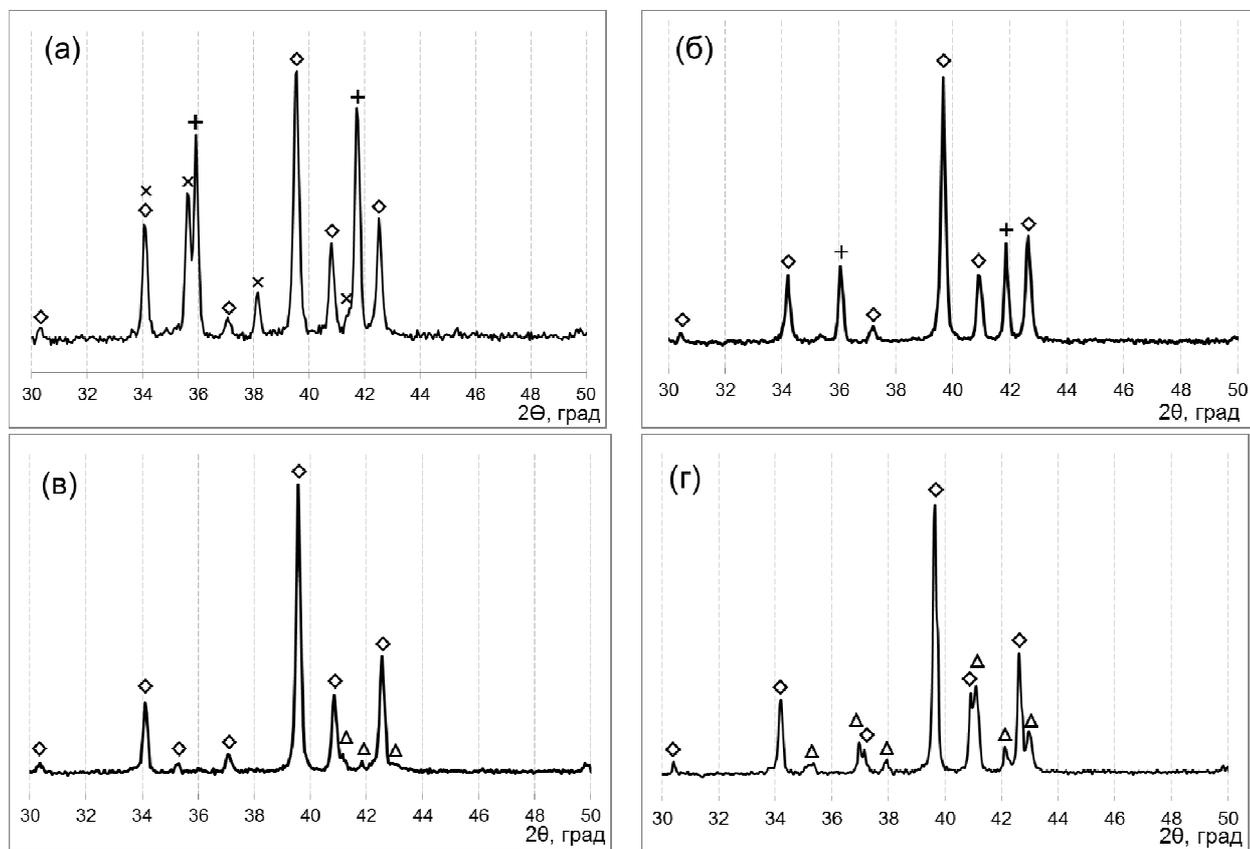


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов восстановления: а – образец 0; б – образец 1; в – образец 3; г – образец 6. + – TiC; \diamond – Ti_3SiC_2 ; Δ – $Ti_5Si_3C_x$; \times – SiC.

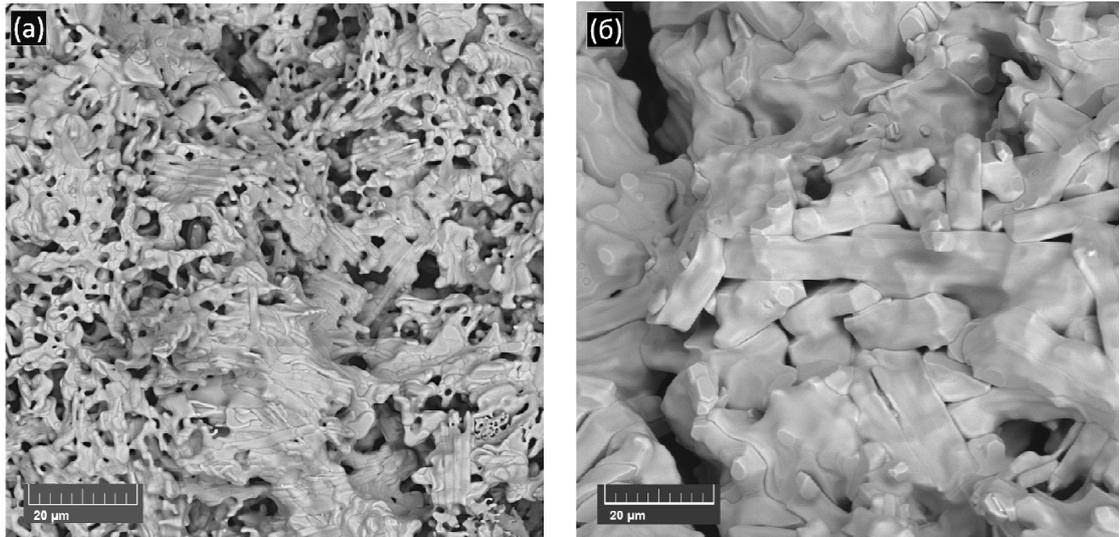


Рис. 4. Микроструктура поверхности образцов: а – образец 1; б – образец 3.

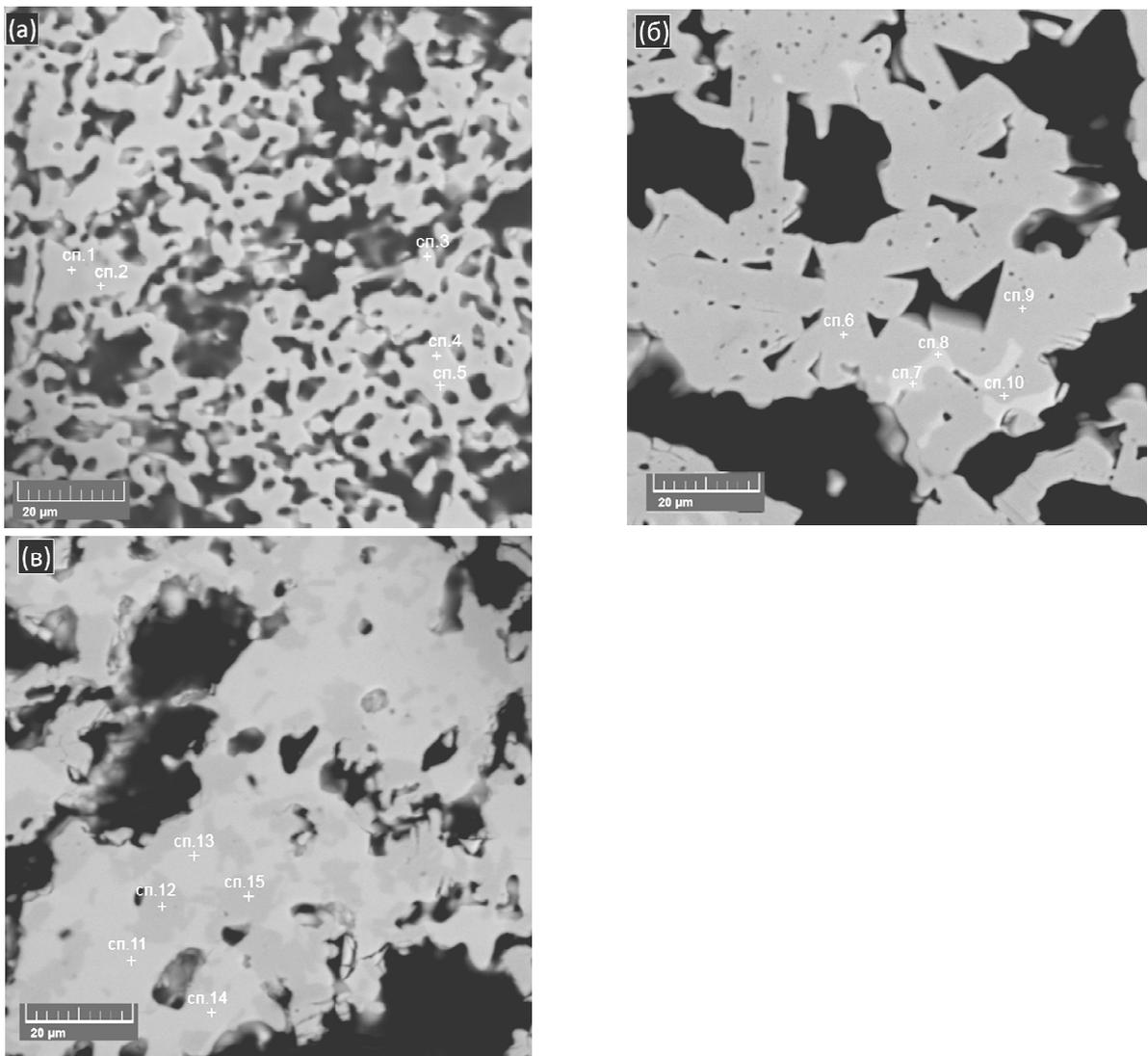


Рис. 5. Микроструктура аншлифов: а – образец 1; б – образец 3; в – образец 6.

Таблица 2

Локальный элементный состав, по данным EDS-анализа

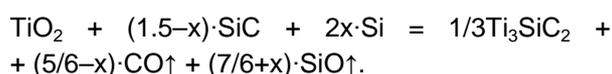
Точка	№ образца	Рисунок	Элементный состав, ат.%			Атомное отношение, моль / моль	
			C	Si	Ti	Si/Ti	C/Ti
Спектр 1	1	5а	50.6	4.7	44.7	0.10	1.13
Спектр 2			48.9	11.4	39.6	0.29	1.23
Спектр 3			49.9	12.5	37.6	0.32	1.32
Спектр 4			52.9	2.1	45.0	0.05	1.17
Спектр 5			43.9	13.4	42.6	0.31	1.03
Спектр 6	3	5б	37.5	14.8	47.7	0.31	0.79
Спектр 7			21.4	29.4	49.2	0.59	0.43
Спектр 8			23.0	29.2	47.7	0.61	0.48
Спектр 9			38.1	14.6	47.3	0.31	0.80
Спектр 10			36.8	15.5	47.6	0.32	0.77
Спектр 11	6	5в	–	38.6	61.4	0.62	0.00
Спектр 12			41.0	13.8	45.2	0.30	0.90
Спектр 13			31.0	26.2	42.8	0.61	0.73
Спектр 14			–	39.1	60.9	0.64	0.00
Спектр 15			42.8	13.5	43.6	0.31	0.98

Типичная кривая изменения давления в вакуумной камере в ходе термической обработки образцов представлена на рис. 6. На стадии нагревания при температуре около 1000°C давление начинает расти, что указывает на образование газообразных продуктов. Интенсивное газообразование, сопровождающееся ростом давления, продолжается в течение всей стадии нагревания вплоть до достижения температуры изотермической выдержки 1550°C. После этого давление в вакуумной камере начинает уменьшаться и в течение 15 мин изотермической выдержки восстанавливается до первоначального уровня, что свидетельствует о завершении газообразования. Согласно данным по потере массы образцов (см. табл. 1), общее количество газов, выделившихся в ходе термической обработки, составляло 54–59 % от исходной массы образца.

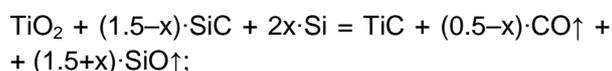
Химический состав газов, образующихся в ходе термической обработки образцов, нами не определялся. Однако можно с уверенностью предположить, что основными компонентами газовой фазы должны быть CO и SiO, которые, как известно, являются основными газообразными продуктами карботермического и

силикотермического восстановления TiO₂ в условиях вакуума [12, 13, 17, 18]. Подтверждением присутствия SiO в газовой фазе также служит то, что после термической обработки образцов в засыпке-поглотителе БАУ-А методом РФА обнаруживается SiC. Ранее нами было показано [19], что образование SiC является результатом взаимодействия SiO с углеродом.

Полученные результаты позволяют составить суммарное уравнение реакции образования целевого продукта Ti₃SiC₂ при вакуумном карбосиликотермическом восстановлении TiO₂ смесью кремния и карбида кремния:



По аналогии с этим, уравнения образования сопутствующих продуктов карбосиликотермического восстановления TiO₂, таких как TiC, Ti₅Si₃C₂ и TiSi₂, могут быть записаны следующим образом:



$$\text{TiO}_2 + (1.5-x) \cdot \text{SiC} + 2x \cdot \text{Si} = 1/(7-z) \cdot \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_z + (2-z)/(7-z) \cdot \text{TiSi}_2 + [1.5-x-z/(7-z)] \cdot \text{CO} \uparrow + [0.5+x+z/(7-z)] \cdot \text{SiO} \uparrow.$$

Экспериментально наблюдаемые значения потери массы образцов хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по приведенным выше уравнениям с учетом фазового состава конечных продуктов, определенных методом РФА (см. табл. 1).

Важно отметить, что термическая обработка продолжительностью более 15 мин приводит к

появлению в составе продуктов около 45 об.% МАХ-фазы Ti_4SiC_3 (рис. 7). Ранее это соединение было получено только в виде тонких пленок методом ионно-плазменного напыления [20].

Существование Ti_4SiC_3 в виде объемной фазы показано в наших экспериментах впервые. Механизм формирования Ti_4SiC_3 требует дальнейшего изучения.

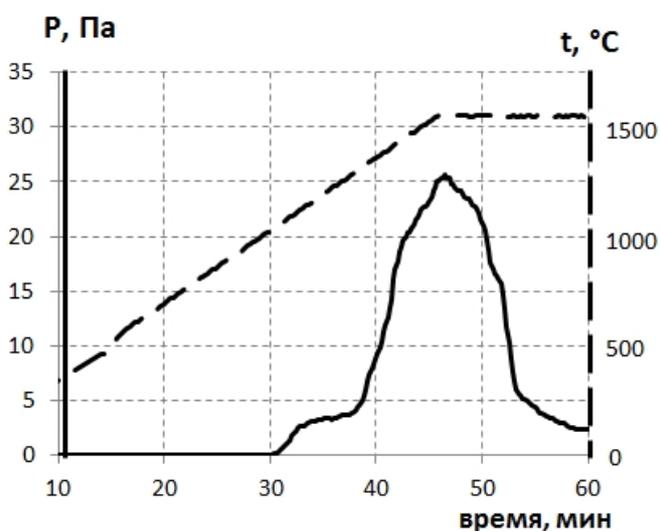


Рис. 6. Барограмма и термограмма процесса образца 3.

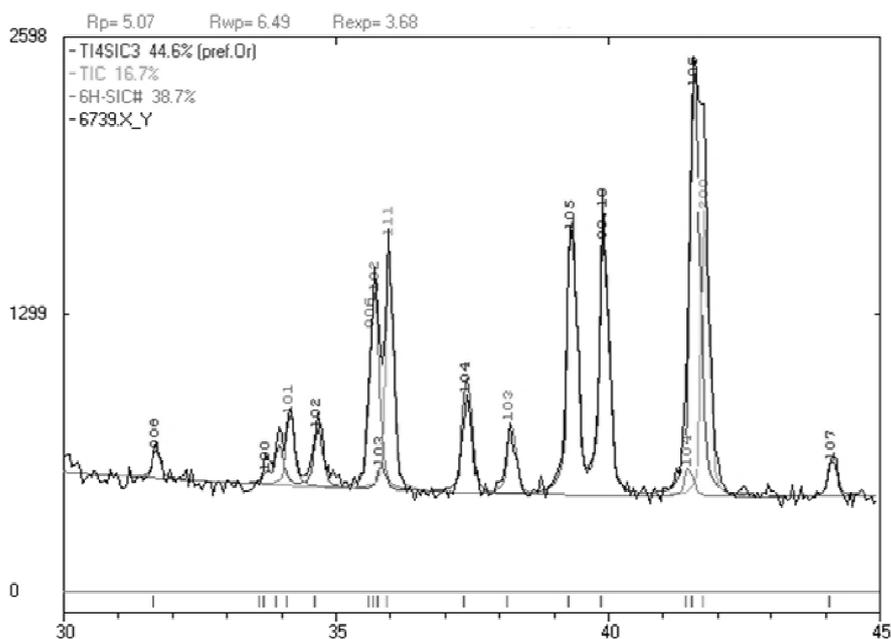


Рис. 7. Обработанная с помощью программы PowderCell 2.4 [14] дифрактограмма образца 0 после термической обработки в течение 120 мин.

Заключение

Таким образом, использование комбинированного восстановителя, состоящего из SiC с элементарным Si, позволяет получать Ti_3SiC_2 с высоким выходом. Установлено, что оптимальным для получения Ti_3SiC_2 является состав, описываемый выражением: $TiO_2 + (1.5-x) \cdot SiC + 2x \cdot Si$, где $x = 0.47$. При этом выход Ti_3SiC_2 достигает 96 мас.%. При $x \geq 0.47$ в продуктах восстановления образуются силицидные фазы $Ti_5Si_3C_z$ и $TiSi_2$. При $x \leq 0.47$ в продуктах восстановления присутствует фаза TiC. Диоксид титана либо другие оксидные фазы в продуктах восстановления отсутствуют.

Литература

- Barsoum M.W. The Mn+1AX_n phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid St. Chem.* 2000. Vol. 28. № 1–4. P. 201–281.
- Sun Z. M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mater. Rev.* 2011. Vol. 56. № 3. P. 143–166.
- Yang S., Sun Z., Hashimoto H., Abe T. Synthesis of single-phase Ti_3SiC_2 powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. № 16. P. 3147–3152.
- Luo Y., Pan W., Li S., Chen J., Wang R. Synthesis of highly pure Ti_3SiC_2 polycrystals by the in-situ hot-pressing and its characterization // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. № 18. P. 1691–1693.
- Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. № 7. P. 1953–1956.
- Goto T., Hirai T. Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. № 9. P. 1195–1201.
- Wang Q., Hu C., Huang Q., Cai S., Sakka Y., Grasso S. Synthesis of High-Purity Ti_3SiC_2 by Microwave Sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014. Vol. 11. № 5. P. 911–918.
- Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti_3SiC_2 -based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. № 4. P. 3663–3667.
- Hwang S.S., Han J., Lee D., Park S.-W. Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si // *J. Alloys Comp.* 2011. Vol. 509. № 35. P. 336–339.
- Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current Status in Layered Ternary Carbide Ti_3SiC_2 , a Review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2009. Vol. 25. № 1. P. 1–38.
- Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mater. Rev.* 2011. Vol. 56. № 3. P. 143–166.
- Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti_3SiC_2 // *Неорганические материалы.* 1997. Т. 33. № 6. С. 691–693.
- Cetinkayan S., Eroglu S. Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 ternary compound by carbothermal reduction of TiO_2 and SiO_2 powder mixtures // *Ceram Intern.* 2012. Vol. 38. № 8. P. 6445–6453.
- Kraus W., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns // *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301.
- Williams J.J., Ye Y.Y., Kramer M.J., Hoa K.M., Hong L., Fu C.L., Malik S.K. Theoretical calculations and experimental measurements of the structure of Ti_5Si_3 with interstitial additions // *Intermetallics.* 2000. Vol. 8. P. 937–943.
- Du Y., Schuster J.C. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium – silicon – carbon system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. Iss. 1. P. 197–203.
- Razavi M., Rahimpour M.R., Kaboli R. Synthesis of TiC nanocomposite powder from impure TiO_2 and carbon black by mechanically activated sintering // *J. Alloys Comp.* 2008. Vol. 460. P. 694–698.
- Hajalilou A., Hashim M., Ebrahimi-Kahizangi R., Ismail I., Sarami N. Synthesis of titanium carbide and TiC– SiO_2 nanocomposite powder using rutile and Si by mechanically activated sintering // *Advanced Pow. Technol.* 2014. Vol. 25. P. 1094–1102.
- Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение биоморфного SiC // *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49. № 10. С. 1060–1064.
- Scabarozzi T.H., Hettlinger J.D., Lofland S.E., Lu J., Hultman L., Jensen J. and Eklund P. Epitaxial growth and electrical-transport properties of $Ti_7Si_2C_5$ thin films synthesized by reactive sputter-deposition // *Scripta Materialia.* 2011. Vol. 65. P. 811–814.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА **$\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$)**Королева М.С.¹, Пийр И.В.¹, Королев Д.А.²¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория керамического материаловедения²Санкт-Петербургский государственный университет**Введение**

Соединения, включающие в себя парамагнитные атомы, вызывают интерес с точки зрения их магнитного поведения. Возможность магнитного и электрического упорядочений (в одном интервале температур) и их взаимное влияние открывают перспективу использования этих соединений для создания устройств хранения информации. Так, феррит висмута BiFeO_3 при температурах выше комнатной проявляет свойства мультиферроика и в настоящее время используется при разработках магнитоэлектрических материалов для спинтроники [1]. В нашей работе исследованы магнитные свойства титанатов висмута со структурами пироклора и слоистого перовскита, в которых в качестве парамагнитных атомов использованы хром и железо. Пироклор $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является диэлектриком, однако при температурах выше 612°C разлагается. Допирование соединения, в частности, хромом и железом позволяет термически стабилизировать структуру. Распределение допирующих атомов в структуре пироклора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ возможно как в позициях титана, так и в позициях висмута. Изучение влияния природы и их катионного распределения в пироклорах важно для понимания магнитного поведения соединений. Слоистый перовскит $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ известен как сегнетоэлектрик [2], а замещение атомов титана атомами хрома и железа обуславливает структурные и магнитные особенности и перспективу их применения в качестве бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов, а также мультиферроиков [1, 3].

Экспериментальная часть

В нашей работе проведено исследование магнитных свойств хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пироклора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$, $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$) и слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0 < x(\text{Cr}) \leq 0,98$; $0 < x(\text{Fe}) \leq 1,70$), синтезированных твердофазным методом. В качестве реагентов использованы оксиды Bi_2O_3 (х.ч.), TiO_2 (о.с.ч., рутил), Cr_2O_3 (ч.д.а.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.). Обжиг образцов осуще-

ствлен при температурах ($^\circ\text{C}$) 650, 850, 950, 1050 и 1100 для всех составов пироклоров, для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) при $x \geq 0,7$ последнее прокалывание проведено при 950°C . Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $10-80^\circ$, шаг – $0,05^\circ$). Методом Фарадея определена магнитная восприимчивость твердых растворов в области температур 77–400 К. Методом Мёссбауэровской спектроскопии образцов проведена на спектрометре WESSEL. Измерения выполнены при комнатной температуре с использованием источника γ -излучения $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Изомерные сдвиги представлены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Экспериментальные спектры подгонялись под функцию Лоренца, используя компьютерную программу MossFit.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе получены термостабильные хром- и железосодержащие титанаты висмута со структурами пироклора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$, $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$) и слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0 < x(\text{Cr}) \leq 0,98$; $0 < x(\text{Fe}) \leq 1,70$). Магнитное поведение соединений (существование обменных взаимодействий) зависит от распределения парамагнитных атомов по позициям в структуре. Ранее в наших работах [4–5] для $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) установлено предпочтительное распределение атомов хрома и железа в позициях висмута. Для железосодержащих пироклоров с $x(\text{Fe}) > 0,3$ возможно также распределение атомов железа в позициях титана. В структуре слоистого перовскита атомы допантов распределяются только в позициях титана, тем самым сохраняя слоистую структуру в довольно широком концентрационном диапазоне допирующих атомов [6, 7].

