КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ

2016

Сыктывкар 2017

УДК 54 (058) 055 (02) 7

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2017. 122 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2016 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 2016 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

ISBN 978-5-89606-563-0

© Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2017

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА 4
СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ 5
ИТОГИ ГОДА 6
ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ 6
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2016 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 30
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ 31
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2016 г 40
ПУБЛИКАЦИИ 42
ИННОВАЦИИ 43
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ 43
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ. 44
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ 45
СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ 45
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ 49
НОВЫЕ НИЗКОТОКСИЧНЫЕ ТЕРПЕН-ХЛОРИНОВЫЕ КОНЪЮГАТЫ С ВЫСОКОЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ 49
СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ТИОЛОВ 56
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ МЕМБРАН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ 65
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В Sc-, In-, Mg-СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТАХ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА 72
ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ «ЦЕЛЛЮЛОЗА–ОКСИД ТИТАНА» 76
СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ TI_3SIC_2/SIC С МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ 87
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Y-AlOOH/α-Fe_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ 92
СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА 102
СИНТЕЗ АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ *ТРАНС*- И *ЦИС*-3,4-ЭПОКСИКАРАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В КРОСС-АЛЬДОЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИЗАТИНА С АЦЕТОНОМ 107
КОНФЕРЕНЦИИ 110
ЮБИЛЯРЫ 114
ПОТЕРИ 118
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ 120
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ 121

Структура Института

ДИРЕКЦИЯ

Временно исполняющая обязанности директора
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
доктор химических наук

Помощник директора
Альбина Фоатовна БУГАЁВА

Заместитель директора по научной работе
Юрий Иванович РЯБКОВ
доктор химических наук

Заместитель директора по общим вопросам
Виктор Егорович ЖЕРОНКИН

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 юрисконсульт
Александр Владимирович КАПИТОНОВ

Ведущий специалист по организации и проведению закупок
Светлана Алексеевна ЯКОВЛЕВА

Главный инженер патентно-инновационной группы
Любовь Бореевна ПЕЧЕРСКАЯ

Ведущий документовед
Наталья Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией
Марина Владимировна ДРУГОВА

Ведущий инженер по материально-техническому снабжению
Ольга Николаевна ГРИБОВА

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

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз
Председатель: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

Совет молодых ученых
Председатель: Юлия Владимировна МАРТАКОВА

Сведения об оснащенности научным оборудованием

Научно-экспериментальная база Института включает следующее оборудование:

- Фурье ЯМР спектрометр модели «AVANCE-II-300» производства фирмы «Bruker BioSpin GmbH» с градиентной приставкой;
- Спектрофотометр UV–1700 «Shimadzu» УФ / видимого диапазона;
- Рентгеновский дифрактометр фирмы «Shimadzu» XRD – 6000;
- Газовый хромато-масс-спектрометр QP 2010 Plus фирмы «Shimadzu»;
- Газовые хроматографы «Thermo Focus GC» (США), GC-2010AF фирмы «Shimadzu»; «Кристалл 2000 М»;
- 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 Geraetcbau GmbH» (Германия);
- ИК Фурье спектрометр «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
- Сканирующий фотоседиментограф Analysett - 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 МОМ – 3180;
- Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
- Машина разрывная ИР5057 – 50;
- Испытательный пресс ИП – 100;
- Шкафы сушильные: «Универсал-3В», ES-4610;
- Центрифуги: УО – 01.00.000; СМ-6М.01; СМ-6М;
- 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;
- Электропечь лабораторная «SNOL»;
- Печи вакуумные: СШВЗ – 1.25/25 – ИГ; СНВЗ – 1,3.1/16 – ИЗ;
- Ротационные испарители: «Heidolph»; «Hei-VAP Alvantage»;
- 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;
- Микроскоп «Альтами СМ 1065-Т»;
- Прибор для получения особо чистой воды «Водолей»;
- Аналитические весы;
- Весы неавтоматического действия «ACCULAB»;
- pH- метры.

В 2016 г. было приобретено следующее оборудование:

- Аналитические лабораторные весы PA-214C Ohaus Pioneer;
- Весы A&D HR-250 AZ;
- Вакууметр электронный DVR2;
- Измеритель иммитанса E7-28;
- Испаритель ротационный R206B – 2 шт.;
- Мешалка магнитная с подогревом MR Hei-Standard – 2 шт.;
- Мешалка магнитная с подогревом MR Hei-Tec;

- Мешалка магнитная AREX Digital PRO с нагревом и внешним терморегулятором;
- Мешалка магнитная AREX с нагревом – 2 шт.;
- Перекачивающая система ПЭ-3000 для агрессивных жидкостей с ножным насосом;
- Спектрофотометр ПЭ-5400ВИ;
- Система вакуумная химическая MZ 2C NT+FK+EK;
- Ультразвуковая мойка;
- Холодильник-морозильник GCv 4060;
- Шкаф сушильный ES-4620;
- Электрическая печь сопротивления камерная.