Состояние атомов железа в структуре пироклора было изучено магнетохимическим методом, а также методом Мёссбауэровской спектроскопии. В табл. 1 представлены параметры спектров ЯГР для составов $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ ($x = 0,08; 0,39$).

Таблица 1

Параметры спектров Мёссбауэра при комнатной температуре

Образец		W (мм/с)	IS (мм/с)	QS (мм/с)	C (%)
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$	1	0,365(98)	0,102(10)	0,665(49)	64,7
	2	0,334(135)	0,465(14)	1,076(77)	35,3
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,39}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1	0,308(63)	0,095(18)	1,040(35)	28,2
	2	0,340(125)	0,345(25)	0,848(35)	27,9
	3	0,226(69)	0,602(17)	0,974(30)	17,5

Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ Мёссбауэровский спектр описывается двумя дублетами, что указывает на существование двух неэквивалентных позиций ионов железа. В составе $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$ атомы железа распределяются в позициях висмута и для них возможно два состояния: окружение атома железа шестью атомами кислорода из октаэдров TiO_6 или одним атомом кислорода O^{\cdot} . Величины квадропольных сдвигов однозначно указывают на присутствие железа в степени окисления Fe^{+3} . В соединении $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,39}\text{Ti}_2\text{O}_7$ часть атомов железа распределяется также в позициях титана, что проявляется в спектре в виде трех дублетов. Большие значения QS указывают на сильные искажения в кислородном окружении атомов железа. Распределение ионов железа в октаэдрических позициях TiO_6 можно доказать, сравнив величины изомерных сдвигов исследуемого образца и соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой муллита, обладающих как тетраэдрическим (IS = 0,226(1) мм/с), так и октаэдрическим (IS = 0,346(2) мм/с) окружением атомов железа. Величина изомерного сдвига третьего дублета $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,39}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (IS = 0,345 мм/с) близка к величине изомерного сдвига для структуры муллита в октаэдрическом окружении атомов железа из атомов кислорода. Для соединения $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ изомерный сдвиг с таким значением не был обнаружен. Два состояния железа, проявляющихся в виде двух дублетов, в первом и втором соединениях, могут соответствовать атомам железа в подрешетке $A_4\text{O}'$ ($A - \text{Bi}$) с разной геометрией кисло-

родного окружения вследствие возможных вакансий [8].

Существование обменных взаимодействий между парамагнитными атомами во всех синтезированных соединениях были исследованы методом Фарадея. Для них значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости χ экспоненциально убывают с ростом температуры. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой слоистого перовскита зависимости $\chi^{-1}(T)$ подчиняются закону Кюри-Вейсса с отрицательными значениями констант Вейсса θ , указывающими на антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными атомами металла (табл. 2).

Косвенное обменное взаимодействие под углом 180° реализуется в результате перекрытия d -орбиталей парамагнитных атомов в позициях титана через p -орбитали кислорода по каналам $d_{xz}-p_x-d_{xz}$ и $d_{yz}-p_y-d_{yz}$ ($d\pi-p\pi$ взаимодействие) с параметром спин-спинового взаимодействия $J = -25 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-5}$ и -30 см^{-1} – для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$. Величины эффективного магнитного момента в магнеторазбавленных растворах близки к чистоспиновым величинам: для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-5} - \mu_{\text{эф}}(\text{Cr}^{+3}) \approx 3,87 \mu_B$ и для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5} - \mu_{\text{эф}}(\text{Fe}^{+3})_{\text{вс}} \approx 5,92 \mu_B$, что позволяет говорить о присутствии атомов хрома и железа в структуре слоистого перовскита в степени окисления +3. С увеличением содержания парамагнитного атома $\mu_{\text{эф}}$ уменьшается, что можно объяснить возможным образованием димерных кластеров (рис. 1а).

Таблица 2

Константы Вейсса (θ) и доли димеров ($a_{\text{дум}}$) в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-5}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$ (77-240 К)

$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-5}$			$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$		
x	θ, K	$a_{\text{дум}} \pm \Delta(a_{\text{дум}})$	x	θ, K	$a_{\text{дум}} \pm \Delta(a_{\text{дум}})$
$x \rightarrow 0$	-	$0,35 \pm 0,08$	$x \rightarrow 0$	-	-
0,04	-32	$0,58 \pm 0,16$	0,049	-9	-
0,08	-65	$0,55 \pm 0,03$	0,08	-16	-
0,20	-57	$0,58 \pm 0,06$	0,50	-77	$0,55 \pm 0,03$

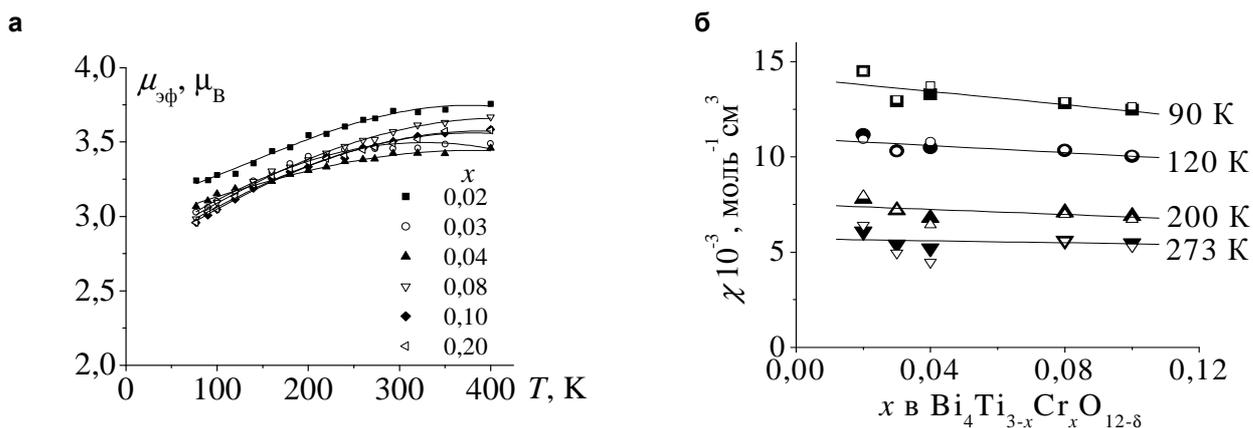


Рис. 1. Температурные зависимости $\mu_{эфф}$ (а) и концентрационные зависимости χ (закрашенные значки – экспериментальные χ , незакрашенные – теоретические χ) (б) для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$.

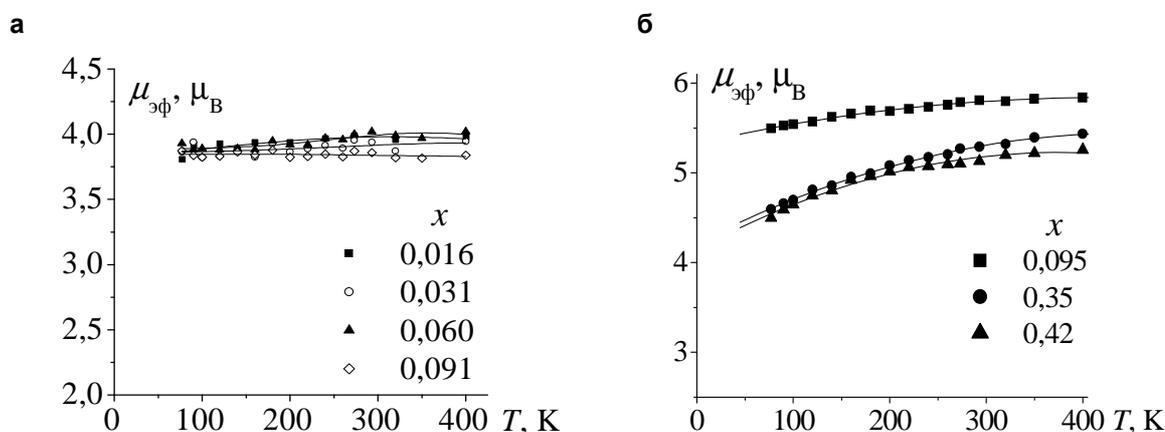


Рис. 2. Температурные зависимости эффективного магнитного момента $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б).

Доли димеров $a_{дим}$ и оптимальные значения обменного параметра J были найдены из условия наилучшего согласия экспериментального и теоретического значений χ с использованием модели изотропного обмена Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (ГДВФ) [9] в рамках метода магнитного разбавления [10] (рис. 16). Образование димеров $M(\text{III})\text{-O-M}(\text{III})$ из парамагнитных атомов оказывается возможным вследствие распределения атомов хрома и железа в позициях титана в перовскитоподобных слоях, образованных октаэдрами TiO_6 , связанными через вершины. Такие димеры могут удерживать вблизи себя кислородную вакансию для компенсации заряда при гетеровалентном замещении.

Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ доля димерных кластеров постоянна во всем диапазоне концентраций (табл. 2), причем димеры сохраняются даже в предельно разбавленных твердых растворах

($a_{дим} \sim 0,3$). В случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ заметные антиферромагнитные взаимодействия и агрегация атомов проявляются только в магнетоцентрированных составах. Такое различие в магнитном поведении разбавленных твердых растворов слоистых титанатов висмута свидетельствует о разных тенденциях, проявляющихся в распределении атомов хрома и железа в подрешетке титана: склонность к агрегации для атомов хрома и предпочтение к состоянию в виде одиночных атомов для железа.

В соединениях со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) атомы хрома и железа преимущественно распределяются в позициях висмута, поэтому перекрытие орбиталей благоприятное для косвенного обменного взаимодействия по каналам перекрытия (под углом 180° или 90°) маловероятно. В связи с этим в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ между атомами хрома обменное взаимодействие отсутствует, $\mu_{эфф}$ практически не

зависит от температуры и соответствует чисто-спиновому значению $\mu_{\text{ч}}(\text{Cr}^{3+}) = 3,87 \mu_{\text{В}}$ (рис. 2а). В $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при малых концентрациях железа обменные взаимодействия отсутствуют, магнитный момент близок к $\mu_{\text{ч}}(\text{Fe}^{3+}) = 5,92 \mu_{\text{В}}$ (рис. 2б).

Антиферромагнитные обменные взаимодействия начинают проявляться только при $x > 0,3$ вследствие распределения атомов железа в позициях титана, когда становится возможным перекрывание орбиталей парамагнитных атомов под углом, близким к 180° . Доля димеров в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($J = -17 \text{ см}^{-1}$) увеличивается с ростом концентрации железа, как и в случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$). Таким образом, наблюдается зависимость проявления антиферромагнитных обменных взаимодействий от присутствия парамагнитного металла в подрешетке TiO_6 , в которой реализуются необходимые условия спин-спинового взаимодействия, т.е. от локального катионного распределения.

Выводы

Исследованы магнитные свойства термостабильных хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$, $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$) и слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0 < x(\text{Cr}) \leq 0,98$; $0 < x(\text{Fe}) \leq 1,70$). На основании магнетохимического исследования и ЯГР (для Fe) установлено состояние окисления хрома и железа (Cr^{3+} , Fe^{3+}), влияние их распределения и содержания в замещенных титанатах висмута на обменные взаимодействия и агрегацию атомов. В магнеторазбавленных соединениях $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) со структурой пирохлора ($x < 0,20$) обменное взаимодействие между парамагнитными атомами, расположенными в позициях висмута, отсутствует. В $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) со структурой слоистого перовскита между атомами хрома и железа проявляется антиферромагнитное взаимодействие с $J = -25 \text{ см}^{-1}$ и -30 см^{-1} соответственно. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ установлена агрегация атомов хрома с образованием димеров Cr(III)-O-Cr(III) , удерживающих около себя кислородные вакансии, что обеспечивает их устойчивое распределение в объеме зерен спеченной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проект № 14-03-31175 мол_а и № 15-03-09173 А).

Литература

1. Yi S.W., Kim S.S., Kim J.W., Jo H.K., Do D., Kim W.-J. Multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ double-layered thin films fabricated by chemical solution deposition // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 6737–6741.
2. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Arkiv for Kemi*. 1949. Vol. 1(58). P. 499–512.
3. Wu M., Tian Zh., Yuan S., Huang Zh. Magnetic and optical properties of the Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 68. P. 190–192.
4. Королева М.С., Пийр И.В., Рябков Ю.И., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 2. С. 410–413.
5. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Yu.I., Korolev D.A., Chezhina N.V., Semenov V.G., Panchuk V.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: thermostability, structure, properties // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 204. P. 245–250.
6. Zhang H., Chen G., Li X. Synthesis and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 1599–1603.
7. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. № 2(3). С. 93–101.
8. Roberto Esquivel-Elizondo J., Hinojosa B.B., Nino J.C. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: it is not what you have read // *Chemistry Mater.* 2011. Vol. 23(22). P. 4965–4974.
9. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
10. Чежина Н.В. Магнетохимия // *Физические методы исследования в неорганической химии* / Под ред. А.Б. Никольского. М.: Академия, 2006. С. 212–236.

НОМИНАЦИЯ «ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ»

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИПРЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СУБСТАНЦИЯХ

Патов С.А.¹, Кучин А.В.²¹Лаборатория физико-химических методов исследования²Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Полипренолы – полиненасыщенные алифатические разветвленные спирты регулярного строения, содержащиеся в природном сырье растительного происхождения обычно в виде смеси пренологов бруттоформулы $H(C_5H_8)_zOH$, где z равен от 6 до 20. Полипренолы и их 2,3-дигидропроизводные (долихолы, рис. 1) обнаружены во многих растениях и живых организмах [1–4]. Их содержание в некоторых растениях достигает до 2%.

В последнее время полипренолам уделяется повышенный интерес, так как стало известно, что при малой токсичности они проявляют высокую и разнообразную физиологическую активность. Кроме того, они являются предшественниками долихолов, недостаток которых в организме приводит к заболеваниям нервной системы, печени, почек, сердечной недостаточности. Потребление препаратов, содержащих полипренолы, может восполнить потерю долихолов, что в свою очередь приводит к восстановлению поврежденных клеток [5]. Экспериментально выявлено, что применение препаратов, включающих полипренол и долихол, приводит к восстановлению поврежденных органов – печени, замедляет развитие онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний.

В связи с этим перед нами была поставлена задача по качественной и количественной оценке содержания полипренолов в некоторых препаратах, выпускаемых промышленно.

Экспериментальная часть

Объектами нашего исследования являлись предоставленные нам 7 образцов лекарственных препаратов и витаминного сырья, выпускаемые на территории России и ближнего зарубежья.

Анализ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Thermo Finnigan LCQ Fleet с PDA детектором при длине волны 210 нм. Колонка BDS Hypersil C18 2.1×100 мм, элюент гексан – метанол 15:85 (V/V).

Образцы препаратов № 1 (выпуск 2013 г.) и № 2 (выпуск 2010 г.) – от одного производителя анализировались по следующей методике: таблетки измельчали в агатовой ступке. Получен-

ный порошок (количественно) переносили в бюксы с притертой крышкой и проводили экстракцию настаиванием в растворителе изопропиловый спирт-гексан 1:1 (v/v), при гидромодуле 1/10. Экстракцию повторяли трижды, элюенты объединяли и упаривали. Экстракт растворяли в гексане и подвергали дополнительной очистке с целью избавления от полиэтиленгликоля, для этого к проученному маточному раствору добавляли подкисленную (0,01 мл) соляной кислотой воду 1/1 по объему. Гексановый слой после сушки и упаривания анализировали методом ВЭЖХ. Выход полипренолов в препарате № 1 – 0,89 мг, № 2 – 0,32 мг.

Исследования провитаминных смесей с полипренолом № 3 (порошок желтого цвета), № 4 (гранулы желтого цвета), № 5 (провитаминная смесь, вязкая красно-коричневая жидкость), № 6 (капсулы из желатина), № 7 (полипренол, растворенный в подсолнечном масле) проводили по следующей методике: отбирали навески по 1 г., исследуемое вещество растворяли в элюенте метанол-гексан в соотношении 85:15 (v/v) с гидромодулем 1:10. Осадок от маточного раствора отделяли фильтрацией, экстракцию повторяли трехкратно. Элюенты с растворенным в нем веществом объединяли, упаривали и взвешивали. Вес образца № 3 составил 0,238 мг, № 4 – 0,242 мг, № 5 – 0,233 мг. Упаренный экстракт представлял собой маслянистое вещество желтого цвета. Полученную смесь анализировали методом ВЭЖХ.

Образец № 6 представлял из себя капсулы из желатина с 1 мг полипренолов внутри. Для проведения анализа капсулы помещали в воду на 1 ч до набухания, после чего проэкстрагировали искомые вещества трижды элюентом. После упаривания и подсушивания от остатков воды экстракт анализировали аналогично предыдущим.

Образец № 7 представлял из себя растворенную в подсолнечном масле жидкость. Для выделения из нее полипренолов провели экстракцию гексаном, растворитель упаривали и получившиеся маслянистые капли растворяли в элюенте метанол-гексан 15:85 (v/v). Растворенные вещества анализировали методом ВЭЖХ.

Обсуждение результатов

В качестве стандартов выступали полипренолы пихты и ели, полученные в лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Института химии Коми НЦ УрО РАН по методике [6, 7]. Методика заключалась в эмульсионной экстракции древесной зелени,

омылении, экстракции петролейным эфиром и разделении на колонке с силикагелем смесью петролейный эфир – диэтиловый эфир возрастающей полярностью (100:1 – 95:5).

Качественный анализ полипренолов пихты и ели проводили методом ВЭЖХ [8] (рис. 2, 3).

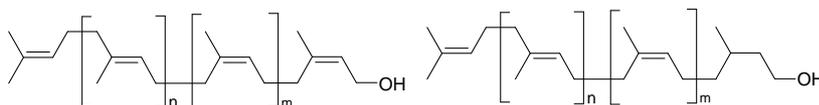


Рис. 1. Общая формула полипренола и долихола, где $n=2$, $m=12-16$.

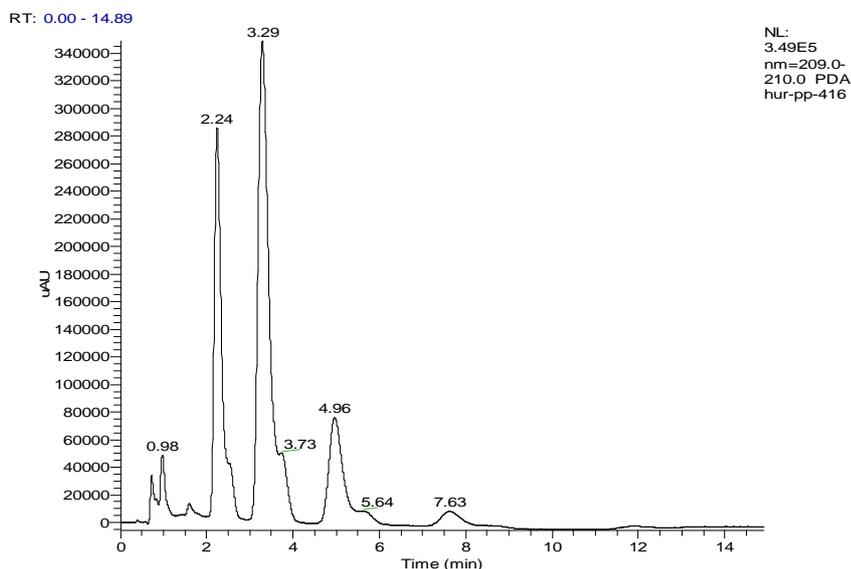


Рис. 2. Полипренолы пихты. Элюент метанол – гексан 15:85, изократический режим, скорость элюирования 0,4 мл/мин.

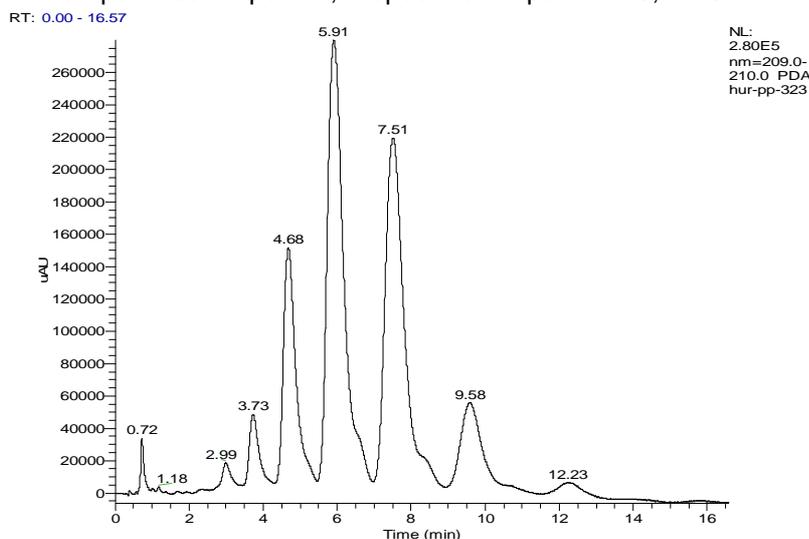


Рис. 3. Полипренолы ели. Элюент метанол – гексан 15:85, изократический режим, скорость элюирования 0,4 мл/мин.

Полученные образцы полипренолов позволили нам разработать методику анализа, на которую Центром метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН было выдано свидетельство.

Очевидными преимуществами нашего метода стали: небольшое время анализа, возможность анализа не только длинных (20 и более изопреновых звеньев), но и довольно коротких пренолов (5–7 изопреновых звеньев), количественное определение предложено рассчитывать не по максимальному пику, а по сумме площадей всех пиков, относящихся к полипренолам. Это дало нам возможность не только качественно, но и количественно оценивать содержание полипреноидов в растительных и лекарственных препаратах.

Сравнение образцов таблетированных препаратов № 1 и 2 одного производителя, отличающихся лишь датой выпуска, дало следующие результаты: в препарате № 1 количество полипренола почти втрое больше (0,89 мг), чем в образце № 2 (0,32 мг). Кроме того следует отметить, что в препаратах № 1 и 2 вместо заявленных полипреноидов пихты оказались полипренолы ели. Как показано на хроматограмме (рис. 4), время удерживания пиков полипренолов и их количество соответствуют полипренолам, выделяемым из еловой лапки.

Исследования ряда препаратов, выпускаемых как провитаминные смеси с полипренолом № 3, 4, 5 показали, что в образцах № 3 и 4 одинаковое количество полипренолов (0,110–0,115 мг), однако в них присутствует довольно большое количество каротиноидов, что видно на хроматограммах (рис. 5, 6).

Причем, как и в предыдущем случае, мы наблюдаем картину, характерную для полипренолов ели, а не пихты (так как время удерживания пиков соответствует полипренолам

ели). Анализ образца № 5 проводили аналогично образцам № 3 и 4, однако следует отметить, что вещество в элюенте растворялось не полностью. Оставшуюся после растворения в элюенте массу темно-красного цвета отделяли от маточного раствора. Элюент частично упаривали и анализировали аналогично предыдущим. На хроматограмме наблюдали пики полипренолов, соответствующие смеси пихтовых и еловых экстрактов, кроме того, при изменении длины волны с 210 нм на 450 нм появились пики каротиноидов.

На хроматограмме образца №6 четко видно присутствие полипренолов пихты и ели в соотношении 3:1 соответственно (рис. 7), причем заявленное в препарате содержание полипренолов соответствует действительности (0,98 мг).

Следует отметить, что препарат № 6 – самый качественный из всех проанализированных нами. Качество проявилось в чистоте препарата, количестве заявленных и обнаруженных полипренолов.

В образце №7 обнаружено 0,06 мг полипренола, что на 50% меньше заявленного производителем. Возможно, причиной столь низкой концентрации искомым веществ является их окисление вместе с подсолнечным маслом.

Из проведенной работы можно сделать следующие выводы: в образцах, предложенных для анализа, обнаружены полипренолы пихты и ели, однако часть образцов содержала только полипренолы ели.

В образцах № 2 и 7 содержание полипренолов очень сильно занижено, возможно, из-за нарушения норм хранения.

Образец № 6 содержит смесь пихтовых и еловых полипренолов. В образцах № 3, 4, 5 кроме полипренолов были обнаружены и каротиноиды.

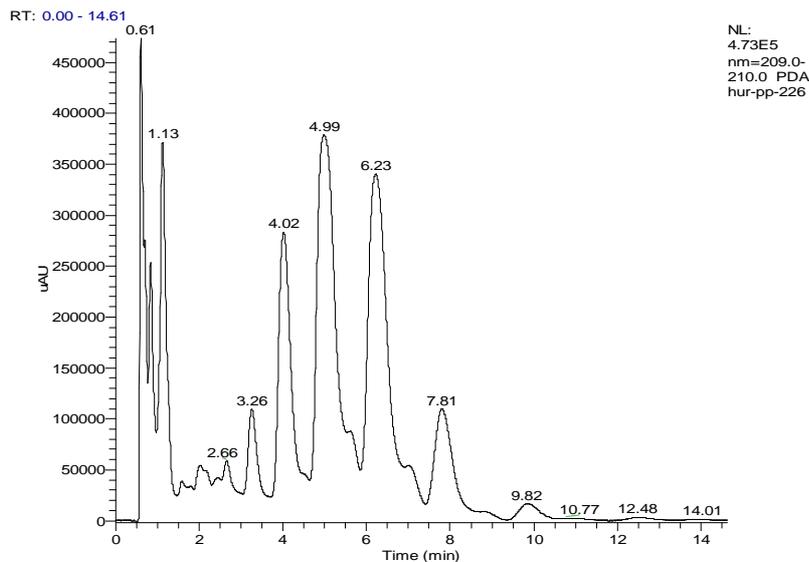


Рис. 4. Хроматограмма образца № 1 (выпуск 2013 г.).

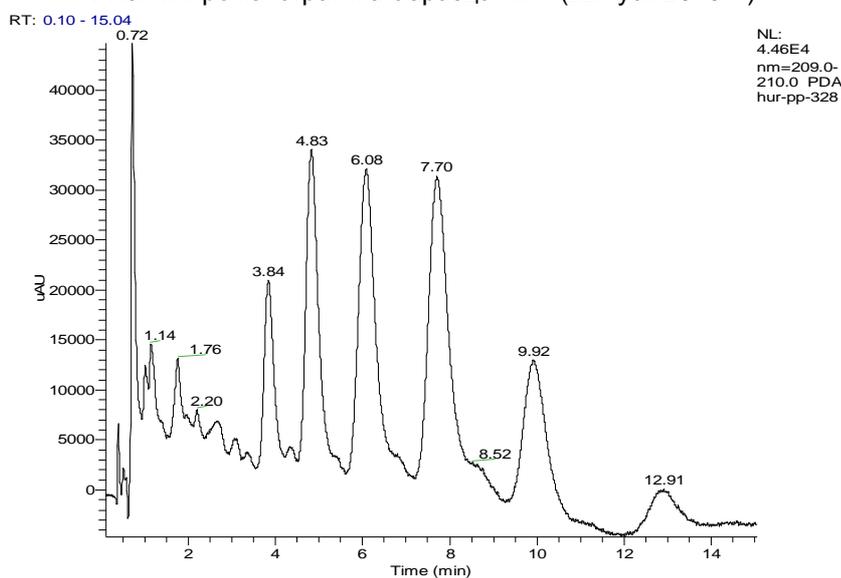


Рис. 5. Полифенолы препарата № 3 (длина волны 210 нм).

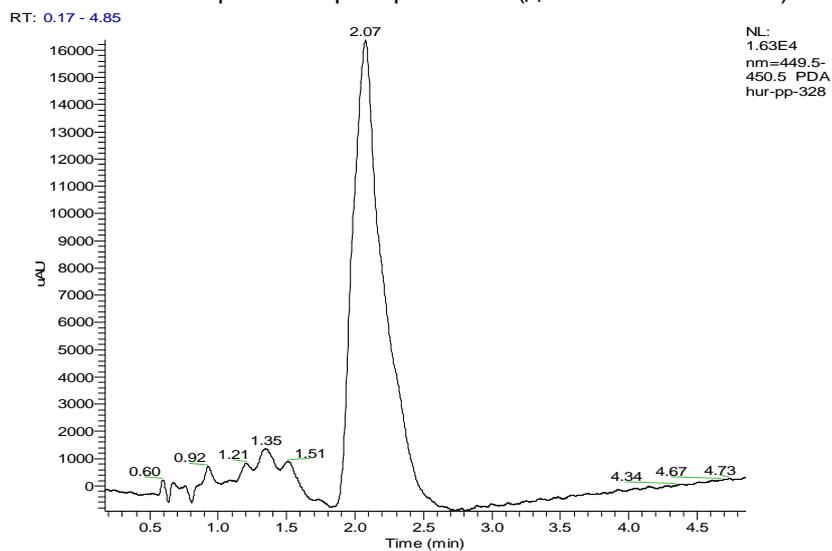


Рис. 6. Каротиноиды препарата № 3 (длина волны 450 нм).

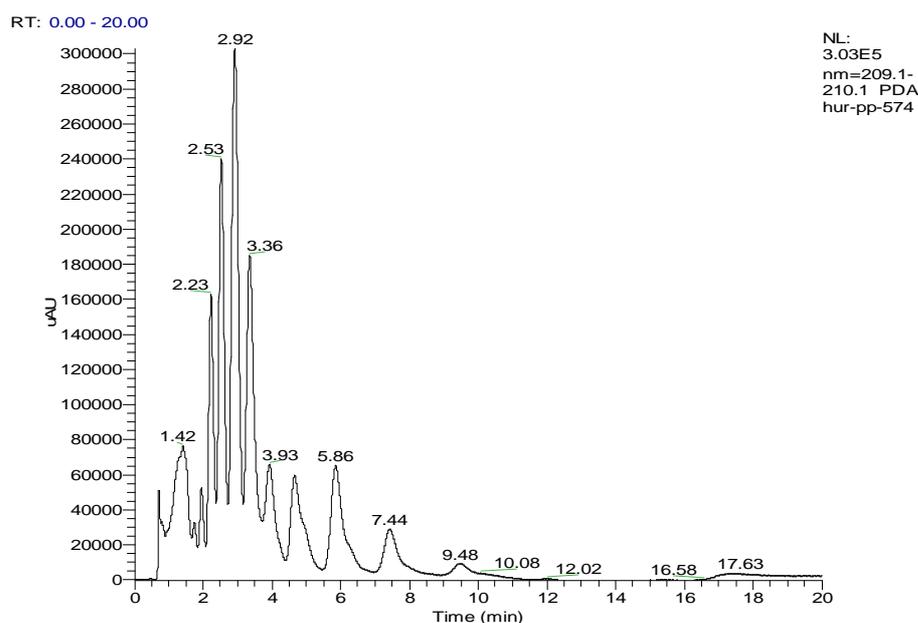


Рис. 7. Полифенолы препарата № 6.

Литература

1. Хидырова Н.К., Шахидоятов Х.М. Полифенолы растений и их биологическая активность // Химия природных соединений. 1997. С. 87–98.
2. Хидырова Н.К., Шахидоятов Х.М. Полифенолы и их биологическая активность // Химия природных соединений. 2002. № 2. С. 87–97.
3. Вайс Е.В., Хуршайнен Т.В., Турсунова Н.В., Хушбакова З.А., Сыров В.Н., Кучин А.В. Влияние полифенолов пихты и карсила на течение алкогольного гепатита // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2012. Т. 75. № 4. С. 26–29.
4. Кукина Т.П., Гобунова И.А., Баяндина И.И. Полифенолы некоторых гомобазидиальных грибов (*homobasidiomycetidae*) // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 33–38.
5. Григорьева Н.Я., Моисеенков А.М. Физиологическая активность полифеноидов // Химико-фармацевтический журнал. 1989. № 2. С. 145–155.
6. Кучин А.В., Карманова Л.П., Королева А.А., Хуршайнен Т.В., Сычев Р.Л. Патент РФ №2117487. Бюллетень изобретений. 1998. № 23.
7. Королева А.А., Карманова Л.П., Кучин А.В. Нейтральные вещества эмульсионного экстракта из древесной зелени пихты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Вып. 51. № 2. С. 87–91.
8. Хуршайнен Т.В., Патов С.А. Методика измерений содержания полифенолов в сумме экстрактивных веществ пихты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Свидетельство об аттестации № 88-17645-87-2014.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕКТИНОВ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ (РЕГУЛЯТОРОВ) РОСТА ПРИ ПРОРАЩИВАНИИ СЕМЯН СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ЕЛИ СИБИРСКОЙ

Щербакова Т.П., Шахматов Е.Н.

Лаборатория химии растительных полимеров

В настоящее время лесовосстановление – одна из сложных и актуальных экономических и экологических проблем. Эффективность лесовосстановления, в первую очередь, обеспечивается выращиванием высококачественного посадочного материала различных древесных пород. При разработке интенсивных технологий получения посадочного материала большое внимание уделяется поиску наиболее эффективных регуляторов роста растений, в частности, для предпосевной обработки семян. Этим обеспечивается уменьшение сроков прорастания семян, увеличение энергии прорастания, дружное появление всходов, большая стойкость к неблагоприятным факторам внешней среды, улучшение качества сеянцев. В связи с этим представляет интерес исследование препаратов природного происхождения на регулирование всхожести и роста растений.

Объектом исследования являлись пектины ели (*Picea obovata* Ldb) и борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*), экстракт хвойной зелени (Вэрва). Подопытным материалом являлись семена ели сибирской (*Picea obovata* Ldb) и сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) [1–3, 8].

Пектины извлекали из естественного растительного сырья практически в неизменном виде, при этом сохранялись все физиологически ценные свойства [17, 18].

Опыты с проращиванием семян сосны обыкновенной и ели сибирской проводили в лабораторных условиях. Концентрация пектина варьировалась в пределах 0,0025–0,05 %; контролем служили семена, замоченные в дистиллированной воде.

Схема подготовки: замачивание в воде (12 ч); обеззараживание 0,5 % KMnO_4 (20 мин); выдерживание в водном растворе исследуемого регулятора роста (2 ч); высаживание на чашку Петри между двумя бумажными дисками.

Все исследуемые семена: потенциально всхожие (утонувшие) и потенциально невсхожие (оставшиеся на поверхности воды) поме-

щали в чашки Петри на тканевую подложку в четырехкратной повторности, в каждом варианте в среднем находилось 25 семян. Мелкокапельным опрыскиванием дистиллированной водой в чашках поддерживалась влажная среда.

Оценка эффективности обработки семян исследуемыми препаратами (пектином ели, пектином борщевика Сосновского, препаратом Вэрва) осуществлялась по энергии прорастания семян – способность семян быстро и дружно образовывать нормально развитые проростки за установленный ГОСТом срок [4].

Энергия прорастания определяется на седьмой день проращивания. При этом нормально проросшими считаются семена, развившие здоровые корешки длиной не менее длины семени. Дополнительно учитываются семена с проростками, длина которых больше длины семени, т.е. семена с особо активной энергией роста, которые обеспечат более раннюю грунтовую всхожесть.

После учета проросших семян на седьмой день семена проращивали до 15-го дня, и опыт прекращали. Результаты проращивания семян по вариантам опытов приведены в таблице.

В опыте 1 (семена сосны обыкновенной, пектин ели) проращивание семян проводили при температуре 18–20°C. На седьмой день количество проросших семян (90%) при концентрации препарата 0,02 % оказалось в 1,28 раза больше, чем в контроле (70%). При концентрации препарата 0,03 мл/л различия по количеству проросших семян по сравнению с контролем менее существенные, при концентрации препарата 0,05, 0,005, 0,0025 % – отсутствуют.

Семена с проростками длиной более длины семени во всех вариантах больше, чем в контроле, на 30–40 %.

На 15-й день проращивания показатели в опыте (в варианте концентрации препарата 0,02 и 0,03 %) и контроле показали превышение на 42,8 %.

Влияние обработки исследуемыми препаратами (регуляторами роста: пектин ели, пектин борщевика Сосновского, «Вэрва») семян сосны обыкновенной и ели сибирской на энергию прорастания и массу проростков

Концентрация препарата, %	Количество проросших семян					
	7 день				15-й день	
	%	% к контролю	В том числе		%	% к контролю
			%	% к контролю		
1	2	3	4	5	6	7
Опыт 1: Семена сосны – регулятор роста пектин ели						
контроль	70	100	70	100	70	100
0,0025	60	85,7	100	142,8	90	128,5
0,005	20	28,5	100	142,8	50	71,4
0,05	50	71,42	85	121,4	43,4	62
0,03	70,8	101,1	95,8	136,8	100	142,8
0,02	90	128,5	90	128,5	100	142,8
Опыт 2: Семена сосны – регулятор роста пектин борщевика Сосновского						
контроль	70		70		70	100
0,0025	22	31,4	85,7	122,4	30	42,8
0,005	60	85,7	100	142,8	90	128,5
0,01	60	85,7	100	142,8	80	114,2
Опыт 3: Семена сосны – регулятор роста Вэрва						
контроль	70		70		70	100
0,0025	44,5	63,5	88,8	126,8	44,4	63,4
0,005	10	14,3	100	142,8	50	71,4
0,01	70	100	70	100	70	100
Опыт 4: Семена ели – регулятор роста пектин ели						
контроль	70		90		86,6	100
0,0025	20	28,5	87,5	97,2	60	69,3
0,005	45,5	65	90,9	101	81,8	94,5
0,05	84	120	92	102,2	90,9	104,9
0,03	90	128,5	100	111,1	100	115,5
0,01	73	104,2	100	111,1	100	115,5
Опыт 5: Семена ели – регулятор роста пектин борщевика Сосновского						
контроль	70		90		86,6	100
0,0025	10	14,3	80	88,8	70	80,83
0,005	40	57,1	100	111,1	100	115,5
0,01	20	28,5	80	88,8	80	92,37
Опыт 6: Семена ели – регулятор роста Вэрва						
контроль	70		90		86,6	100
0,0025	40	57,1	90	100	88,8	102,54
0,005	22	31,4	100	111,1	63,6	73,4
0,01	20	28,5	80	88,8	100	115,5

В опыте 2 (семена сосны обыкновенной, пектин борщевика Сосновского) (температура проращивания 18–20°C) различия между семенами, обработанными препаратом, и в контроле выражены более неоднозначно. Так, если в контроле на седьмой день эксперимента количество проросших семян составило 70%, то в вариантах с концентрацией препарата

0,01 и 0,005 % – 60 %, что на 15 % ниже контроля, а для концентрации 0,0025 % – 22 %.

При этом для семян с проростком длиной более длины семечки наблюдается положительная тенденция: на 22,4 % (для концентрации препарата 0,0025 %) и на 42,8 % (для концентрации препарата 0,05 и 0,01 %) больше, чем в контроле.

На 15-й день проращивания процент проросших семян сосны в контроле составляет 70 %, а в вариантах с препаратом – 80–90 % для концентраций 0,01 и 0,005 % соответственно.

В опыте 3 (семена сосны обыкновенной, «Вэрва») действие препарата нельзя описать однозначно. На седьмой день наблюдается угнетение семян: при концентрации препарата 0,0025 % количество проросших семян – 44,5 %, что составляет 63,5 % от контроля (70 %); при концентрации препарата 0,01 % показатель всхожести выравнивается относительно контроля и составляет также 70 %. При этом при всех примененных концентрациях семена с проростком более длины семени больше контроля. На 15-й день установленная закономерность сохраняется.

В опыте 4 (семена ели сибирской, пектин ели) повышение концентрации препарата позволяет увеличить процент всхожести. На седьмой день количество проросших семян (90 %) при концентрации препарата 0,03 % оказалось в 1,28 раза больше, чем в контроле (70 %), при концентрации препарата 0,05 % – в 1,2 раза выше, чем в контроле. При концентрации препарата 0,01 % различия по количеству проросших семян по сравнению с контролем менее существенные, при уменьшении концентрации препарата – всхожесть семян снижается.

Семена с проростками длиной более длины семени во всех вариантах сравнима, или больше (для концентраций 0,03 и 0,05 % препарата), чем в контроле на 11 %.

На 15-й день проращивания показатели в опыте (в варианте концентрации препарата 0,03 и 0,05 %) и контроле показали превышение на 15,8 %.

В опыте 5 (семена ели сибирской, пектин борщевика Сосновского) не установлено однозначных положительных результатов.

В опыте 6 (семена ели сибирской, «Вэрва») не установлено однозначных положительных результатов.

Проведенные опыты свидетельствуют о различной эффективности применения исследованных препаратов – пектин ели (*Picea obovata* Ldb); пектин Борщевика Сосновского (*Heracléum Sosnowskyi*); «Вэрва» (экстракт хвои пихты) – при предпосевной обработке семян сосны обыкновенной и ели сибирской.

Заключение

Показано, что исследованные препараты обладают физиологической активностью и могут быть применены для повышения всхожести и регулирования роста сеянцев сосны обыкновенной, ели сибирской и других лесных пород.

Авторы выражают благодарность начальнику цеха лесовосстановления лесопитомника с. Визинга Куликову Р.Н. и научному сотруднику Института физиологии Коми НЦ УрО РАН Михайловой Е.А.

Литература

1. ГОСТ 13066.1-67. Семена деревьев и кустарников. Отбор образцов. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
2. ГОСТ 13056.2-89. Семена деревьев и кустарников. Методы определения чистоты. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
3. ГОСТ 13056.4-67. Семена деревьев и кустарников. Методы определения веса 1000 семян. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
4. ГОСТ 13056.6-97. Семена деревьев и кустарников. Методы определения всхожести. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
5. ГОСТ 13056.7-93. Семена деревьев и кустарников. Методы определения жизнеспособности. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
6. ГОСТ 13056.8-97. Семена деревьев и кустарников. Методы определения доброкачественности. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
7. ГОСТ Р 51173-98. Семена деревьев и кустарников. Правила выдачи и формы документов о качестве. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
8. ГОСТ 14161-86. Семена хвойных древесных пород. Посевные качества. Технические условия. М.: Государственный стандарт РФ, 1998. 13 с.
9. ОСТ 56-27-77. Семена деревьев и кустарников. Посевные качества. М.: Госкомитет стандартов СМ СССР, 1977. 9 с.
10. Булыгин Н.Е. Дендрология / Н.Е. Булыгин, В.Т. Ярминко. М.: МГУЛ, 2001. 528 с.
11. Лесные культуры. Лесная селекция и генетика: Приложения к методическим указаниям по проведению учебных практик для студентов специальности 1512 (с элементами УИРС). Красноярск: СТИ, 1987. 48 с.

12. Лесные культуры: учебник / Под общ. ред. А.Р. Родина. М.:ВИИЛМ, 2002. 440 с.
13. Наставление по выращиванию посадочного материала древесных и кустарниковых пород в лесных питомниках РСФСР. М.: Лесная промышленность, 1979. 175 с.
14. Наставление по лесосеменному делу. М.: Госкомитет СССР по лесному хозяйству, 1980. 107 с.
15. Редько Г.И. Лесные культуры: учеб. пособие / Г.И. Редько, М.Д. Мерзленко, Н.А. Бабич. СПб.: ГЛТА, 2005. 556 с.
16. Справочник по лесосеменному делу / Под общ. ред. к.с.-х.н. А.И. Новосельцевой. М.: Лесная промышленность, 1978. 336 с.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2015 ГОДА**

СИНТЕЗ БИС-СУЛЬФИДОВ С МОНОТЕРПЕНОВЫМИ И МОНОСАХАРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Пестова С.В.

Лаборатория химии окислительных процессов

Введение

На сегодняшний день в промышленности используют большое количество новых серо-содержащих соединений, применяемых как стабилизаторы и ингибиторы окисления полимерных материалов. Значительное количество из них является бис-сульфидами, в структуре которых два атома серы разделены углеводородным мостиком [1].

Наряду с этим бис-сульфиды, имеющие в своем составе гликозидные фрагменты, широко используются в органическом синтезе в качестве функциональных единиц в получении дендримеров как «искусственных гликопротеинов» [2], в синтезе фотосенсибилизаторов [3], а также веществ с противотуберкулезной [4] и антидиабетической [5] активностью. Немаловажным фактором для использования этих веществ является низкая токсичность. В связи с необходимостью разработки методов получения биологически активных соединений, имеющих в составе природные не токсичные или слаботоксичные фрагменты, нами впервые проведен синтез бис-сульфидов, содержащих монотерпеновые и моносахаридные фрагменты.

Обсуждение результатов

На основе монотерпенов L-ментола **1A** и борнеола **1B** взаимодействием с диизопропилидензащищенных галакто- **2a** и фруктопиранозой **2b** получены несимметричные бис-сульфиды **3**, в которых два атома серы связаны через этановый мостик. Бис-сульфиды получены взаимодействием углеводных тиолов: 6-дезоксидеокси-6-тио-1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы **4a** или 1-дезоксидеокси-1-тио-2,3:4,5-ди-О-изопропилиден- β -D-фруктопиранозы **4b** с терпеновыми тиоэтанхлоридами: (2-хлорэтил)((1S,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)сульфанилом **5A** или (2-хлорэтил)((1S,2S,4S)-1,7,7-триметилбicyclo[2.2.1]гептан-2-ил)сульфанилом **5B** в разных комбинациях (схема 1).

Синтез проводили в присутствии каталитической системы Cs₂CO₃-иодид тетрабутиламмония (TBAI) в кипящем этаноле. Выходы бис-сульфидов были максимальными с неоментильным фрагментом, независимо от моносахаридной составляющей, – 98% и минимальными с изоборнильным и диацетонфруктопиранозным фрагментами – 63%.

Тиолы **4a** и **4b** получены замещением OH-групп диизопропилидензащищенных моносахаридов **2a, b** на группы SH в три этапа через стадию образования тиоацетатов **6**, которые были синтезированы из соответствующих тозилатов **7** (схема 2).

Соединения **5** получены из L-ментола **1A** и борнеола **1B** в три стадии через образование терпеновых тозилатов **8** и тиоэтанолов **9** (схема 1).

Соединения **3** были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле и охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа. Во всех ЯМР спектрах ¹H и ¹³C новых бис-сульфидов присутствуют сигналы как терпеновых, так и моносахаридных фрагментов.

Таким образом, впервые получены новые несимметричные бис-сульфиды на основе диацетонзащищенных 6-тиогалактопиранозы, 1-тиофруктопиранозы, имеющие в своем составе неоментильные и изоборнильные фрагменты. Максимальный выход бис-сульфида составил 98% при наличии неоментильного фрагмента и независимо от углеводного фрагмента. Минимальный – 63% – с изоборнильным и диацетонфруктопиранозным фрагментами.