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. Поиск новых реакций и совершенствование методов получения природных изопреноидов, порфиринов и гетероциклических соединений; научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья.
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

2. Структурные особенности строения растительных макромолекул, их трансформация, в том числе каталитическая, с целью получения инновационных материалов.
Научный руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

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

3. 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.
Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

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

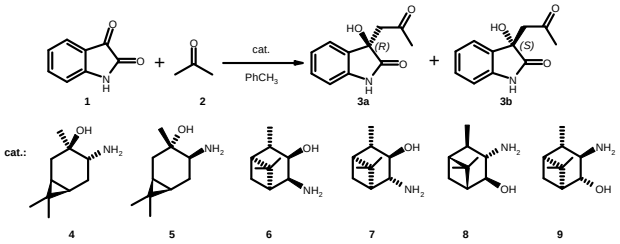
4. Разработка инновационных фармакологических субстанций и материалов медицинского назначения на основе компонентов природного происхождения для лечения социально-значимых заболеваний.
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2016 г.

44. Фундаментальные основы химии.

1. Впервые синтезированы высокоэффективные органокатализаторы – аминоспирты карановой и пинановой структур – в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном.

Асимметрические альдольные реакции, проводимые с использованием хиральных аминокислот и аминов в качестве катализаторов, являются приоритетным направлением в синтезе биологически активных молекул.



20 мольн. %	5 мольн. %	20 мольн. %	20 мольн. %	5 мольн. %	20 мольн. %
21 ч	27 ч	180 ч	72 ч	24 ч	24 ч
Выход: 48%	Выход: 42%	Выход: 95%	Выход: 70%	Выход: 66%	Выход: 60%
ee >99%	*ee* 96%	*ee* 82%	*ee* 93%	*ee* 98%	*ee* 99%
R	*S*	*R*	*R*	*S*	*R*

Синтезирована серия β-аминоспиртов карановой и пинановой структур (**4-9**), впервые показана их высокая каталитическая активность в асимметрической альдольной реакции изатина **1** с ацетоном **2**. Продукты конденсации **3a** и **3b** являются аналогами блокатора клеток лейкемии конволютамидина А, биологически активный изомер которого имеет *R*-конфигурацию.

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

2. Синтез новых сульфанилсодержащих сесквитерпеноидов кариофилланового ряда.

Впервые синтезированы сесквитерпеновые сульфиды кариофилланового ряда. Присоединением тиоуксусной кислоты к оксиду кариофиллена (**1**) на силикагеле получен 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиол (**2**) с выходом 95 %. S-алкилированием тиола в щелочных условиях синтезированы сульфиды (**4**). Осуществлена перегруппировка эпоксида (**1**) до бутуленона (**3**), к которому присоединением, по Михаэлю, тиодов R_2SH синтезированы сульфиды (**5**) с ароматическими и гетероциклическими фрагментами в виде смесей диастереомеров (**5a**, **5b**) с *de* до 63 %.

Исполнители: аспирант, м.н.с. Гырдымова Ю.В., с.н.с., к.х.н. Судариков Д.В.
Лаборатория химии окислительных процессов.

3. Предложена научная концепция влияния природы, морфологии, кислотно-основных свойств поверхности оксидных наполнителей (s-, p-, d-, f-элементов) на процессы формирования эпоксидных матриц в полимерных композитах с заданными свойствами.

Методами гравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье, ЯМР - спектроскопии был проведен сравнительный анализ зависимости величины точки нулевого заряда (pH_{PZC}) на поверхности оксидов и их реакционной способностью с модельным эпоксидным соединением (фенилглицидиловый эфир (ФГЭ)). Методом потенциометрического титрования были изучены кислотно-основные свойства различных оксидов (s-, p-, d-, f-элементы), выявлена корреляция между величинами точки нулевого заряда, количества поверхностных основных центров и характером их взаимодействия с эпоксидными группами. Установлено, что для оксидов точка нулевого заряда поверхности которых (pH_{PZC}) больше 8, при нагревании интенсифицируется химическое взаимодействие эпоксидных групп с основными Льюисовскими центрами, находящимися на поверхности оксидов. В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепления матричного полимера с поверхностью армирующего оксидного наполнителя, возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Ситников П.А., м.н.с. Васенева И.Н.
Лаборатория керамического материаловедения.

4. Разработана новая система для регулируемой каталитической деструкции растительных полисахаридов с целью получения наноразмерных частиц.