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21 в тонком слое или в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на приборе Gallencamp-

Сапуо. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-300 (300.17 МГц для ^1H и 75.48 МГц для ^{13}C) в растворе CDCl_3 , внутренний стандарт – сигналы хлороформа. Полное отнесение сигналов ^1H и ^{13}C выполнили с помощью двумерных гомо- (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY) и гетероядерных экспериментов (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC). Угол оптического вращения измеряли на автоматизированном цифровом поляриметре P3002RS фирмы Kruss. Тонкослойную хроматографию выполняли на пластинах Sorbfil, используя систему растворителей CHCl_3 - Et_2O в различных градиентных соотношениях; в качестве проявителей – растворы фосфоромолибденовой кислоты и KMnO_4 . Элементный анализ выполняли с использованием автоматического анализатора марки EA 1110 CHNS-O. Все реакции проводились с использованием свежеперегнанных растворителей. Колоночную хроматографию выполняли на силикагеле Alfa Aesar (0,06–0,2 мм), используя те же системы растворителей, что и для тонкослойной хроматографии.

Синтез бис-сульфидов с неоментильным фрагментом

1,3 ммоль (0,359 г) углеводного тиола, 1,3 ммоль (0,424 г) карбоната цезия и 1,3 ммоль (0,480 г) TBAI растворяли в 3 мл EtOH при перемешивании в среде аргона. Через 5 мин к раствору добавляли 1 ммоль (0,235 г) неоментанового тиоэтанхлорида. Кипятили с обратным холодильником 6 ч, растворитель удаляли под вакуумом, продукт реакции выделяли ме-

тодом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3 - Et_2O ; 60:1).

1,2-бис-6-дезоксигалактопиранозид-1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы

Выход 98%. Вязкая желтая жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ – 10.2 (с 1.3; хлороформ), R_f 0.37 (CHCl_3 - Et_2O ; 60:1). Найдено (%): C, 62.35; H, 8.80; S, 13.72. $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено (%): C, 60.72; H, 8.92; S, 13.51. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 646 (C-S), 999, 1071(C-O), 1169 (O-C-O), 1211, 2916. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.83–0.94 (м, 1H, H(4'e)), 0.90 (д, 3H, Me(7'), J = 6.60), 0.92 (д, 3H, Me(10'), J = 6.60), 0.97 (с, 3H, Me(9'), J = 6.60), 1.07–1.32 (м, 3H, H(2'), H(6'e), H(3'e)), 1.36 (с, 3H, Me(8)), 1.38 (с, 3H, Me(12)), 1.48 (с, 3H, Me(11)), 1.57 (с, 3H, Me(9)), 1.66–1.80 (м, 3H, H(4'a), H(8'), H(3'a)), 1.87–2.10 (м, 1H, H(5')), 1.88–2.03 (м, 1H, H(6'a)), 2.67–2.89 (м, 6H, H(6), H(1''), H(2'')), 3.14–3.24 (м, 1H, H(1')), 3.84–3.95 (м, 1H, H(5)), 4.31–4.42 (м, 2H, H(2), H(3)), 4.65 (д.д, 1H, H(4), J = 7.97, 2.20), 5.56 (д, 1H, H(1), J = 4.95). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.83 (C(10')), 21.05 (C(9')), 22.18 (C(7')), 24.48 (C(12)), 24.92 (C(8)), 25.91 (C(3')), 25.98 (C(11), C(5')), 26.36 (C(9)), 29.94 (C(8')), 31.68 (C(1'')), 31.84 (C(2'')), 33.01 (C(6)), 35.37 (C(4')), 40.95 (C(6')), 46.82 (C(1')), 48.92 (C(2')), 68.00 (C(5)), 70.54 (C(2)), 70.91 (C(4)), 71.56 (C(3)), 96.64 (C(1)), 108.60 (C(7)), 109.28 (C(10)).

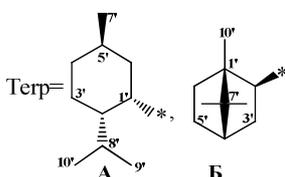
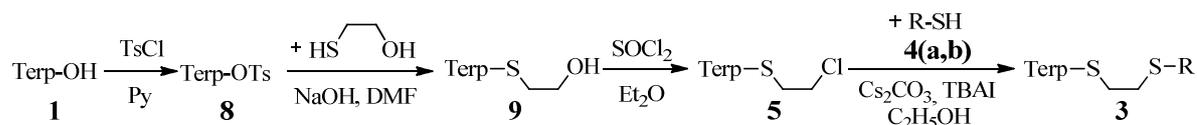


Схема 1.

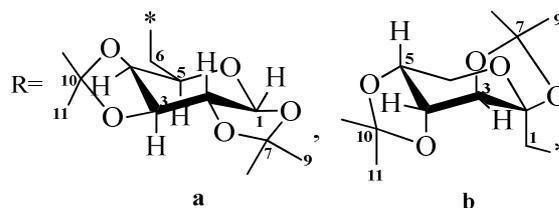


Схема 2.

1,2-бис-6-дезоксигалактопиранозы-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил]сульфид}-1,2,3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы

Выход 98%. Вязкая желтая жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ – 32.6 (с 0.7; хлороформ), R_f 0.51 (CHCl₃–Et₂O; 60:1). Найдено (%): С, 63.26; Н, 8.65; S, 13.11. C₂₄H₄₀O₅S₂. Вычислено (%): С, 60.98; Н, 8.53; S, 13.57. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 646 (C–S), 1071 (C–O), 1169 (O–C–O), 2951. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.84 (с, 3H, Me(9')), 0.97 (с, 3H, Me(8')), 1.01 (с, 3H, Me(10')), 1.10–1.23 (м, 2H, H(5'эн), H(6'эн)), 1.36 (с, 3H, Me(8)), 1.38 (с, 3H, Me(12)), 1.48 (с, 3H, Me(11)), 1.57 (с, 3H, Me(9)), 1.66–1.78 (м, 3H, H(5'эк), H(6'эк), H(4')), 1.84–1.99 (м, 2H, H(3'эн), H(3'эк)), 2.62–2.86 (м, 7H, H(2'), H(6)), 3.84–3.94 (м, 1H, H(5)), 4.27–4.38 (м, 2H, H(2), H(3)), 4.65 (д.д, 1H, H(4), $J = 7.84, 2.34$), 5.55 (д, 1H, H(1), $J = 4.95$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.99 (C(10')), 20.19 (C(8')), 20.41 (C(9')), 24.46 (C(12)), 24.92 (C(8)), 26.00 (C(11)), 26.15 (C(9)), 27.37 (C(5')), 31.82 (C(2')), 32.92 (C(6)), 34.75 (C(1')), 38.53 (C(6')), 41.19 (C(3')), 45.90 (C(4')), 47.29 (C(1')), 49.46 (C(7')), 64.94 (C(2')), 68.02 (C(5)), 70.54 (C(2)), 70.91 (C(4)), 71.60 (C(3)), 96.65 (C(1)), 108.59 (C(7)), 109.27 (C(10)).

1,2-бис-1-дезоксифруктопиранозы-1,5,5-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил]сульфид}-2,3,4,5-ди-О-изопропилиден- β -D-фруктопиранозы

Выход 98%. Вязкая желтая жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ +9.7 (с 1.5; хлороформ), R_f 0.42 (CHCl₃–Et₂O; 60:1). Найдено (%): С, 63.10; Н, 8.77; S, 13.42. C₂₄H₄₂O₅S₂. Вычислено (%): С, 60.72; Н, 8.92; S, 13.51. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 640 (C–S), 1063 (C–O), 1167 (O–C–O), 2918. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.89 (д, 3H, Me(7')), $J = 6.32$), 0.92 (д, 3H, Me(9')), $J = 6.32$), 0.84–0.94 (м, 1H, Me(4'е)), 0.96 (д, 3H, Me(10')), $J = 6.60$), 1.05–1.25 (м, 3H, H(2'), H(3'е), H(6'е)), 1.37 (с, 3H, Me(12)), 1.48 (с, 3H, Me(8)), 1.50 (с, 3H, Me(11)), 1.56 (с, 3H, Me(9)), 1.59–1.80 (м, 3H, H(8'), H(3'а), H(4'а)), 1.85–2.06 (м, 2H, H(5'), H(6'а)), 2.68–2.94 (м, 4H, H(2''), H(1'')), 2.84 (д, 1H, H(1^A), $J = 13.75$), 3.10 (д, 1H, H(1^B), $J = 13.75$), 3.14–3.20 (м, 1H, H(1')), 4.30 (д, 1H, H(6^A), $J = 12.92$), 4.63 (д, 1H, H(6^B), $J = 12.65$), 4.26 (д, 1H, H(5), $J = 7.70$), 4.34 (д, 1H, H(3), $J = 2.47$), 4.63 (д.д, 1H, H(4), $J = 7.97, 2.47$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 20.80 (C(10')), 21.06 (C(9')), 22.18 (C(7')), 24.07 (C(12)), 25.49 (C(10)), 25.93 (C(3')), 25.98 (C(5')), 26.37 (C(11)), 26.63 (C(9)), 29.94 (C(8')), 31.50 (C(2')), 24.16

(C(1')), 35.37 (C(4')), 40.14 (C(6')), 40.95 (C(1)), 46.94 (C(1')), 48.94 (C(2')), 61.68 (C(6)), 70.39 (C(4)), 70.89 (C(5)), 72.25 (C(3)), 103.64 (C(2)), 108.55 (C(7)), 109.06 (C(10)).

1,2-бис-1-дезоксифруктопиранозы-1,5,5-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил]сульфид}-2,3,4,5-ди-О-изопропилиден- β -D-фруктопиранозы

Выход 98%. Вязкая желтая жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ – 15.5 (с 0.55; хлороформ), R_f 0.36 (CHCl₃–Et₂O; 60:1). Найдено (%): С, 61.78; Н, 8.40; S, 13.28. C₂₄H₄₀O₅S₂. Вычислено (%): С, 60.98; Н, 8.53; S, 13.57. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 579 (C–S), 1063 (C–O), 1132, 1167 (O–C–O), 2941. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.84 (с, 3H, Me(8')), 0.96 (с, 3H, Me(9')), 1.01 (с, 3H, Me(10')), 1.10–1.22 (м, 2H, H(5'эн), H(6'эн)), 1.37 (с, 3H, Me(12)), 1.48 (с, 3H, Me(8)), 1.50 (с, 3H, Me(11)), 1.56 (с, 3H, Me(9)), 1.64–1.76 (м, 3H, H(5'эк), H(6'эк), H(4')), 1.83–1.94 (м, 2H, H(3'эн), H(3'эк)), 2.61–2.91 (м, 6H, H(2'), H(1''), H(1^A), H(2''), 3.09 (д, 1H, H(1^B), $J = 13.75$), 3.79 (д, 1H, H(6^A), $J = 13.20$), 3.94 (д.д, 1H, H(6^B), $J = 12.92, 1.37$), 4.25 (д, 1H, H(5), $J = 7.70$), 4.33 (д, 1H, H(3), $J = 2.47$), 4.63 (д.д, 1H, H(4), $J = 7.84, 2.61$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.00 (C(10')), 20.19 (C(8')), 20.41 (C(9')), 24.05 (C(12)), 25.50 (C(8)), 25.97 (C(11)), 26.63 (C(9)), 26.36 (C(5')), 34.10 (C(2'')), 34.53 (C(1'')), 38.51 (C(6')), 39.98 (C(1)), 41.23 (C(3')), 45.90 (C(4')), 47.29 (C(1')), 49.45 (C(7')), 55.02 (C(2')), 61.68 (C(6)), 70.38 (C(4)), 70.88 (C(5)), 72.21 (C(3)), 103.65 (C(2)), 108.54 (C(7)), 109.06 (C(10)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01312_а) и Уральского отделения РАН (проект № 15-21-3-16).

Литература

1. Steinberg D.H., Dexter M., Pat. 962,695 Can., 1975. 83. 78894.
2. Ghirardello M., Oberg K., Staderini S. and other. J. of polymer science, part A: polymer chem. 2014. P. 1–12.
3. Титов Д.В., Генинг М.Л., Цветков Ю.Е., Нифантьев Н.Э. // Успехи химии. 2014. Вып. 83. С. 523–554.
4. Tiwari V.K., Singh B.K., Chaturvedi V. An Indian J. Org. Chem. 2007. Vol. 2. № 3.
5. Hinou H., Sun X-L., Ito Y. J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 5602–5613.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДОВ (ОКСИГИДРОКСИДОВ) АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III), ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Михайлов В.И.¹, Масленникова Т.П.², Кривошапкин П.В.¹, Уголков В.Л.²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория ультрадисперсных систем

²Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

Введение

Интерес к получению и исследованию частиц различной морфологии постоянно возрастает, что связано с наличием тесной связи между размером, формой частиц и свойствами конечного продукта. Для синтеза частиц с развитой морфологией наиболее часто используется гидротермальный (сольвотермальный) метод, так как с его помощью можно легко контролировать морфологию и дисперсность продукта [1].

Оксиды алюминия и железа (III), как и их гидратированные формы, являются распространенными соединениями и имеют широкое применение. Так, бемит (γ -AlOOH) с развитой морфологией имеет потенциальное применение в качестве носителя катализатора, сорбента, может применяться в оптических, электронных устройствах, в керамике, а также хорошо зарекомендовал себя как высокочувствительный материал для термолюминесцентной дозиметрии [2]. Достаточно хорошо исследована зависимость морфологии γ -AlOOH от таких факторов, как наличие ПАВ, значение pH среды [3], природа анионов [4], температура и др.

Широко исследуются газочувствительные [5–7], магнитные [8], фотокаталитические [9] и другие свойства оксидов железа различной морфологии, а также возможность их применения в качестве анодного материала для высокопроизводительных литий-ионных батарей [10].

Известно, что система «оксид алюминия – оксид железа» проявляет каталитические свойства, в частности, в реакциях разложения и окисления различных органических загрязнителей и красителей [11], в реакции Фишера – Тропша (синтез углеводородов из CO и H₂O) [12, 13] в реакции разложения пероксида водорода, для получения углеродных нанотрубок [14] и др. Важным свойством систем на основе оксидов алюминия и железа и их гидратированных форм является их сорбционная активность. Так, авторы [15] с использованием золь-гель и гидротермального метода получили сорбенты составов ZrO₂·xH₂O, Fe₂O₃·Al₂O₃·xH₂O и Fe₂O₃·2Al₂O₃·xH₂O и изучили влияние различных факторов на кинетику сорбции фосфат-

ионов. В работе [16] гидротермальным способом был получен оксидный композит с молярным соотношением Al:Fe (1:1). Авторы данной работы исследовали сорбцию конго красного как необожженными образцами, так и обожженными при 500 и 1000°C. Было показано, что γ -фаза, полученная при 500°C, является очень хорошим адсорбентом и удаляет 100% конго красного из раствора.

Соединения Cr(VI) являются опасными для жизни даже при низких концентрациях вследствие способности проникать через мембрану и реагировать с внутриклеточным материалом [17]. Кроме того, Cr(VI) обладает выраженным канцерогенным эффектом, может вызвать кожную аллергию, респираторные заболевания, гемолиз, острую почечную недостаточность, ослабление иммунной системы, изменение генетического материала, рак и фиброз легких [18, 19]. Имеется ряд работ, посвященных сорбции Cr(VI) на поверхности оксигидроксида алюминия и железа [18, 20, 21]. Тем не менее, встречается ограниченное число работ по гидротермальному синтезу и изучению свойств смешанных оксидов алюминия и железа. При этом в основном исследуются функциональные характеристики продуктов синтеза, а изучение морфологии опускается.

В данной работе определено влияние соотношения [Al³⁺]:[Fe³⁺] и добавки бромида гексадецилтриметиламмония (ГДТМА) на фазовый состав, текстурные характеристики, морфологию и термические эффекты, а также сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза для извлечения вредных соединений.

Экспериментальная часть

Для получения материалов на основе оксидов алюминия и железа готовили две серии водных растворов хлоридов алюминия и железа с различным соотношением [Al³⁺]:[Fe³⁺] в соответствии с табл. 1. Концентрация ионов металлов в растворах составляла 0.13–0.20 моль/дм³. Во всех полученных растворах растворяли стехиометрическое количество карбамида CO(NH₂)₂, а в растворах из серии В дополнительно растворя-

ли ГДТМА (бромид гексадецилтриметиламмония) в соотношении $[ГДТМА]:[Al^{3+}, Fe^{3+}] = 1:6$. Значение pH полученных растворов составляло 2.3–3.4.

Полученные растворы помещали в стальные автоклавы с платиновыми тиглями. Автоклавы выдерживали при температуре 160°C в муфельной печи в течение 24 ч. По окончании синтеза твердые продукты отделяли от раствора центрифугированием (центрифуга Экрос ПЭ-6910, 3000 об./мин., 30 мин.), промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 50°C в сушильном шкафу ШС-0,25-45. Обжиг образцов проводили в муфельной печи при температуре 700°C в течение 1 ч со скоростью нагрева 2°C/мин.

Для исследования кинетики сорбции Cr(VI) к 0.02 г адсорбента приливали 10 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с массовой концентрацией Cr(VI) 5 мг/дм³ и перемешивали полученную суспензию при комнатной температуре на магнитной мешалке 5–60 мин. Для построения изотермы адсорбции к 0.02 г адсорбента приливали 10 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с массовой концентрацией Cr(VI) от 2.5 до 15.0 мг/л и перемешивали в течение 20 мин. Значение pH стандартных растворов составляло 6.5–6.9. После проведения экспериментов суспензию отфильтровывали через шприцевые мембранные тefлоновые фильтры с размером пор 0.2 мкм. Концентрацию Cr(VI) в фильтрате определяли фотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбазидом [22]. Для маскировки ионов Fe^{3+} , мешающих фотометрическому определению, использовали NaF, который связывает Fe^{3+} в бесцветный устойчивый комплекс $[FeF_4]^-$.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с излучением $Co K\alpha$ ($\lambda = 0.178892$ нм) в интервале углов отражения $2\theta = 10–90^\circ$. Идентификацию пиков на дифрактограмме и расчет параметров элементарной ячейки проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0. Для определения морфологии и размеров синтезированных частиц проводили электронно-микроскопические исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN и просвечивающего электронного микроскопа Philips EM-420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения синтезированных образцов проходила на

электронном микроскопе JEOL-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ (длина волны 0.025 Å). Термический анализ образцов выполняли на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH STA 429 CD. Нагрев производился в интервале от 40 до 1200°C со скоростью 20°/мин. Продукты разложения анализировались в квадрупольном масс-спектрометре NETZSCH QMS 403 C, соединенном с пространством печи нагреваемым капиллярным каналом. Удельную поверхность и размер пор продуктов гидротермального синтеза определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova. Концентрацию ионов Cr(VI) в растворах определяли при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-1700 при длине волны 540 нм с использованием 1,5-дифенилкарбазида [22]. Значение электрокинетического потенциала в суспензиях определяли на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

Результаты и обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных гидротермальным методом без добавки ГДТМА, приведены на рис. 1, А. В результате гидротермальной обработки раствора $AlCl_3$ в присутствии карбамида (образец А1) образуется фаза бемита ($\gamma-AlOOH$, JCPDS № 21-1307), рефлексы которой проявляются вплоть до эквимолярного соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определенный по уравнению Шеррера ($D = 0.90\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного максимума на полувысоте), составляет 10.6 нм.

При гидротермальной обработке раствора хлорида железа (А5) образуется единственная фаза – гематит ($\alpha-Fe_2O_3$, JCPDS № 13-534), который является также основной фазой в образцах А3 и А4. Стоит отметить, что во всех образцах, полученных с использованием смешанных растворов, имеются фазы оксигидроксидов железа – акаганеита ($\beta-FeOOH$, JCPDS 13-157) и гетита ($\alpha-FeOOH$, JCPDS № 29-713), которые являются промежуточными при кристаллизации гематита [23]. Таким образом, присутствие ионов Al^{3+} подавляет кристаллизацию $\alpha-Fe_2O_3$. Добавление ПАВ в исходные растворы не привело к изменению фазового состава продуктов синтеза.

В случае необожженных образцов, содержащих фазу $\alpha-Fe_2O_3$, параметры a и c элемен-

тарной ячейки гематита составляют 5.01 и 13.69 Å, что близко к литературным данным ($a = 5.038$ Å, $c = 13.772$ Å) [24]. С увеличением содержания Al^{3+} в исходном растворе параметры решетки не

изменяются. Таким образом, в процессе гидротермального синтеза алюминий не входит в подрешетку гематита.

Таблица 1

Растворы, используемые для проведения гидротермального синтеза

Тип исходной смеси	Шифры образцов	Соотношение $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$
Водные растворы $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CO(NH_2)_2$	A1	1:0
	A2	6:1
	A3	1:1
	A4	1:6
	A5	0:1
Водные растворы $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CO(NH_2)_2$, ГДТМА	B1	1:0
	B2	6:1
	B3	1:1
	B4	1:6
	B5	0:1

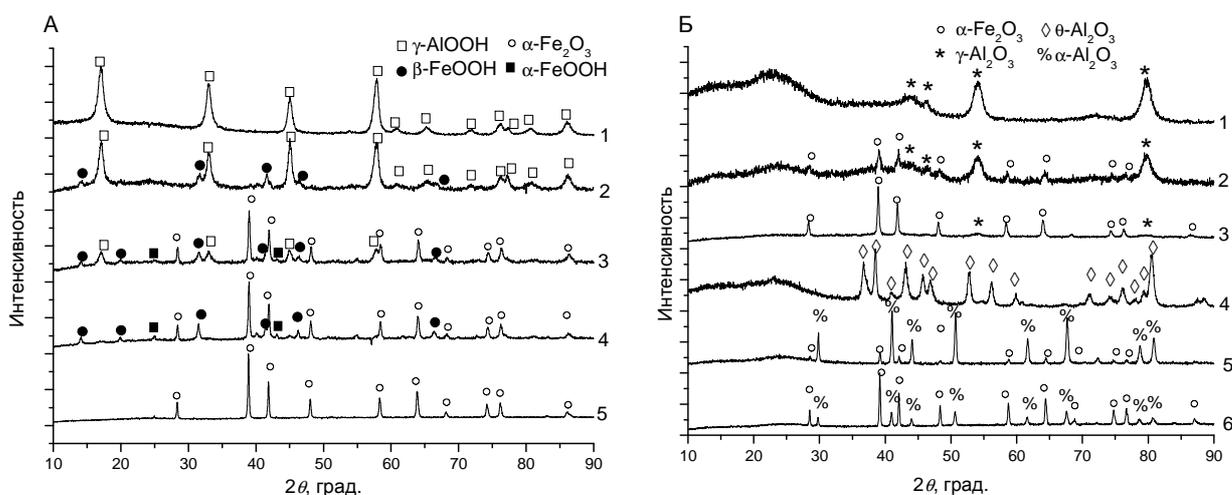


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: (А) необожженных (1 – А1; 2 – А2; 3 – А3; 4 – А4; 5 – А5) и (Б) обожженных (1 – В1(700 °С); 2 – В2(700 °С); 3 – В3(700 °С); 4 – А1(1200 °С); 5 – А2(1200 °С); 6 – А3(1200 °С)) продуктов.

На рис. 1Б приведены дифрактограммы обожженных до 700° и 1200°С продуктов гидротермального синтеза, содержащих $\gamma-AlOOH$. В результате обжига образцов А1 и В1 при 700°С образуется порошок, содержащий только $\gamma-Al_2O_3$ (JCPDS № 10-425), в то время как при обжиге образцов А2 и В2 при данной температуре образуется двухфазный продукт, содержащий $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Значения параметров

элементарной ячейки $\alpha-Fe_2O_3$ при этом уменьшаются ($a = 5.00$ Å, $c = 13.65$ Å) по сравнению с необожженными образцами. Сравнение ширины дифракционных пиков (рис. 1Б, кривые 2 и 3) свидетельствует об образовании менее окристаллизованного $\alpha-Fe_2O_3$ в результате обжига образцов А2 и В2 по сравнению с образцами А3 и В3. Таким образом, фаза $\gamma-Al_2O_3$ выступает в роли матрицы, препятствующей аг-

ломерации, росту и спеканию оксида железа. Образец А3 после обжига при 700°C представлен в основном фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и следами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обжиг образцов, содержащих соединения железа, до 1200°C приводит к кристаллизации оксида алюминия в его стабильной модификации – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 13-534). При этом значения параметров решетки для фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ продолжают снижаться ($a = 4.98 \text{ \AA}$, $c = 13.58 \text{ \AA}$), что является следствием изоморфного замещения более крупных ионов Fe^{3+} на более мелкие ионы Al^{3+} в решетке гематита. Кроме того, с увеличением содержания железа значения параметров a и c в подрешетке корунда увеличиваются (А2(1200°C): $a = 4.78 \text{ \AA}$, $c = 12.98 \text{ \AA}$; А3(1200°C): $a = 4.79 \text{ \AA}$, $c = 13.00 \text{ \AA}$), что также может быть связано с незначительным замещением ионов Al^{3+} на ионы Fe^{3+} .

В то же время в результате обжига до 1200°C образца А1, не содержащего соединений железа, оксид алюминия кристаллизуется в метастабильной фазе $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 35-121). Таким образом, частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в железосодержащих образцах проявляют себя как центры кристаллизации фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие изоморфизма данных структур. В результате образование фазы корунда происходит

при более низких температурах в присутствии оксида железа.

На рис. 2 приведены кривые теплового потока и ТГ для образцов А1 – А3 в интервале нагревания от 40° до 1200°C.

Для образца А1, не содержащего соединений железа, уменьшение массы происходит в три ступени. На первой ступени в диапазоне температур 50–150°C происходит потеря массы 1.50%, соответствующая удалению адсорбированной (физически связанной) воды с поверхности твердых частиц. Потеря массы 16.62% на второй ступени (150–500°C) несколько больше теоретической потери воды для процесса дегидроксилирования бемита по реакции $\gamma\text{-AlOОН} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15%) вследствие удаления межслоевой воды [25]. Известно, что температура фазового перехода зависит от размера частиц, и для хорошо окристаллизованного бемита она составляет 550°C [26]. В нашем случае за счет малого размера кристаллитов (10.6 нм) температура фазового перехода ниже стандартного значения. В интервале от 500° до 1200°C происходит потеря еще 2.90% массы, которая связана с дальнейшим удалением структурной воды, что подтверждается результатами масс-спектрометрического анализа, и незначительным улетучиванием самого образца.

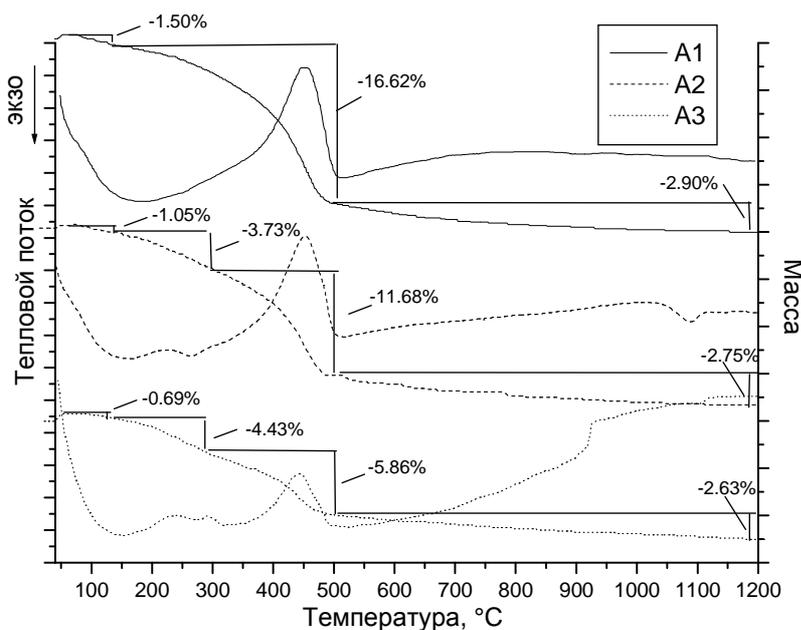


Рис. 2. Кривые ТГ и теплового потока для образцов А1–А3.

В присутствии соединений железа уменьшение массы происходит в четыре ступени, а на кривых теплового потока проявляются дополнительно два слабых эндотермических эффекта в диапазоне температур 150–350 °С, соответствующие разложению оксигидроксидов железа и кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. С увеличением содержания оксида железа в образце какого-либо смещения эндотермического максимума разложения бемита не происходит.

На кривой теплового потока образца А2 можно наблюдать появление слабого экзотермического эффекта в интервале температур 1000–1100 °С, который можно отнести к фазовому переходу $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Вследствие незначительного содержания $\gamma\text{-AlOOH}$ в образце А3 на соответствующей кривой теплового потока экзотермический эф-

фект образования корунда практически не наблюдается.

Масс-спектрометрический анализ продуктов разложения в процессе калориметрических исследований показал, что основным выделяющимся продуктом является вода, а максимум ионного тока соответствует максимуму эндотермического эффекта разложения бемита. Кроме того, вода продолжает выделяться и при температурах выше 500 °С, что объясняет уменьшение массы при данных температурах. Помимо воды, в отходящих газах присутствовали аммиак и углекислый газ, образующиеся в результате разложения компонентов синтеза, однако их доля очень мала.

На рис. 3 А, Б приведены изотермы сорбции азота и кривые распределения пор по размеру для образцов, полученных с добавлением и без добавления ГДТМА в исходный раствор.

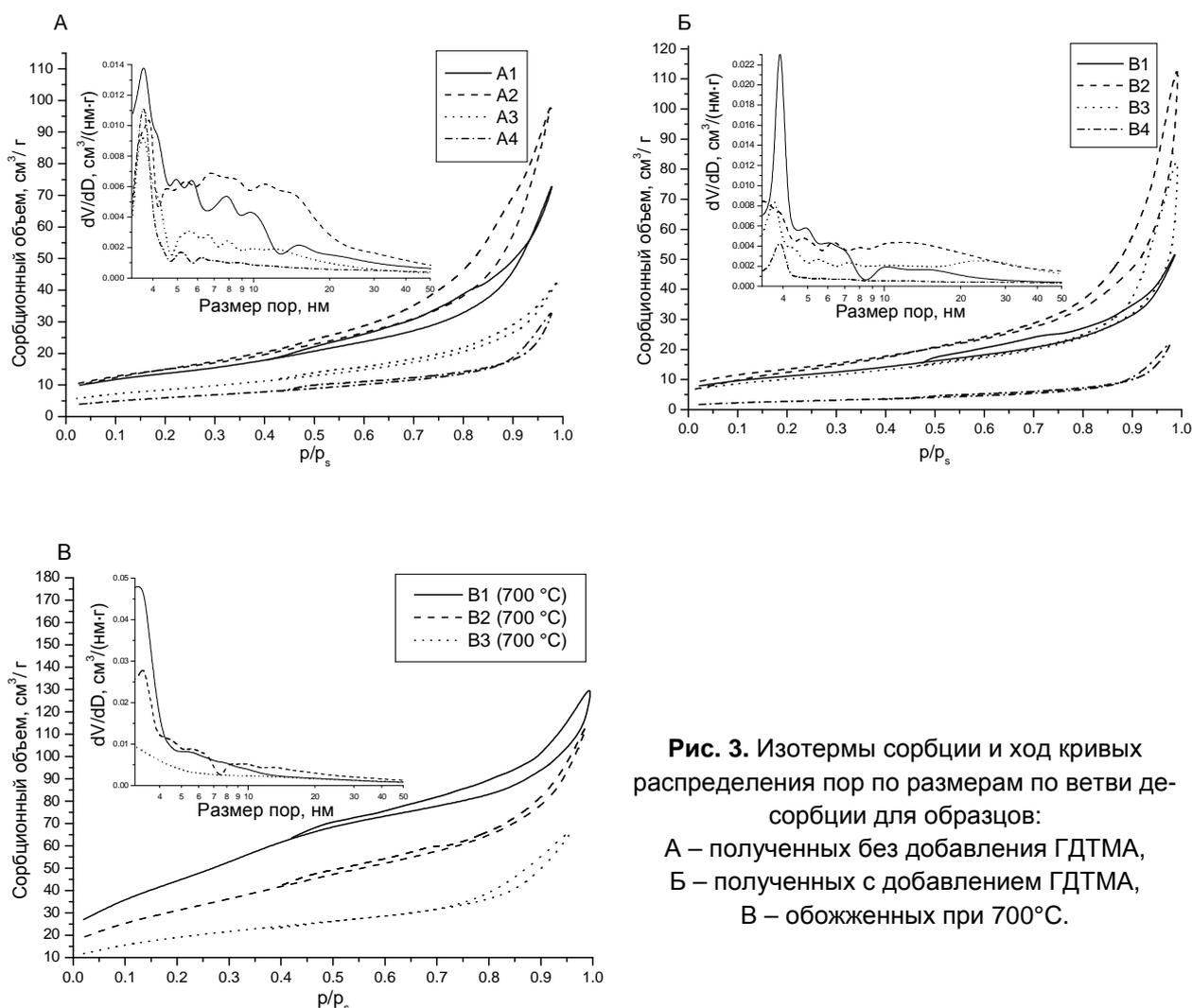


Рис. 3. Изотермы сорбции и ход кривых распределения пор по размерам по ветви десорбции для образцов: А – полученных без добавления ГДТМА, Б – полученных с добавлением ГДТМА, В – обожженных при 700 °С.

Изотермы всех образцов относятся к IV типу, характерному для мезопористых тел. Ход петли гистерезиса можно отнести к типу H3, соответствующему материалам, состоящим из агрегатов пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры [27]. Все образцы (за исключением B2) имеют малые мезопоры с узким распределением по размеру (с диаметром около 3.5–4.5 нм), а образцы A2 и B2 – большой объем мезопор с диаметром 5–20 нм.

Из табл. 2 видно, что максимальное значение общего объема и среднего диаметра пор, а также удельной поверхности соответствует образцам, полученным гидротермальной обработкой растворов с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$ и состоящим из γ -AlOOH и β -FeOOH (A2 и B2). Таким образом, при уменьшении соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе в начале происходит некоторое увеличение удельной поверхности продуктов синтеза, затем снижение. Удельная поверхность образцов A5 и B5 не превышает $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

В результате обжига образцов B1–B3 при 700°C происходит значительное увеличение удельной поверхности. Тем не менее, с увеличением доли соединений железа в образце удельная поверхность уменьшается вследствие различной плотности γ - Al_2O_3 и α - Fe_2O_3 .

Также происходит увеличение среднего диаметра пор вследствие уменьшения объема микропор и малых мезопор. Увеличение объема микропор происходит вследствие удаления структурной воды из AlOOH, в результате чего образуются микротрещины (микропоры). Тип петель гистерезиса после обжига не изменяется (рис. 3B), что свидетельствует о сохранении формы мезопор.

На рис. 4 приведены микрофотографии СЭМ образцов, полученных без использования ПАВ (серия А). В результате гидротермальной обработки раствора $AlCl_3$ в присутствии мочевины образуются частицы γ -AlOOH в форме вытянутых пучков длиной до трех микрометров (рис. 4 а, b). Микрофотографии ПЭМ (рис. 5а) показали, что данный материал представлен в виде агрегатов, состоящих из пластин толщиной около 30–50 нм. Картина электронной дифракции подтверждает результаты рентгенофазового анализа.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 5b), значение межплоскостного расстояния составляет около 6 \AA , что соответствует расстоянию между пакетами (слоями), соединенными водородными связями (плоскость (020)) [28].

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов

Образец	Общий объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$)	Средний диаметр пор (нм)	Удельная поверхность (БЭТ) ($\text{м}^2/\text{г}$)
A1	0.122	10.29	47.521
A2	0.160	12.21	52.340
A3	0.066	8.79	30.149
A4	0.056	10.55	21.421
B1	0.081	8.42	38.543
B2	0.189	16.00	47.259
B3	0.139	15.60	35.694
B4	0.039	15.74	9.848
B1(700°C)	0.207	5.00	165.188
B2(700°C)	0.177	6.26	113.041
B3(700°C)	0.117	6.85	68.454

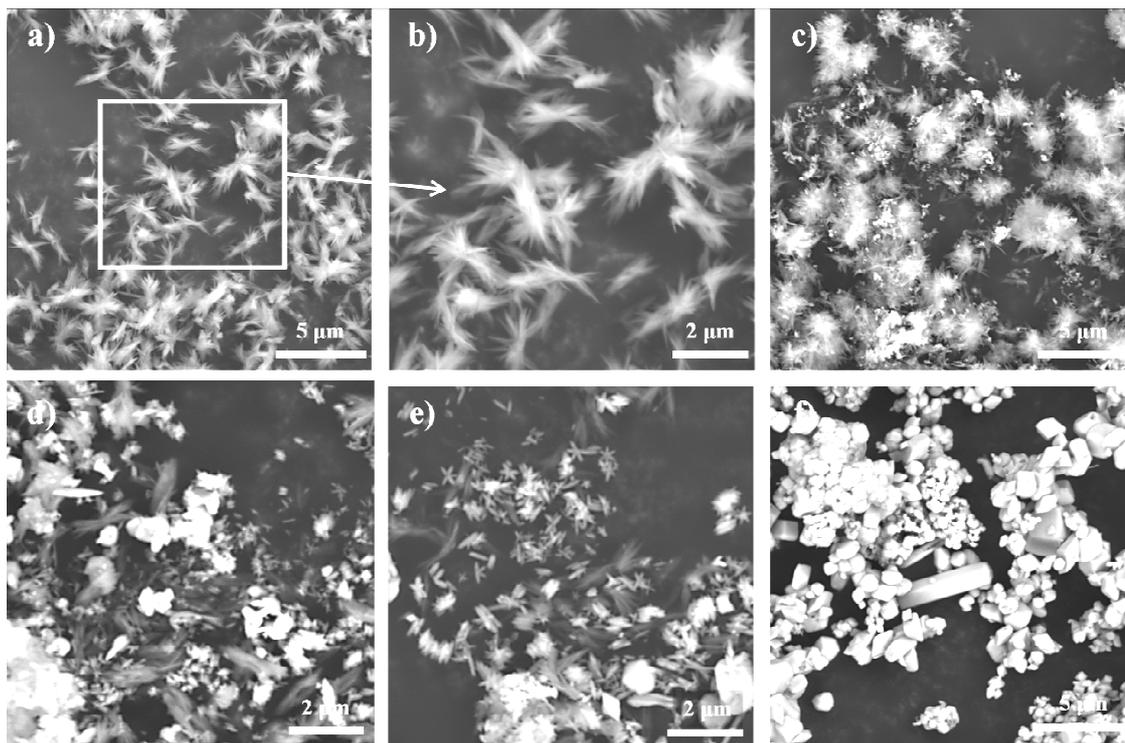


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образцов: (а, б) А1, (с) А2, (д) А3, (е) А4, (ф) А5.

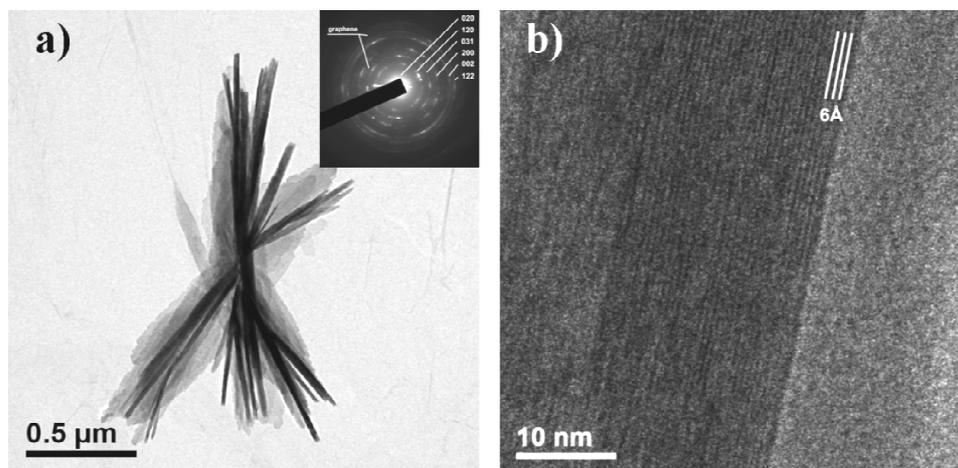


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ (а) и ПЭМ высокого разрешения (б) для образца А1.

Механизм образования таких частиц представлен на рис. 6 и хорошо согласуется с данными, описанными в работах [1, 3, 4, 29]. Так, при нагревании до температуры выше 90°C происходит резкое увеличение pH в результате гидролиза карбамида с образованием аммиака и углекислого газа. В результате пересыщения и быстрого зародышеобразования формируются однородные по размеру коллоидные частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые собираются в кристалл $\gamma\text{-AlOOH}$, со-

стоящий из слоев, связанных посредством водородных связей. Известно также, что наличие хлорид ионов в растворе приводит преимущественно к анизотропному росту нанокристаллов в направлении с наименьшей энергией, в результате чего происходит образование в основном пластинчатых частиц [4]. Далее в результате процессов перекристаллизации и Оствальдовского созревания образуются сростки пластин в форме пучков.

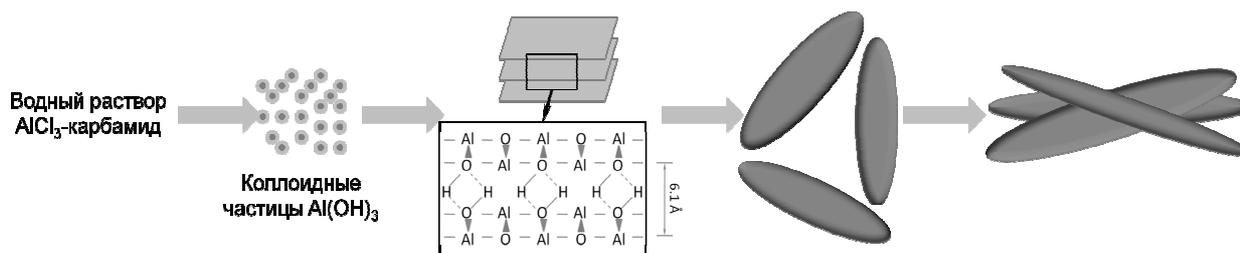


Рис. 6. Схема формирования частиц γ -AlOOH в форме «пучков».

На микрофотографии образца A2 (рис. 4с) видны частицы двух сортов. Во-первых, имеются темные пучки, соответствующие фазе γ -AlOOH, которые, в отличие от A1, по форме менее вытянуты. Во-вторых, присутствуют светлые агломераты, которые распределены по образцу и соответствуют фазе β -FeOOH. Образец A3 (рис. 4d) ввиду своей неоднородности также представлен частицами различной морфологии. Основной фазой здесь является α -Fe₂O₃ (светлые участки), частицы которого имеют форму, близкую к пластинчатой. Помимо этого, встречаются частицы γ -AlOOH в форме пучков и мелкие частицы анизотропной формы. На микрофотографии образца A4 (рис. 4е) очевидно присутствие достаточно крупных огранных частиц в форме ромбических призм, а также стержней и их сростков в форме звездочек и плотов [30]. Частицы в форме ромбических призм можно отнести к более кристаллической фазе α -Fe₂O₃, так как именно такую морфологию они имеют в однофазном образце A5 (рис. 4f). Тогда стержни и звездочки принадлежат оксигидроксидным фазам – β -FeOOH и α -FeOOH. Именно такую форму частиц чаще всего имеют данные фазы [23]. Частицы в форме звездочек и плотов являются результатом срастания стержней.

В результате добавления ГДТМА к исходным растворам с избытком ионов Al³⁺ (B1 и B2), а также к раствору FeCl₃ (B5) морфология практически не изменяется (рис. 7а-с, f). Тем не менее, на микрофотографиях образцов B3 и B4 (рис. 7d, e) появляются игольчатые частицы с большим соотношением длина/диаметр. Кроме того, в образце B4 имеются достаточно крупные частицы в форме дисков (пластин), которые также можно отнести к основной фазе образца – α -Fe₂O₃ [23].

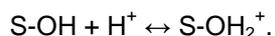
Таким образом, добавка ПАВ, избирательно сорбируясь на определенных гранях растущего кристалла, замедляет его рост в определенном направлении, в результате чего образуются пластинчатые или игольчатые частицы с высоким соотношением длина/диаметр (рис. 8). Причем на морфологию частиц гематита ГДТМА влияет в большей степени в присутствии ионов Al³⁺. Отмечено также, что при синтезе в присутствии ГДТМА сросшиеся частицы оксигидроксидных фаз железа не наблюдались, что, вероятно, является следствием гидрофобизации поверхности растущих частиц.

В результате обжига образцов A2 и B2 при 700°C (рис. 9а) их морфология в целом сохраняется, а размер частиц практически не изменяется. При обжиге образцов, не содержащих соединений железа (A1, B1), до 1200°C образуется метастабильная фаза θ -Al₂O₃, при этом морфология частиц остается прежней, однако значительно уменьшается их размер (рис. 9b). Тем не менее, в присутствии соединений железа (образцы A2, B2) исходная морфология практически не сохраняется (рис. 9с), что является следствием значительного спекания и образования более плотной фазы α -Al₂O₃.

На рис. 10 приведены кривые кинетики сорбции Cr(VI) образцами A1 – A3 и B2 (700°C). Очевидно, что во всех случаях равновесие достигается уже после 5–20 мин перемешивания. При этом с увеличением содержания железа в образцах сорбируется меньшее количество Cr(VI).

Значение pH системы значительно влияет на адсорбционную емкость вследствие влияния на поверхностные свойства сорбента. В нашем случае pH растворов (6,5–6,9) ниже, чем значения pH_{ТНЗ} для оксидов и оксигидроксидов алюминия и железа (pH_{ТНЗ} (γ -AlOOH) = 8,6 [31], pH_{ТНЗ} (β -FeOOH) = 7,3 [32], pH_{ТНЗ} (α -FeOOH) = 7–9 [33], pH_{ТНЗ} (Fe₂O₃) = 7,5–8,8, pH_{ТНЗ} (γ -Al₂O₃) = 8,5 [34]),

поэтому поверхность всех частиц как обожженных, так и необожженных образцов заряжена положительно:



Наличие положительного заряда на поверхности частиц каждого образца подтверждается

результатами электрофореза (табл. 3). При этом в присутствии Cr(VI) происходит уменьшение дзета-потенциала частиц, а в случае обожженных образцов – вплоть до перезарядки поверхности.

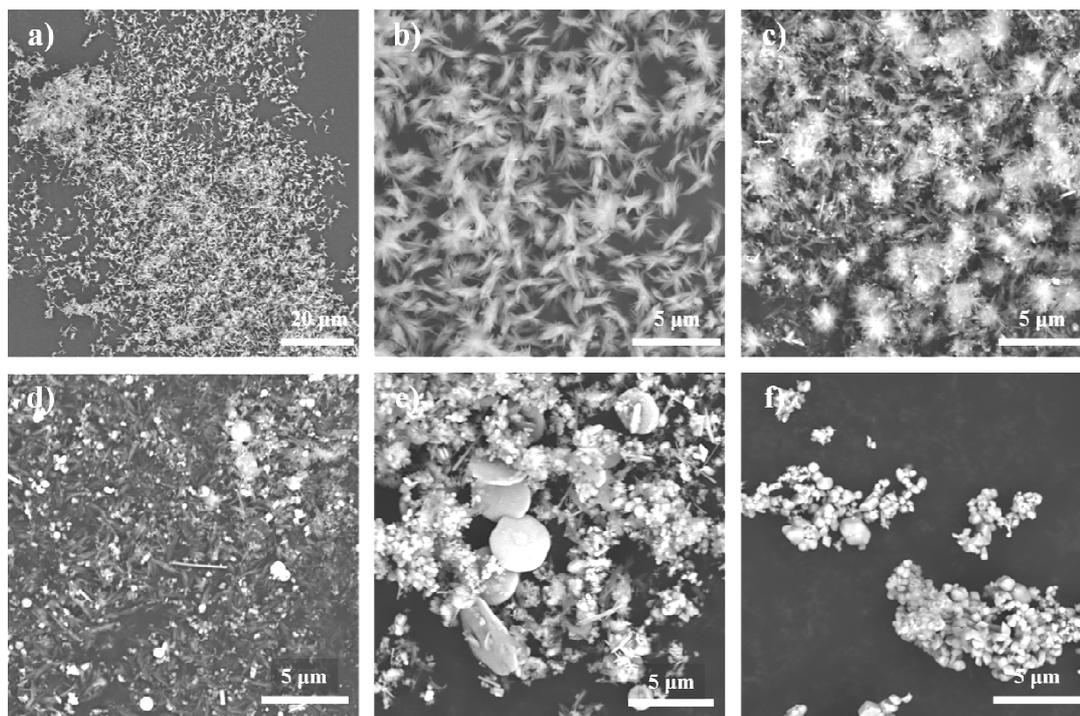


Рис. 7. Микрофотографии СЭМ образцов: (a, b) B1, (c) B2, (d) B3, (e) B4, (f) B5.

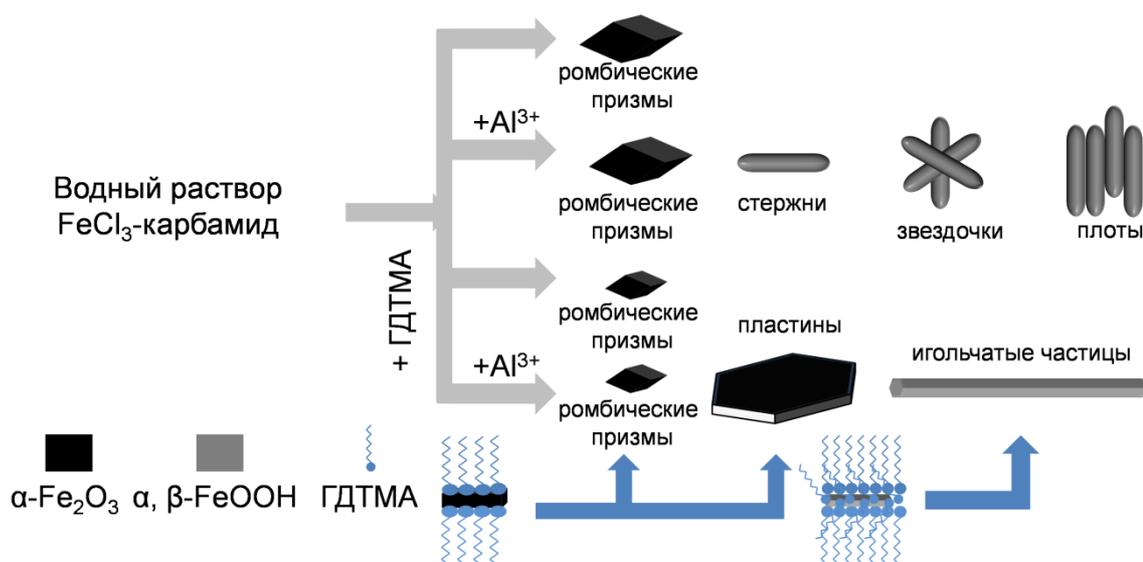


Рис. 8. Схема формирования частиц α-Fe₂O₃ и α-, β-FeOOH в гидротермальных условиях.

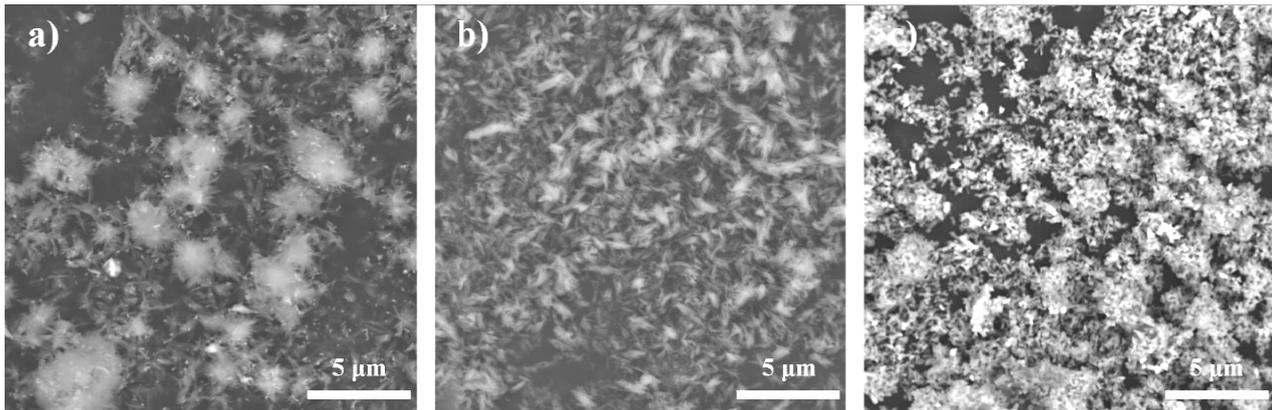


Рис. 9. Микрофотографии СЭМ обожженных образцов: (a) B2 (700°C), (b) A1 (1200°C), (c) A2 (1200°C).

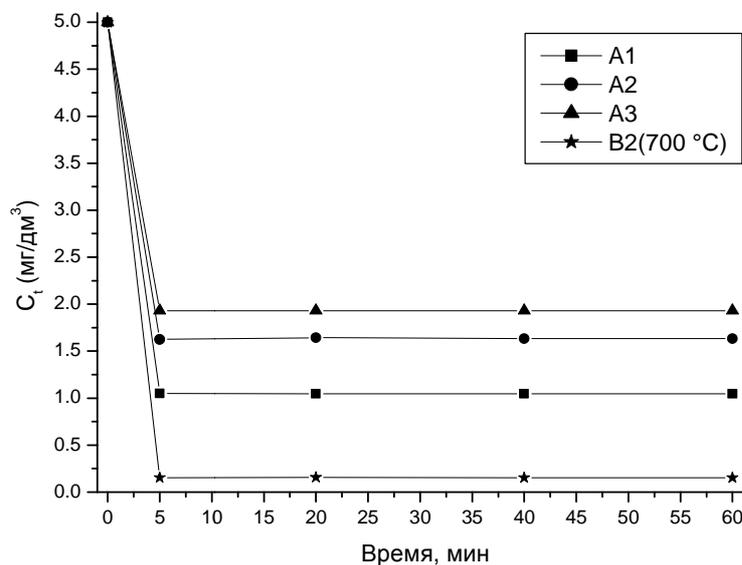


Рис. 10. Кинетика адсорбции Cr(VI) на образцах A1–A3 и B2 (700°C).

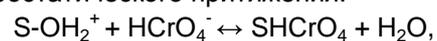
Таблица 3

Результаты электрофоретических измерений образцов в присутствии и отсутствии Cr (VI)

Адсорбент	Дзета потенциал, мВ	
	Дистиллированная вода	Водный раствор $K_2Cr_2O_7$ (10 мг/дм ³)
A1	36.5±0.6	16.8±0.3
A2	35.8±0.5	18.2±0.5
A3	37.9±1.4	15.4±0.8
B1 (700°C)	43.1±1.4	-0.3±0.6
B2 (700°C)	39.0±0.6	-3.9±1.6
B3 (700°C)	26.5±0.4	2.2±0.8

Таким образом, в процессе сорбции за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц образует устойчивая суспензия, и частицы сорбента равномерно распределяются в объеме раствора. В то же вре-

мя анионные формы, содержащие Cr (VI) ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$), сорбируются на положительно заряженной поверхности за счет электростатического притяжения:



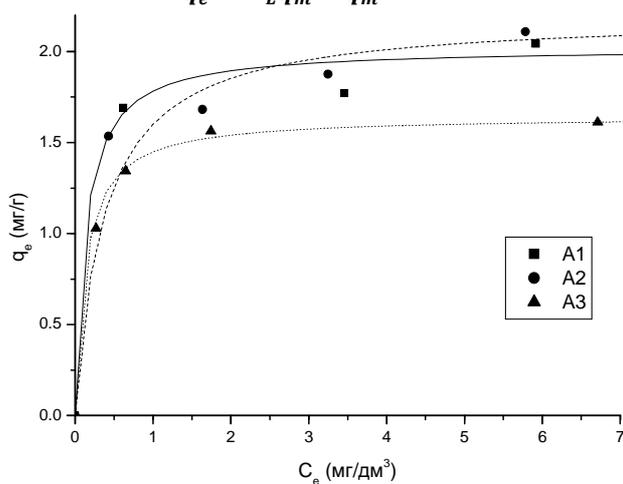
в результате чего и происходит снижение дзета-потенциала. Сочетание этих двух факторов, вероятно, и способствуют установлению равновесия в достаточно короткий промежуток времени.

На рис. 11 приведены изотермы сорбции синтезированных и обожженных при 700°C образцов.

Как можно заметить, в области низких равновесных концентраций (<1 мг/дм³) происходит быстрое увеличение сорбции Cr(VI) с увеличением равновесной концентрации. При дальнейшем повышении равновесной концентрации рост сорбции Cr(VI) замедляется, а при использовании в качестве сорбента образца А3 выходит на плато. Ход изотерм адсорбции образцов А1 и А2 имеет одинаковый характер, что является результатом близости образцов по составу и текстурным характеристикам. Тем не менее, изотермы сорбции обожженных при температуре 700°C образцов значительно расходятся. Кроме того, очевидно высокое сродство адсорбата к адсорбенту для обожженных образцов, так как при низких равновесных концентрациях происходит пересечение изотерм с осью ординат.

Полученные изотермы были проанализированы с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Линейная форма изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e,$$



где C_e и q_e – равновесные концентрации ионов в жидкой [мг/дм³] и твердой [мг/г] фазах соответственно, q_m – емкость монослоя (максимальная сорбционная емкость, соответствующая полному заполнению монослоя) [мг/г], K_L – коэффициент адсорбции, зависящий от энергии адсорбции и температуры [дм³/мг].

Линейная форма изотермы Фрейндлиха имеет вид:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

где K_F и n – константы Фрейндлиха. Значения q_m , K_L , K_F и n , а также корреляционные коэффициенты приведены в табл. 4.

Исходя из значений корреляционных коэффициентов, очевидно, что модель Ленгмюра лучше описывает все полученные изотермы, чем модель Фрейндлиха. Значения предельной адсорбции q_m для образцов А1–А3 хорошо коррелируют со значениями удельной поверхности, определенными методом низкотемпературной физической сорбции азота (см. табл. 2).

Так, значение сорбционной емкости q_m для образца А2 максимально и несколько больше, чем для А1. В отличие от образцов А1 и А2, основным компонентом образца А3 является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вследствие чего характер изотермы сорбции изменяется, а значение q_m заметно уменьшается.

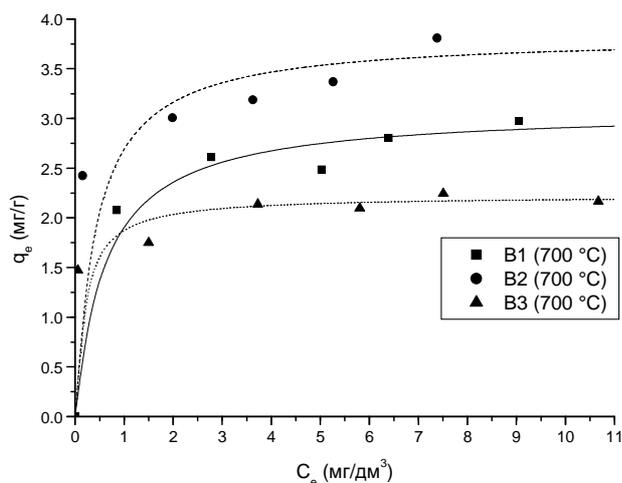


Рис. 11. Изотермы адсорбции Cr (VI) на образцах А1–А3 и В1 (700°C) – В3 (700°C).
Линии соответствуют модели Ленгмюра.

Таблица 4

Константы и корреляционные коэффициенты, рассчитанные для моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха

Адсорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	q_m (мг/г)	K_L (дм ³ /мг)	R^2	K_F (мг/г(дм ³ /мг) ^{1/n})	n	R^2
A1	2.087	4.792	0.989	1.7229	14.286	0.702
A2	2.198	4.550	0.993	1.6553	8.4746	0.933
A3	1.647	7.588	0.999	1.3337	7.4624	0.820
B1 (700°C)	3.086	1.620	0.988	2.1447	7.2464	0.873
B2 (700°C)	3.831	2.373	0.985	2.8864	9.6154	0.931
B3 (700°C)	2.222	5.422	0.997	1.8276	12.345	0.920

Для обожженных образцов значения q_m оказались выше, чем для необожженных, что связано со значительным увеличением удельной поверхности образцов. Тем не менее, несмотря на уменьшение удельной поверхности образцов при переходе от образца B1 (700°C), представленного фазой γ -Al₂O₃, к B2 (700°C), представляющего собой смесь γ -Al₂O₃ и α -Fe₂O₃, происходит увеличение сорбционной емкости, при этом для образца B3 (700°C), состоящего практически только из α -Fe₂O₃, значение q_m значительно ниже. Подобный эффект был зафиксирован ранее в работе [35] в отношении сорбции ионов H₂PO₄⁻ композицией Fe₂O₃/Al₂O₃. Авторами было показано, что в отличие от чистых образцов, композиции проявляют лучшую сорбционную способность, вероятно, вследствие структурных напряжений, возникающих в результате внедрения ионов Al³⁺ в Fe₂O₃.

Стоит отметить, что значение предельной адсорбции q_m , определенной с использованием уравнения Ленгмюра для полученного в данной работе бемита γ -AlOOH, превосходит значение адсорбции для γ -AlOOH, полученного золь-гель методом в работе [20] ($q_m = 0.28$ мг/г, $S_{БЭТ} = 224$ м²/г, общий объем пор – 0.1527 см³/г). Это связано с большим количеством микропор в золь-гель бемите, недоступных для хроматионов. Кроме того, γ -Al₂O₃, полученный в результате обжига образца A1, также проявляет повышенную сорбционную емкость, например, по сравнению с γ -Al₂O₃ производства Sigma-Aldrich ($q_m = 0.645$ мг/г, $S_{БЭТ} = 156$ м²/г) при нейтральных pH [36].

Выводы

Гидротермальным методом с использованием в качестве прекурсоров растворов AlCl₃ и FeCl₃ с различным соотношением [Al³⁺]:[Fe³⁺] в

присутствии карбамида получены композиционные порошки на основе оксидов и оксигидроксидов алюминия и железа. Показано, что присутствие ионов Al³⁺ в исходных смешанных растворах приводит к образованию промежуточных оксигидроксидных фаз – α - и β -FeOOH, имеющих анизотропную форму, в то время как при их отсутствии образуются только ограниченные ромбические частицы α -Fe₂O₃. В результате гидротермальной обработки растворов, содержащих ионы Al³⁺, образуется γ -AlOOH, представляющий собой агломераты пластин толщиной 30–50 нм, упакованных по плоскости (020). Добавка ГДТМА к исходным растворам практически не влияет на морфологию γ -AlOOH, однако приводит к увеличению содержания игольчатых частиц α - и β -FeOOH с высоким соотношением длина/диаметр и частиц α -Fe₂O₃ в форме пластин (в присутствии ионов Al³⁺). В результате гидротермальной обработки растворов с соотношением [Al³⁺]:[Fe³⁺] = 6:1 образуются порошки, в которых частицы β -FeOOH достаточно равномерно распределены среди γ -AlOOH, причем удельная поверхность у данного образца максимальна.

Сорбционные эксперименты показали, что изотермы сорбции Cr(VI) всех исследованных образцов хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Положительно заряженная поверхность частиц образцов в водном растворе способствует образованию устойчивой суспензии с равномерным распределением частиц в объеме и быстрому установлению сорбционного равновесия. Изменение значения сорбционной емкости хорошо согласуется с изменением удельной поверхности исследуемых необожженных образцов. Обожженные при 700°C продукты показали более высокую сорбционную емкость по сравнению с необожженными. Образец состава γ -Al₂O₃ – α -Fe₂O₃ имеет боль-

шее значение q_m по сравнению с чистыми γ - Al_2O_3 и α - Fe_2O_3 , независимо от изменения удельной поверхности, определенной методом физической сорбции азота.

Таким образом, гидротермальная обработка совместных растворов AlCl_3 и FeCl_3 в соотношении $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] > 1$ позволяет получить продукты с повышенной сорбционной емкостью при извлечении $\text{Cr}(\text{VI})$ из водных растворов по сравнению с продуктами, синтезированными из раствора AlCl_3 или совместных растворов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] \leq 1$.

Литература

1. Tang Z., Liang J., Li X., Li J., Guo H., Liu Y., Liu C. Synthesis of flower-like Boehmite (γ - AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 202. P. 305–314.
2. Rani G., Sahare P.D. Effect of phase transitions on thermoluminescence characteristics of nanocrystalline alumina // *Nucl. Instr. Meth.* 2013. Vol. 311. P. 71–77.
3. Xiang Ying Chen, Hyun Sue Huh, Soon W Lee Hydrothermal synthesis of boehmite (γ - AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies // *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. P. 1–5.
4. Chen X.Y., Huh H.S., Lee S.W. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ - AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies, *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. P. 1–5.
5. Sun P., Wang W., Liu Y., Sun Y., Ma J., Lu G. Hydrothermal synthesis of 3D urchin-like α - Fe_2O_3 nanostructure for gas sensor // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2012. Vol. 173. P. 52–57.
6. Sun P., You L., Wang D., Sun Y., Ma J., Lu G. Synthesis and gas sensing properties of bundle-like α - Fe_2O_3 nanorods // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2011. Vol. 156. P. 368–374.
7. Shi G., Zhang K., Zhou S., Zhang Q. Template-free synthesis and gas-sensing properties of hierarchical α - Fe_2O_3 hollow urchin-like spheres // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107. P. 228–230.
8. Zhang X., Chen Y., Liu H., Wei Y., Wei W. Controllable synthesis, formation mechanism and magnetic properties of hierarchical α - Fe_2O_3 with various morphologies // *J. Alloy. Compd.* 2013. Vol. 555. P. 74–81.
9. Zhang Q., Lu X., Chen L., Shi Y., Xu T., Liu M. Mesoporous flower-like α - Fe_2O_3 nanoarchitectures: Facile synthesis and their magnetic and photocatalytic properties // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 106. P. 447–451.
10. Ma X.H., Feng X.Y., Song C., Zou B.K., Ding C.X., Yu Y., Chen C.H. Facile synthesis of flower-like and yarn-like α - Fe_2O_3 spherical clusters as anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim Acta.* 2013. Vol. 93. P. 131–136.
11. Hsuen C.L., Huang Y.H., Chen C.Y. Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photo-oxidative degradation of reactive black 5 // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 129. P. 228–233.
12. Parka J.Y., Lee Y.J. Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer–Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2010. Vol. 323. P. 84–90.
13. Dong H., Xie M., Xu J., Li M., Peng L., Guo X., Ding W. Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer–Tropsch synthesis // *Commun.* 2011. Vol. 47. P. 4019–4021.
14. Alexiadis V.I., Verykios X.E. Influence of structural and preparation parameters of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 117. P. 528–535.
15. Chubar N.I., Kanibolotsky V.A., Strelko V.V., Gallios G.G., Samanidou V.F., Shaposhnikova T.O., Milgrandt V.G., Zhuravlev I.Z. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2005 Vol. 255. P. 55–63.
16. Mahapatra A., Mishra B.G., Hota G. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 5443–5451.
17. Tripathi D.K., Singh V.P., Prasad S.M., Chauhan D.K., Dubey N.K., Rai A.K. Silicon-mediated alleviation of $\text{Cr}(\text{VI})$ toxicity in wheat seedlings as evidenced by chlorophyll fluorescence, laser induced breakdown spectroscopy and anatomical changes // *Ecotox. Environ. Safe.* 2015. Vol. 113. P. 133–144.
18. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N. Sorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration // *J. Hazard. Mater.* 2010 Vol. 174. P. 616–622.
19. Lakherwal D. Adsorption of Heavy Metals: A Review // *Int. J. Environ. Res. Dev.* 2014 P. 41–48.
20. Granados-Correa F., Jimenez-Becerril J. Chromium (VI) adsorption on boehmite // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 1178–1184.

21. Lazaridis N.K., Bakoyannakis D.N., Deliyanni E.A. Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite // *Chemosphere*. 2005. Vol. 58. P. 65–73.
22. Жук Н.А., Ванчикова Е.В., Кондратенко Б.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. Сыктывкар, 2011. 203 с.
23. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed., VCH Publishers, Weinheim, 2003.
24. Blake R.L., Hessevick R.E., Zoltai T., Finger L.W. Refinement of the hematite structure // *Am. Mineral*. 1966. Vol. 51. P. 123–129.
25. Tsukada T., Segawa H., Yasumori A., Okada K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina // *Chem. Mater*. 1999. Vol. 9. P. 549–553.
26. Inoue M., Kimura M., Inui T. Alkoxyalumoxanes // *Chem. Mater*. 2000. Vol. 12. P. 55–61.
27. Kruk M., Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organicoorganic nanocomposite materials // *Chem. Mater*. 2001. Vol. 13. P. 3169–3183.
28. Baker B.R., Pearson R.M. Water Content of Pseudoboehmite: A New Model for its Structure // *J. Catal*. 1974. Vol. 33. P. 265–278.
29. Xu B., Wang J., Yu H., Gao H. Large-scale synthesis of hierarchical flowerlike boehmite architectures // *J. Environ. Sci*. 2011. Vol. 23. P. 49–52.
30. Pu Z., Cao M., Yang J., Huang K., Hu C. Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 799–804.
31. Nordin J., Persson P., Laiti E., Sjöberg S. Adsorption of o-phthalate at the water-boehmite (γ -AlOOH) interface: evidence for two coordination modes // *Langmuir*. 1997. Vol. 13 (15). P. 4085–4093.
32. Kyzas G.Z., Peleka E.N., Deliyanni E.A. Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 184–197.
33. Appel C., Rhue R.D., Kennelley E. Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility // *Geoderma*. 2003. Vol. 113. P. 77–93.
34. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach // *J. Colloid. Interf. Sci*. 2009. Vol. 337. P. 439–448.
35. Gulshan F., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. Preparation of alumina-iron oxide compounds by gel evaporation method and its simultaneous uptake properties for Ni^{2+} , NH_4^+ and H_2PO_4^- // *J. Hazard. Mater*. 2009. Vol. 169. P. 697–702.
36. Fritzen M.B., Souza A.J., Silva T.A.G., Souza L., Nome R.A., Fiedler H.D., Nome F. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface-water interface // *J. Colloid. Interf. Sci*. 2006. Vol. 296. P. 465–471.

ОКИСЛЕНИЕ 10-СУЛЬФАНИЛИЗОПИНОКАМФЕОЛА ДИОКСИДОМ ХЛОРА

Гребенкина О.Н., Лезина О.М., Судариков Д.В.

Лаборатория химии окислительных процессов

Лидирующим направлением в современном органическом синтезе является поиск новых физиологически активных веществ, в частности путем химической модификации природных соединений. В качестве стартовых исходных реагентов используют природные соединения различных классов, среди которых особый интерес представляют широко распространенные в природе терпеноиды. Известно [1], что терпены оказывают бактерицидное и антимикробное и противогрибковое действие, благодаря чему используются как антисептики, фунгициды и противовирусные средства. Введение в молекулу терпена атомов S и O позволяет расширить спектр биологической активности соединения, а также областей использования полученных терпеноидов. Продукты окисления тиолов широко используются в химической и фармацевтической промышленности. Так, тиолсульфинаты обладают антиоксидантной, противовирусной и фунгицидной активностями; сульфокислоты и их эфиры усиливают действие антибиотиков, а сульфенил- и сульфонилхлориды широко используются в органическом синтезе как полупродукты и находят применение в фармацевтической промышленности,

например, для получения сульфокамфокаина, полусинтетических пенициллинов и цефалоспоринов [2]. В работах [3, 4] исследована противогрибковая активность моно- и бициклических терпеновых тиолов и сульфидов, однако их практическое применение ограничивается ввиду высокой токсичности. Введение сульфогруппы в структуру соединения позволяет снизить токсичность и повысить растворимость в воде, что является важным при получении лекарственных средств.

В настоящей работе предлагается синтез S-, O-содержащих терпеноидов через окисление терпеновых тиолов. Среди окислителей определен интерес представляет диоксид хлора (ClO_2). Такие особенности строения молекулы ClO_2 , как наличие неспаренного электрона и двух реакционных центров (хлор и кислород), придают данному реагенту свойства, отличные от других окислителей. В работах [5–7] показано, что на состав продуктов реакции ClO_2 с алкан-, арил- и гетерилтиолами и дисульфидами основное влияние оказывает структура субстрата. В данной работе представлены результаты окисления 10-сульфанилизопинокамфеола **1**, полученного согласно работе [8].

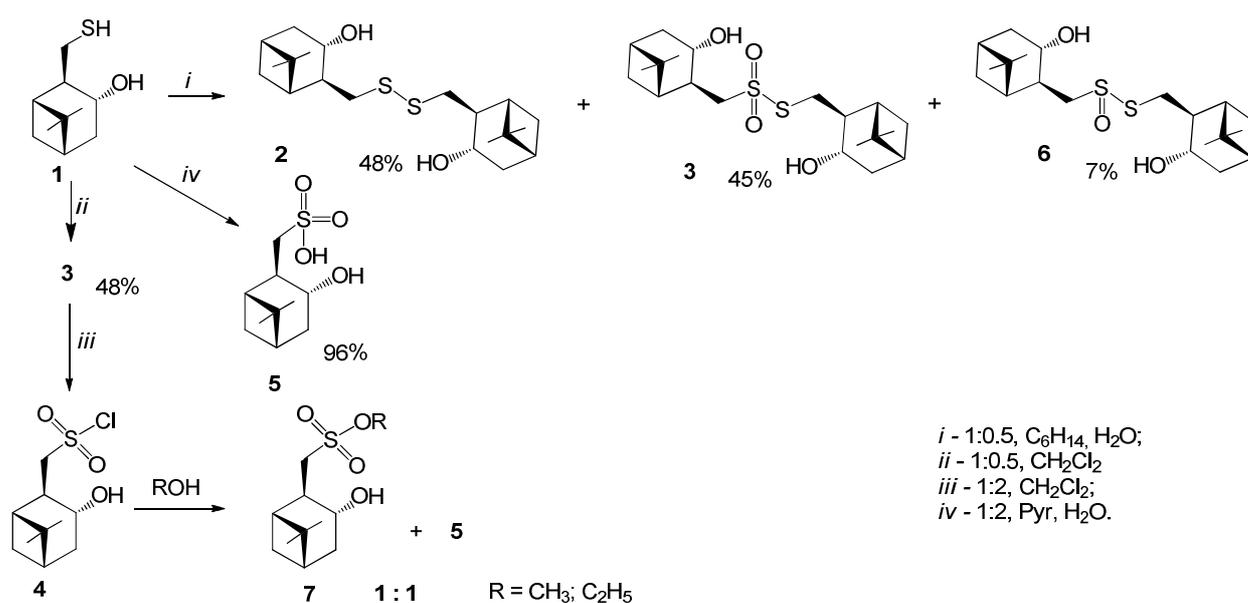


Схема 1.

При взаимодействии тиола **1** с диоксидом хлора были получены дисульфид **2**, тиолсульфонат **3**, сульфохлорид **4** и сульфокислота **5** (схема 1). Было исследовано влияние природы растворителя и мольного соотношения реагирующих веществ на состав продуктов реакции. Окисление проводили в гексане, дихлорметане и пиридине. Установлено, что при окислении тиола **1** ClO_2 в соотношении 1:0,5 в водном и безводном гексане образуется смесь дисульфида **2** и тиолсульфоната **3** (соотношение продуктов составляет приблизительно 1:1) при полной конверсии тиола **1** (время реакции 0,5 ч). При окислении в безводном дихлорметане (соотношение тиол:окислитель 1:0,5) образуется тиолсульфонат **3** с выходом 39–48%. Выявлено, что увеличение мольного соотношения тиол : ClO_2 до 1:2 в дихлорметане ведет к образованию сульфохлорида **4**. Окислением исходного тиола водным раствором диоксида хлора в среде пиридина получена кислота **5** с выходом 96% (время реакции – 2 ч).

В работе проведен подбор эффективных окислительных систем для получения диизопинокамфеолтиолсульфината. Тиолсульфинаты являются перспективными предшественниками лекарственных препаратов с антиневротической, антиастматической и антиаллергенной активностью. Тиолсульфинат **6** получали окисле-

нием диизопинокамфеолдисульфида **2** (схема 2).

В качестве окислителей наряду с ClO_2 использовались *m*-CPBA, ТВНР, СНР и H_2O_2 . Окисление проводилось при соотношении тиол : окислитель = 1:1, растворитель – хлороформ, время реакции – 0,5 ч. Как видно из результатов, представленных в табл., выход тиолсульфината **6** при окислении дисульфида ClO_2 не превышает 10%, так как в условиях реакции они сразу окисляются до тиолсульфоната. Это вызвано, вероятно, и высокой реакционной способностью, и небольшим размером молекулы ClO_2 , что облегчает ее подход к атому S. О высокой реакционной способности ClO_2 , по сравнению с гидропероксидами, свидетельствуют значения конверсии дисульфида. Так, максимальная конверсия дисульфида при окислении без катализатора наблюдается в реакции с ТВНР и составляет лишь 18%, в то время как при окислении ClO_2 конверсия – 100%. Для уменьшения скорости окисления тиолсульфината температуру реакции снижали до 0°C , при этом увеличения относительного содержания тиолсульфината не наблюдалось, а конверсия дисульфида понизилась со 100 до 20%. Использование каталитической системы Больма с ClO_2 для увеличения селективности в отношении тиолсульфината также не привело к нужным результатам.

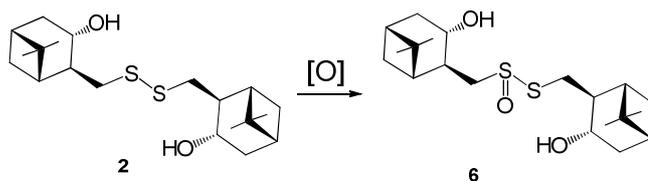


Схема 2.

Результаты окисления тиола **1**

Окислитель	Конверсия (2)	t, °C	Выход, %	de, %
ClO_2	100	20	7	5
ClO_2	20	0	8	5
$\text{ClO}_2/\text{VO}(\text{acac})_2/\text{L}$	100	0	–	–
<i>m</i> -CPBA	100	0	94	5
ТВНР	18	20	9	0
ТВНР/ $\text{VO}(\text{acac})_2$	55	20	51	9
СНР	12	20	6	0
СНР/ $\text{VO}(\text{acac})_2$	35	20	30	12
H_2O_2	0	20	–	–
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{VO}(\text{acac})_2/\text{L}$	26	20	23	28

Наибольший выход тиолсульфината **6** наблюдается при окислении *m*-CPBA (выход составляет 94%). Однако значение диастереомерной чистоты не превышает 5%. Максимальное *de* получено при окислении H₂O₂ с каталитической системой Больша (28%) при невысокой конверсии дисульфида (26%).

Структуры впервые синтезированных соединений **2–7** идентифицированы методами ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и подтверждены данными элементного анализа.

Таким образом, при окислении тиолов ClO₂ получены новые серосодержащие терпеноиды: дисульфиды, тиолсульфонаты, сульфохлориды, сульфокислоты и их эфиры – перспективные биологически активные соединения. Показано влияние природы растворителя на направление реакций: окисление в водном пиридине приводит к количественному образованию сульфокислоты, в дихлорметане – к соответствующим сульфохлоридам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Республики Коми (проект № 13-03-98807_р_север).

Литература

1. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
2. Патент РФ № 2119332 опубл. 27.09.98.
3. Вакуленко И.А., Старцева В.А., Никитина Л.Е. и др. Биологическая активность сульфидов терпенового ряда // Тез. докл. IV Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар, 2006. С. 235.
4. Старцева В.А., Никитина Л.Е., Сиразиева Е.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Вып. 17. С. 539.
5. Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В. // Журнал органической химии. 2011. Вып. 47 (8). С. 1230.
6. Лезина О.М., Рубцова С.А., Полукеев В.А., Кучин А.В. // Журнал органической химии. 2012. Вып. 48 (9). С.1223.
7. Лезина О.М., Рубцова С.А., Белых Д.В., Слепухин П.А., Кучин А.В. // Журнал органической химии. 2013. Вып. 49 (1). С. 117.
8. Банина О.А., Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Фролова Л.Л., Кучин А.В. Синтез хиральных гидрокситиолов на основе кислородсодержащих производных α- и β-пинена // Химия природных соединений. 2015. № 2. С. 231–234.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ Sc, In, Ga-ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Краснов А.Г.

Лаборатория керамического материаловедения

Применение твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в которых в качестве электролита используются керамические материалы, считается следующим шагом в производстве электрической энергии. Однако необходимая высокая рабочая температура топливных элементов, использующих в качестве электролита кислород-ионные проводники, ограничивает их широкое распространение и снижает срок службы ТОТЭ в результате деградации материалов ячейки. Использование материала электролита, обладающего протонной проводимостью при температурах до 600°C, позволит снизить расходы в ходе эксплуатации и откроет для ТОТЭ новые области применения [1].

Согласно литературным данным, соединения со структурой типа пирохлора обладают протонной проводимостью при температурах до ~500°C [2,3]. Титанат висмута со структурой пирохлора благодаря возможной высокой степени дефектности по подрешетке висмута и кислорода O' [4] является перспективным соединением, обладающим ионной проводимостью. Термическая нестабильность ограничивает его широкое применение и получение с помощью традиционных реакций твердофазного синтеза [5]. Допирование пирохлора титаната висмута позволяет повысить его термостабильность, а также влияет на кристаллическое строение и как следствие свойства получаемых соединений [6,7].

Цель работы – изучение распределения атомов Sc, In, Ga по катионным позициям структуры пирохлора и выявление наличия протонного транспорта в образцах $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ (M – Sc, In, Ga).

Синтезированные твердофазным способом однофазные образцы со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ (где $0.2 \leq x \leq 0.6$ для M – Sc, In; $0.2 \leq x \leq 0.4$ для M – Ga) прессовали в виде таблеток толщиной 1–2 мм, диаметром 12–13 мм и обжигали для получения плотной керамики. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой методом вжигания. Электрические свойства

изучены двухзондовым методом, используя мост переменного тока RLC МТ-4090. Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь (D) сняты в интервале 200–750°C при частотах налагаемого поля $\omega = 1\text{--}200$ кГц. Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Показания прибора оставались неизменными при термостатировании в течение 10 мин. Изучение проводимости выполнено в атмосфере влажного и сухого воздуха. На основании результатов измерения электрических характеристик построены температурные зависимости удельной проводимости в координатах $\lg\sigma\text{--}f(10^3/T)$. По данным порошковой дифракции рентгеновских лучей для различных вариантов распределения атомов допанта (Sc, In) выполнен полнопрофильный анализ рентгенограмм с использованием пакета программ *FullProf* [8]. Проведено определение пикнометрической плотности образцов и сравнение ее с рентгенографической плотностью, рассчитанной для различных вариантов распределения атомов Sc, In по позициям висмута (А) и титана (В) структуры пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Полнопрофильный анализ рентгенограммы соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ осуществлен для трех вариантов распределения атомов допанта: (1) – все атомы скандия находятся в А-позициях; (2) – атомы скандия распределяются в равных долях в А- и В-позициях; (3) – все атомы скандия в А-позициях, с учетом смещения атомов висмута и скандия из позиций 16с в позиции 96h, как было показано ранее в работе [9]. Лучшие результаты обработки получены для третьего варианта распределения (табл. 1). Данный вариант предполагает отсутствие вакансий в катионной А-подрешетке и, следовательно, отсутствие вакансий в кислородной подрешетке O'. Аналогичные результаты обработки были получены для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таблица 1

Результаты полнопрофильного анализа $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Фrac.
1	(1) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	0.80	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.00	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.457	1.98	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	1
$a = 10.3274 \text{\AA}; R_p = 6.07 \%; R_{\text{wp}} = 8.11 \%; \chi^2 = 4.42$							
2	(2) $\text{Bi}_{1.45}\text{Sc}_{0.18}\square_{0.37}\text{Ti}_{1.82}\text{Sc}_{0.18}\text{O}_{6.36}$						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	0.50	0.725/0.09
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	0.92	0.91/0.09
	O	48f	1/8	1/8	0.426	2.25	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	0,36
$a = 10.3274 \text{\AA}; R_p = 5.98 \%; R_{\text{wp}} = 7.96 \%; \chi^2 = 4.25$							
3	(3) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	96h	0	0.026	-0.026	0.01	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	0.77	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.444	0.01	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	1
$a = 10.3276 \text{\AA}; R_p = 5.56 \%; R_{\text{wp}} = 7.39 \%; \chi^2 = 3.67$							

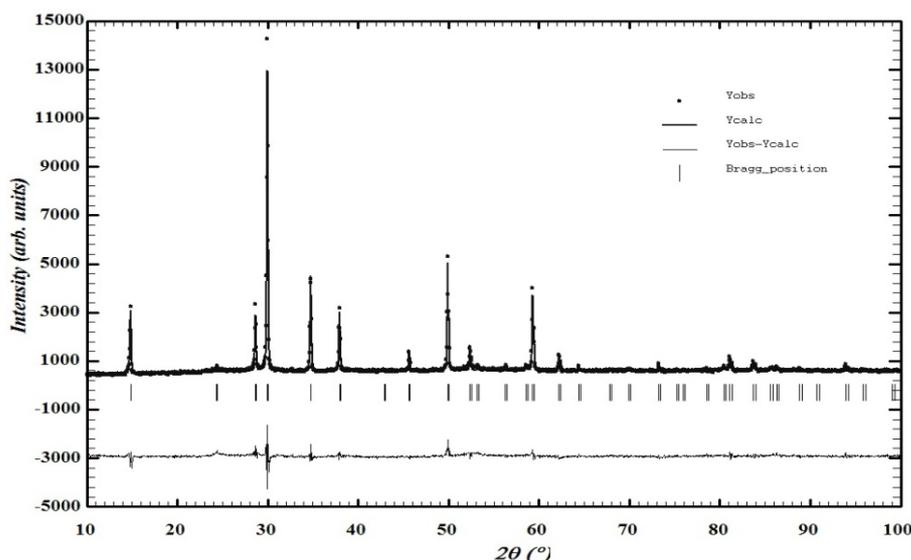
Примечание: \square – катионная вакансия в А-подрешетке.

Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для варианта 3 распределения, обработанная по методу Ритвельда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

Для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$, в котором имеется превышение количества индия над числом вакантных позиций в А-подрешетке, рассмотрены четыре варианта распределения

индия по катионным позициям: (1) – все А-позиции заняты атомами Bi и In, 16.7% атомов In распределяются в В-позициях; (2) – атомы In распределяются в равных долях в А- и В-по-

зициях; (3) – 16.7% атомов In в В-позициях, все А-позиции заняты, атомы Bi и In смещены со своих высокосимметричных позиций 16с в позиции 96h; (4) – атомы In распределяются в равных долях в А- и В-позициях, атомы в А-позициях смещены со своих позиций 16с в 96h. По результатам обработки лучшие факторы соответствия получены для третьего варианта распределения атомов индия. Аналогичные результаты были получены для $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$.

Пикнометрические плотности соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ (M – Sc; In, Ga) были сопоставлены со значениями теоретической рентгенографической плотности, рассчитанной для различных вариантов распределения атомов допанта (Sc; In, Ga) по катионным позициям пироклора (рис. 2).

Значения пикнометрической плотности образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ в концен-

трационном диапазоне количества допанта до $x = 0.4$ совпадают со значениями рентгенографических плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов скандия (индия) в А-позиции структуры пироклора. При $x > 0.4$ возможно распределение части атомов Sc (In) в В-позиции. В случае соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Ga}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ при $x = 0.2$ атомы галлия преимущественно распределяются в А-позиции, при $x = 0.4$ возможно распределение части атомов галлия в В-позиции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными полнопрофильной обработки рентгенограмм.

На основе данных измерения электрических характеристик (C_p , D) построены температурные зависимости удельной проводимости в координатах $\lg\sigma - f(10^3/T)$ (рис. 3).

Таблица 2

Результаты полнопрофильного анализа $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Frac.
1	(1) $\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{6.95}$						
	Bi/In	16c	0	0	0	0.27	0.76/0.24
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.10	0.95/0.05
	O	48f	1/8	1/8	0.443	1.00	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	0.95
$a = 10.3263 \text{\AA}; R_p = 5.24\%; R_{wp} = 6.97\%; \chi^2 = 2.63$							
2	(2) $\text{Bi}_{1.39}\text{In}_{0.26}\square_{0.35}\text{Ti}_{1.74}\text{In}_{0.26}\text{O}_{6.35}$						
	Bi/In	16c	0	0	0	0.01	0,695/0,13
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	4.96	0,87/0,13
	O	48f	1/8	1/8	0.406	3.02	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	0.35
$a = 10.3263 \text{\AA}; R_p = 5.36\%; R_{wp} = 7.14\%; \chi^2 = 2.76$							
3	(3) $\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{6.95}$						
	Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.76/0.24
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	1.54	0.95/0.05
	O	48f	1/8	1/8	0.438	1.00	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1.00	0.95
$a = 10.3263 \text{\AA}; R_p = 5.00\%; R_{wp} = 6.61\%; \chi^2 = 2.36$							
4	(4) $\text{Bi}_{1.39}\text{In}_{0.26}\square_{0.35}\text{Ti}_{1.74}\text{In}_{0.26}\text{O}_{6.35}$						
	Bi/In	96h	0	0.015	-0.015	0.01	0,695/0,13
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	6.00	0,87/0,13
	O	48f	1/8	1/8	0.407	3.74	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	1	0.35
$a = 10.3263 \text{\AA}; R_p = 5.27\%; R_{wp} = 7.00\%; \chi^2 = 2.65$							

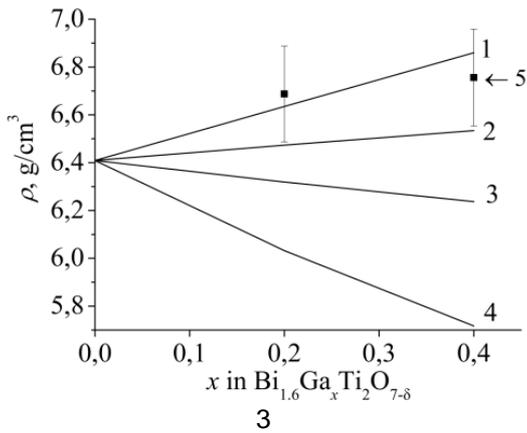
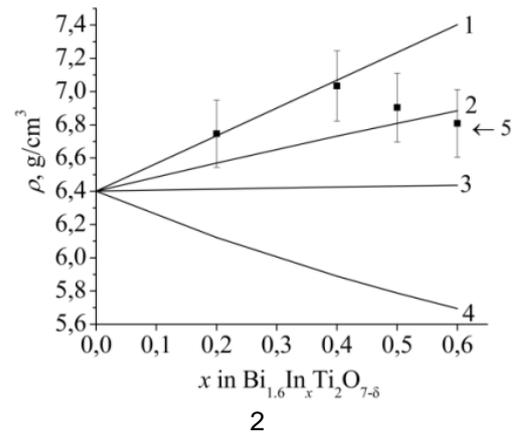
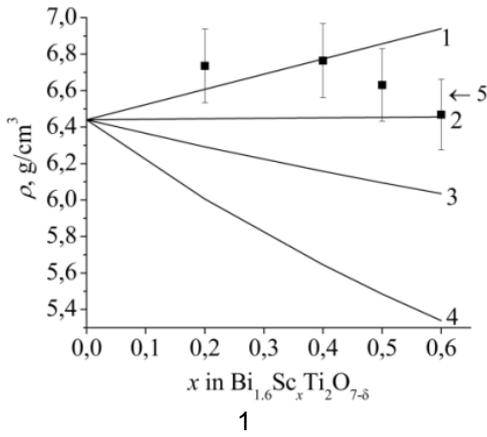


Рис. 2. Концентрационная зависимость пикнометрической и рентгенографической плотности для различных вариантов распределения атомов допанта (Sc, In, Ga): (1) – все атомы распределены в А-позиции; (2) – 75% атомов в А-позициях, 25% – в В-позициях; (3) – 50% атомов – в А-позициях, 50% в В-позициях; (4) – 100% атомов допанта в В-позициях; (5) – $\rho_{\text{пикн.}}$.

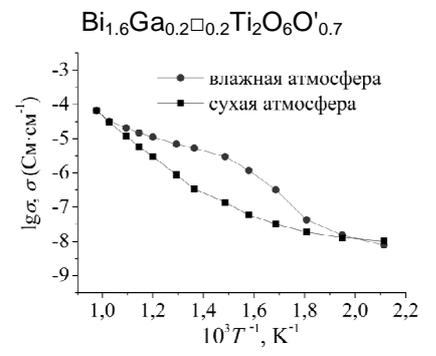
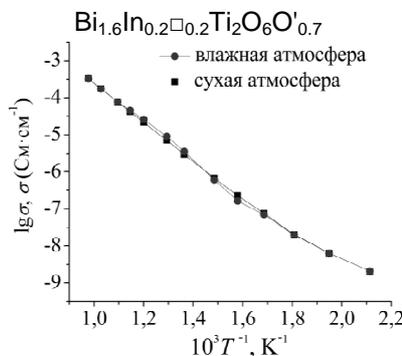
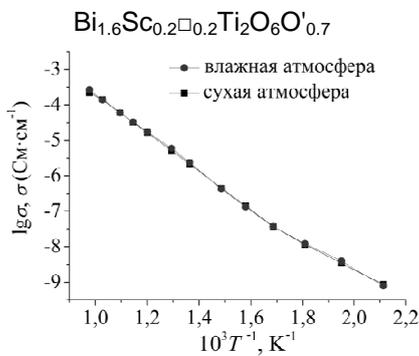
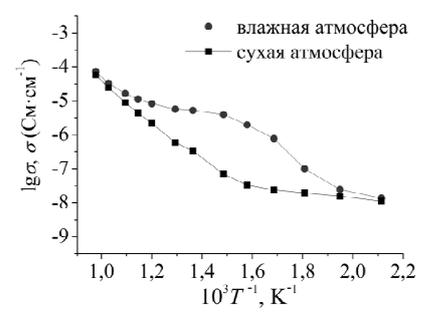
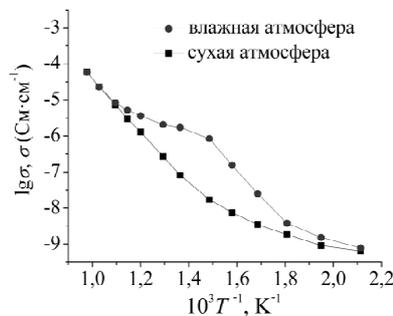
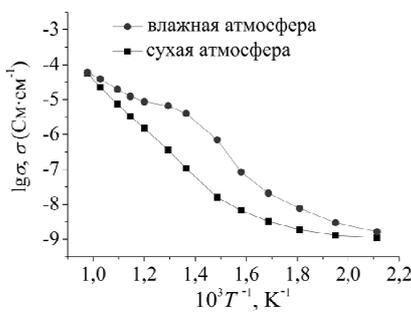


Рис. 3. Температурные зависимости удельной проводимости образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M –Sc, In, Ga) при частоте 1 кГц.

Для образцов с большой дефектностью в позициях висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ $M - \text{Sc, In, Ga}$ и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O' , наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640°C (протонный транспорт). Для соединений с полностью занятыми позициями висмута ($\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$) температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной атмосфере и при охлаждении на воздухе совпадают. В то же время галлийсодержащий образец $\text{Bi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ обладает протонной проводимостью, что говорит о наличии дефектов в А-подрешетке и кислородной подрешетке O' , следовательно, часть атомов галлия распределена по В-позициям, что согласуется с результатами изучения распределения атомов галлия по позициям пирохлора (рис. 2).

Выводы

На основе структурного анализа рентгенограмм и сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотности соединений предложен вариант распределения атомов Sc, In, Ga по кристаллографическим позициям структуры пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Для образцов с большой дефектностью в позициях висмута (например, $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$) и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O' наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640°C (протонный транспорт). Для соединений с полностью занятыми позициями висмута ($\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$, $M - \text{Sc, In}$) температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной и сухой атмосфере совпадают, следовательно, протонный перенос отсутствует.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Пийр Ирине Вадимовне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-09173; 14-03-31175 мол_а) и программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере У.М.Н.И.К. (договор № 6275 ГУ2/2015 от 30.06.2015).

Литература

1. Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C with Chemically Proton-Conducting Electrolytes Stable // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. № 2. P. 195–208.
2. Eurenus K.E.J., Ahlberg E., Knee C.S. Proton conductivity in $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Sm, Yb}$) pyrochlores as a function of the lanthanide size // *Solid State Ionics.* 2010. Vol. 181. № 27–28. P. 1258–1263.
3. Eurenus K.E.J., Ahlberg E., Ahmed I., Eriksson S.G., Knee C.S. Investigation of proton conductivity in $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlores // *Solid State Ionics.* 2010. Vol. 181. № 3–4. P. 148–153.
4. Radosavljevic I., Evans J.S.O., Sleight A.W. Synthesis and structure of pyrochlore-type bismuth titanate // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 136. P. 63–66.
5. Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: It Is Not What You Have Read // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. № 22. P. 4965–4974.
6. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Korolev D.A., Chezhina N.V., Semenov V.G., Panchuk V.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties // *Journal of Solid State Chemistry.* 2013. Vol. 204. P. 245–250.
7. Kunej S., Suvorov D. Dielectric Properties of the $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$ ($0.03 > x > 2$) Pyrochlore Solid Solution // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 959–961.
8. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf // *Physica B.* 1993. Vol. 192. № 1–2. P. 55–69.
9. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *J. Solid State Chem.* 2004. № 177. P. 139–145.

Экспедиции

Для проведения полевых экспедиционных работ по плановым темам: «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» и «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» был организован экспедиционный отряд в составе:

Рябков Ю.И. – начальник отряда,
Кучин А.В. – научный консультант,
Алексеев И.Н. – научный сотрудник,
Патов С.А. – научный сотрудник,
Кривошапкин П.В. – научный сотрудник,
Юдин Ю.Н. – водитель.

Программа экспедиционных работ утверждена Ученым советом Института химии, протокол № 8 от 30.07.2015 г.

Установлены сроки экспедиционных работ с 15 июля по 20 ноября 2015 г. Сроки проведения полевых работ – с 01 по 11 августа 2015 г.

Место полевых работ – Ухтинский район: бассейн р. Вымь, Вежаю-Ворыквинская бокситоносная площадь, Усть-Вымский район, пос. Серегово.

Программа полевых работ:

1. Сбор образцов природного сырья: растительного – образцы хвойных растений, с различным содержанием низкомолекулярных экстрактивных веществ.
2. Сбор минерального и техногенного сырья – рутилсодержащие породы, цеолитсодержащие породы, галит и его рассолы из скважин пос. Серегово, сопутствующие глинистые материалы – компоненты для композиционных материалов.

Собранные и доставленные в Институт химии образцы материалов будут использованы для исследований с целью выделения биологически активных компонентов и разработки новых керамических и композиционных материалов.



Конференции

В 2015 г. Институт химии провел три научные конференции: V Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов», XI Международную конференцию daRostim 2015 «Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве», IX Всероссийскую научную конференцию с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ».

V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»

25–28 мая 2015 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) состоялась V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов». Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-33-10113).

Работа конференции проходила по четырем секциям:

1. Строение и свойства новых керамических и композиционных материалов.
2. Физико-химические основы технологии наноразмерных и наноструктурированных материалов.
3. Структура, свойства и химическая модификация природных соединений.

4. Технология и биотехнология растительных веществ, в том числе и для биомедицинского применения.

С устными и стендовыми докладами выступили молодые ученые и специалисты, работающие в учебных заведениях, научно-исследовательских организациях; студенты, аспиранты, а также их научные руководители (в возрасте до 35 лет включительно). 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.

Участники конференции отметили высокий уровень ее организации и выразили благодарность организаторам конференции.



Участники конференции «Химия и технология новых веществ и материалов».

XI Международная конференция DaRostim 2015
«Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений
в сельском хозяйстве»

17–19 июня 2015 г., в г. Сыктывкар прошла XI Международная конференция **DaRostim 2015 «Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве»**, организованная Институтом химии Коми НЦ УрО РАН (проект РФФИ № 15-03-20375) и Частным институтом прикладной биотехнологии daRostim (Германия).

Современное сельскохозяйственное производство ориентировано на использование наукоёмких биотехнологических продуктов, к которым относятся регуляторы роста и биологические средства защиты растений, микробиологические и гуминовые препараты. Эти препараты и технологии их применения играют существенную роль в экологическом земледелии, к которому все больше и больше обращаются производители сельхозпродукции.

Все эти вопросы поднимаются на проводимых ежегодно по инициативе частного института прикладной биотехнологии daRostim (Германия) конференциях.

Научная программа XI Международной конференции daRostim 2015 включала доклады по направлениям:

1. Фитогормоны, гуминовые, микробиологические и др. препараты и их комбинации для традиционного растениеводства и органического земледелия.

2. Биологически активные соединения для животноводства.

3. Сельскохозяйственные и пищевые биотехнологии (химическая и биотехнологическая переработка сельскохозяйственных отходов).

4. Круглый стол для руководителей сельхозпредприятий и фермеров «Экологическое сельское хозяйство – задачи и проблемы».

Участие в работе конференции приняли порядка 200 ученых и специалистов, среди которых 4 члена-корреспондента Российской и Украинской академии наук, Национальной академии аграрных наук Украины; 16 докторов наук, 24 кандидата наук, научные сотрудники, аспиранты, студенты, руководители сельскохозяйственных предприятий и организаций, министерства сельского хозяйства РФ и Республики Коми.

С приветствием к участникам конференции выступили: председатель организационного комитета конференции – чл.-корр. РАН Кучин А.В., сопредседатель – профессор Вольфганг Новик, президент Биотехнологического кластера Кировской области – Туруло В.Н.

На конференции обсуждены методики и технологии решения актуальных проблем в сельском хозяйстве посредством применения биологически активных соединений природного и синтетического происхождения, отличающихся механизмом воздействия на растения и почву. Обсуждены задачи получения экологически безопасной продукции животноводства и птицеводства, непосредственно связанные с качеством питания человека; вопросы охраны и защиты окружающей среды, перспективы органического земледелия.

Представленные доклады отличались существенной новизной, высоким уровнем и отражали достижения в области фундаментальных и прикладных исследований по разработке, исследованиям и применению биологически активных препаратов в сельском хозяйстве.

Участники конференции познакомились с опытно-промышленной линией по переработке растительного сырья и получения биопрепаратов для сельского хозяйства, работой малого предприятия ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН».

В рамках конференции проведен круглый стол «Экологическое сельское хозяйство – задачи и проблемы» на базе ООО «Пригородный», в котором участвовали руководители сельскохозяйственных предприятий и фермеры Сысольского, Койгородского, Сыктывдинского, Корткеросского, Усть-Куломского, Усть-Вымского, Прилузского, Усть-Цилемского районов Республики Коми. Перед участниками круглого стола выступили директор ООО «Пригородный» Низовцев Геннадий Федорович, главный агроном Григорай Евгений Евгеньевич, зам. гл. агронома по защищенному грунту и начальник участка ООО «Пригородный», а также начальник отдела защиты растений филиала ФГБУ «Россельхозцентр» по Республике Коми, начальник отдела регулирования технологиче-

ских процессов в растениеводстве Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Коми Ортыкова Татьяна Васильевна. Участники конференции познакомились с новым тепличным комплексом ООО «Пригородный», с современными технологиями, основанными на системах капельного полива. Были представлены энтомофаги для биологической защиты растений и биопрепараты, которые используются на 75% всех посевных площадей овощей.

Конференция проходила при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-20375_Г); ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН»; ООО «Пригородный».



Участники XI Международной конференции DaRostim 2015.

IX Всероссийская научная конференция с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ»

28–30 сентября 2015 г. в г. Москва прошла IX Всероссийская научная конференция с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ».

Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Институтом биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Конференция проходила при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-20575, научный руководитель – чл.-корр. РАН Кучин А.В.). Конференция по указанной тематике является регулярной и проводится раз в два года. На ней рассматриваются актуальные направления химии природных соединений фундаментального и прикладного характера. В ее рамках регулярно проводится школа молодых учёных.

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

1. Изучение состава низкомолекулярных компонентов растительного сырья.
2. Синтез аналогов и производных природных соединений.
3. Структура, биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ.
4. Лесохимия – технология веществ и материалов.

Сборник материалов IX Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» состоит из 198 тезисов. Список авторов докладов включает 553 чел. из России, Беларуси, Казахстана, Украины, Узбекистана, Монголии, Финляндии, Мексики.

Очное участие в работе конференции приняли более 200 ученых, среди которых один академик, два члена-корреспондента, 16 докторов наук, 32 кандидата наук, а также научные сотрудники, аспиранты и студенты.

С приветствием к участникам конференции выступили: чл.-корр. РАН Варфоломеев С.Д., вице-президент Президиума РАН академик Алдошин С.М., директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, д.х.н., профессор Курочкин И.Н., директор Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, академик Берлин А.А., директор Института химии Коми НЦ УрО РАН, чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Во время работы конференции было представлено и обсуждено 12 пленарных докладов и лекций, 30 устных и 47 стендовых докладов.

По результатам работы конференции и школы молодых ученых среди молодых участников были выбраны три лучших устных и стендовых доклада.

События

В декабре 2015 г. Институт химии Коми НЦ УрО РАН торжественно отметил 20-летие со дня своего создания. Датой его образования принято считать 19 декабря 1995 г. В этот день было принято Постановление Президиума РАН № 258 об образовании Отдела химии на базе Коми филиала Академии наук СССР. Тогда в 90-х гг. наш Институт не был еще Институтом, это был небольшой отдел, работал неплохо и решал в основном прикладные задачи, связанные с целлюлозно-бумажной промышленностью.

В данный момент структура Института включает шесть лабораторий: органического синтеза и химии природных соединений, химии окислительных процессов, химии растительных полимеров, керамического материаловедения, ультрадисперсных систем и лаборатория физико-химических методов исследования.

В Институте функционируют две научные школы: «Научные основы химии и технологии

растительного сырья», под руководством чл.-корр. РАН Кучина А.В. и «Научные основы переработки минерального сырья Республики Коми» под руководством д.х.н. Рябова Ю.И.

В созданных на базе Института предприятиях ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН», ООО «Вэрва» и ООО «Композит-С» проводятся опытно-конструкторские работы и разработки технологий получения продуктов и материалов на основе научных исследований Института химии.

Институт имеет более 100 патентов РФ.

С юбилеем Института поздравили: ректоры Сыктывкарского государственного университета, лесного института, представители Министерства развития промышленности и транспорта Республики Коми, Министерства экономического развития, директора институтов Коми научного центра.



Участники торжественного заседания, посвященного юбилею Института.

Юбиляры

Ирина Вадимовна Пийр



21 апреля 2015 г. отметила юбилей кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения **Ирина Вадимовна Пийр**.

Ирина Вадимовна окончила Сыктывкарский государственный университет по специальности «химия». С 1979 по 1982 гг. – училась в аспирантуре Ленинградского государственного университета. В 1983 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности «Неорганическая химия», а в 1995 г. ей присвоено ученое звание доцент.

С 1982 по 2010 г. Ирина Вадимовна работала преподавателем на кафедре неорганической и аналитической химии Сыктывкарского государственного уни-

верситета в должностях ассистента, старшего преподавателя, доцента. Ею разработаны и читались курсы дисциплин по «Неорганической химии», «Кристаллохимии», спецкурс «Рентгенография», проводились лабораторные занятия. Под ее руководством выполнены более 30 дипломных и 80 курсовых работ.

С 1998 по 2010 г. была деканом химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета, председателем Ученого совета химико-биологического факультета СыктГУ.

С 2010 г. Ирина Вадимовна работает в должности ведущего научного сотрудника лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Научная деятельность Пийр И.В. ориентирована на создание новых керамических и композиционных материалов, на разработку физико-химических основ получения функциональных материалов, она является руководителем и соисполнителем ряда проектов РФФИ и ФЦНТП, входит в состав Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Ирина Вадимовна – автор более 130 научных работ. Под ее руководством защищены две кандидатские диссертации. В настоящее время является руководителем двух аспирантов.

В период с 2011–2013 гг. Пийр И.В. прошла подготовку в докторантуре Института химии, подготовила и представила к защите диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук.

Ирина Вадимовна отмечена грамотами Главы Республики Коми, Министерства образования и науки РФ.

Лариса Леонидовна Фролова



14 мая 2015 г. отметила юбилей кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений **Лариса Леонидовна Фролова**.

Лариса Леонидовна закончила Сыктывкарский государственный университет по специальности «химия». После его окончания поступила на работу в Отдел химии Коми филиала АН СССР на должность старшего лаборанта. В 1981–1986 гг. прошла обучение с отрывом от производства в целевой аспирантуре Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева АН СССР в Москве. Успешно освоила технику эксперимента процесса гидрокрекинга тяжелой нефти, получила новые данные по углублению ее переработки. После окончания аспирантуры продолжила работу в Отделе химии Коми филиала АН СССР, занимаясь изучением сверхпарафинистой нефти Харьягинского месторождения с целью создания физико-химических основ переработки и транспорта высоковязких нефтей в условиях низких температур. В 1988 г. – переведена на должность младшего научного сотрудника Отдела химии Коми филиала АН СССР. В 1992 г. назначена на должность научного сотрудника лаборатории лесохимии Института химии Коми НЦ УрО РАН.

В 2005 г. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Синтез хиральных кислородсодержащих монотерпеноидов». В 2005 г. переведена на должность старшего научного со-

трудника лаборатории органического синтеза и химии природных соединений.

Лариса Леонидовна Фролова является специалистом в области органической химии. Ее исследования посвящены синтезу производных низкомолекулярных компонентов из растительного сырья и связаны с получением новых биологически активных соединений на основе терпеноидов, а также изучением их физиологических свойств. В рамках этой тематики Лариса Леонидовна занимается проблемой синтеза энантиомерно чистых полифункциональных производных монотерпеноидов, которые широко используются в асимметрическом синтезе (хиральные восстанавливающие реагенты и катализаторы). С ее участием выполняются оригинальные разработки, основанные на использовании веществ природного происхождения, с уже имеющейся биологической активностью, которая может быть увеличена за счет химической модификации структуры и функциональных групп. Лариса Леонидовна выполняет работы по созданию феромонных препаратов для мониторинга насекомых-вредителей хвойных лесов. Среди ее наиболее важных разработок следует отметить простой и удобный способ получения цис-вербенола – основного компонента феромонов жуков-короедов. По разработанному способу в Институте органической химии РАН (Москва) получена большая партия этого соединения, которая была успешно испытана в средней полосе России в 2001 г.

В 2012 г. работы Фроловой Л.Л. были отмечены дипломом «XV Салона изобретений и инновационных технологий “Архимед”». В том же году в составе коллектива авторов за научно-исследовательскую работу «Комплексная переработка сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара для получения практически важных продуктов и решения экологических проблем» награждена Премией Правительства Республики Коми в области научных исследований.

Лариса Леонидовна регулярно рецензирует дипломные и диссертационные работы, осуществляет руководство дипломными проектами студентов-химиков. По результатам исследований Л.Л. Фроловой опубликовано более 60

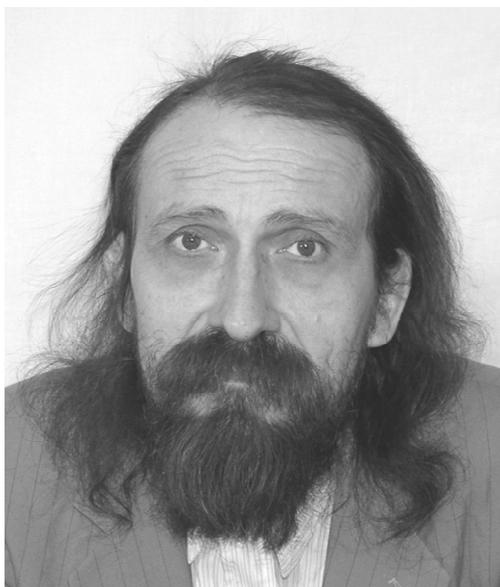
научных статей, представлены доклады на российских и международных совещаниях и конференциях.

В 2003 г. ее научная и общественная деятельность была отмечена Почетной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников Российской академии наук, в 2004 г. – Почетной грамотой Института химии Коми НЦ УрО РАН, в 2005 г. – Почетной грамотой

Уральского отделения РАН, 2006 г. – Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН.

Фролова Л.Л. ведет большую общественную работу, в течение многих лет является председателем Профсоюзного комитета Института, входит в состав редакционной коллегии «Ежегодника Института химии Коми НЦ УрО РАН», является членом различных комиссий Института.

Юрий Сергеевич Матвеев



12 ноября 2015 г. отметил юбилей старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, кандидат химических наук **Юрий Сергеевич Матвеев**.

Юрий Сергеевич родился в г. Оренбург. В 1978 г. окончил Московский государственный университет по специальности «химия», а в 1983 г. – там же очную аспирантуру. С 1978 по 1980 г. работал в Преславском филиале института ГосНИИХимФотоПроект инженером, затем младшим научным сотрудником. В 1986 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности «Неорганическая химия». В 1992 г. принят на должность старшего научного сотрудника в Отдел химии Коми научного центра УрО РАН.

Область его научных интересов – металлоорганические и комплексные соединения поливалентных металлов (алюминия, титана, циркония). К числу наиболее удачных работ Юрия Сергеевича следует отнести синтез алкоголятов алюминия и титана с использованием терпеновых спиртов (ментола и борнеолов). Алкоголяты титана и алюминия с оптически активными спиртами имеют большое практическое значение для препаративной органической химии в качестве катализаторов. Им проводятся эксперименты по алюминийорганическим соединениям.

Юрий Сергеевич заслуженно пользуется репутацией грамотного, высокоэрудированного специалиста, хорошего экспериментатора. В достижении поставленных целей и задач проявляет значительное упорство.

Ю.С. Матвеев – автор более 70 научных работ, многие опубликованы в рецензируемых журналах. Разработанный им способ получения алюминиевых производных салициловой и ацетилсалициловой кислот защищен патентом РФ.

Юрий Сергеевич преподавал в Сыктывкарском лесном институте курс «Технологии пиролитических производств». Занимался со школьниками по программе Малой академии. С большим энтузиазмом он и по сей день делится своими знаниями и практическим опытом со студентами – рецензирует научные работы, является руководителем дипломных проектов.

В 2005 г. Юрий Сергеевич награжден Почетной грамотой Уральского отделения РАН.

Людмила Юрьевна Назарова



26 ноября 2015 г. отметила юбилей научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук лаборатории керамического материаловедения **Назарова Людмила Юрьевна**.

Людмила Юрьевна родилась в г. Сыктывкар. Училась в средней школе № 14, поступила на физико-математический факультет Сыктывкарского государственного университета. После окончания учебы была распределена в Коми отделение центрального научно-исследователь-

ского института материаловедения, где работала в секторе керамики в должности инженера-технолога. В 1992 г. переведена в Отдел химии Коми научного центра УрО РАН в лабораторию химии и физики твердого тела.

В 2007 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности «Минералогия, кристаллография».

Людмила Юрьевна высококвалифицированный специалист в области физики твердого тела, специализируется на проведении рентгенофазного анализа методом порошковой дифрактометрии, участвует в научно-исследовательской работе в рамках исследований, проводимых лабораторией керамического материаловедения. На протяжении многих лет являлась секретарем профкома Института химии, отвечала за спортивно-оздоровительный сектор. Имеет более 40 публикаций и один патент РФ.

За значительный вклад в развитие фундаментальных и прикладных исследований в 2006 г. награждена грамотой Президиума Коми НЦ УрО РАН, в 2012 г. – Почетной грамотой Уральского отделения Российской академии наук, в 2014 г. – Почетной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников РАН.

Ученый совет Института химии

Избран на общем собрании научных сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН, утвержден Постановлением Президиума Уральского отделения Российской академии наук № 6-5 от 29 июня 2011 г., Постановлением Президиума УрО РАН № 8–8 от 18 июня 2015 г. частично изменен его состав.

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

ДЁМИН

Валерий Анатольевич
доктор химических наук

РЯБКОВ

Юрий Иванович
доктор химических наук

САДЫКОВ

Раис Асхатович
доктор химических наук

ЧУКИЧЕВА

Ирина Юрьевна
доктор химических наук

БЕЛЫХ

Дмитрий Владимирович
доктор химических наук

БОЙКО

Евгений Рафаилович
доктор медицинских 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

✉ 167000, 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@chemi.komisc.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

Ведущий специалист по кадрам

Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА

(8212) 24-33-04
kadry@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 – 2015

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет Н.В. Андреева
Дизайн обложки В.Э. Грасс
Редактор О.А. Гросу

Лицензия №0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.
Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 14,75.
Тираж 300 экз.
Заказ № 3272.

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



Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Коми республиканская типография»
167982, г. Сыктывкар, ул. Савина, 81.