В результате контролируемой деструкции целлюлозы в среде алифатических спиртов и карбоновой кислоты в присутствии каталитических количеств (0,25÷0,50% мольн.) фосфорновольфрамовой кислоты при температуре 115°С и продолжительности 40 мин получены нанокристаллы целлюлозы анизотропной формы с длиной 180÷250 нм, диаметром частицы - 6÷8 нм.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Торлопов М.А.
Лаборатория химии растительных полимеров.

5. Проведено сопоставление сезонной динамики содержания и состава полисахаридов древесной зелени ели P. Abies и пихты сибирской A. Sibirica.

Установлено, что полисахариды ели *P. abies* и пихты *A. sibirica* отличаются по выходу, содержанию и моносахаридному составу. Наблюдаемое варьирование выхода, качественного и количественного моносахаридного состава изучаемых полисахаридов определяется, прежде всего, родом хвойных деревьев, биологическими особенностями вида, условиями экстрагирования и фенофазой развития.

Основываясь на динамике накопления и изменении моносахаридного состава пектинсодержащих полисахаридов, показано, что оптимальным временем сбора древесной зелени ели и пихты является осенне-зимний период. Это указывает на то, что у хвойных пород существует определенный биоритм накопления веществ, вероятно, определяемый генетическими факторами.

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

---

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

6. Разработана технологическая схема получения высокоплотных карбидных материалов методом одноосевого горячего прессования порошковых композиций на основе устойчивых объемных MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3.

Проведено одноосевое горячее прессование керамических порошков, содержащих в качестве основного компонента MAX фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3. Порошки для горячего прессования были получены вакуумным карбосиликотермическим восстановлением диоксида титана карбидом кремния при температуре 1600°С в течение 15 мин и 360 мин соответственно и содержали примеси карбида титана в количестве 10 об.% и 20 об.% соответственно. Горячее прессование проводилось в графитовых пресс-формах при давлении 25 МПа. Температурный режим включал нагрев до 1600°С со скоростью 2000°С/час и изотермическую выдержку в течение 2 ч. Показано, что в ходе горячего прессования структурная устойчивость MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 сохраняется.

Была изучена динамика уплотнения порошков в ходе горячего прессования. Установлено, что порошки начинают уплотняться при температурах выше 1050 – 1100°С. Максимум скорости уплотнения для порошка, содержащего MAX фазу Ti_3SiC_2, наблюдался при температуре 1395°С. Для порошка, содержащего MAX фазу Ti_4SiC_3, эта характеристика составила 1455°С, т.е на 60°С выше. В целом, можно заключить, что уплотнение порошка, содержащего MAX фазу Ti_3SiC_2, происходит более интенсивно, и в ходе горячего прессования достигается уплотнение образца до плотноспечённого состояния. В случае MAX фазы Ti_4SiC_3 полного уплотнения образца не достигается; остаточная пористость оценивается по кривым уплотнения на уров-

не 10–15 %. Полученные данные указывают, что MAX фаза Ti_4SiC_3 проявляет меньшую пластичность по сравнению с Ti_3SiC_2, что хорошо коррелирует с различиями в их кристаллическом строении.

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

7. На основании термодинамического расчёта фазовых равновесий твёрдое – расплав для системы Ti–Si–C в интервале температур 1350 – 2300°C определены составы фаз в нонвариантных точках, построены диаграммы фазовых равновесий и определены условия кристаллизации MAX фазы Ti_3SiC_2 из пересыщенных высокоуглеродных расплавов.

Выполнен термодинамический расчёт фазовых равновесий твёрдое – расплав для системы Ti–Si–C в интервале температур 1350–2300°C. В расчётах использовались температурные зависимости свободной энергии Гиббса G°(T) для газов, стехиометрических соединений, а также бескислородных фаз переменного состава, включая силицид титана ($Ti_{5+3y-2z}Si_{3-3y+2z}C_x$), карбид титана ($TiC_x$), титан-кремний-углеродный расплав ($Ti_{1-x-y}Si_xC_y$). На основании выполненных расчётов определены составы фаз в нонвариантных точках и построены диаграммы фазовых равновесий. Показано, что при температурах ниже 2200°C поля кристаллизации MAX фазы Ti_3SiC_2 накладываются на поля кристаллизации TiC_x и $Ti_5Si_3C_x$. В связи с этим можно заключить, что кристаллизация MAX фазы Ti_3SiC_2 из расплава при СВС-компактировании композиций Ti–Si–C происходит из сильно пересыщенных расплавов с высокой концентрацией углерода.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Истомин П.В.
Лаборатория керамического материаловедения.

8. Установлена ионная проводимость допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора.

На основании анализа релаксационного процесса в области частот 1–100 кГц при температурах выше 400°C и определения чисел ионного переноса методом ЭДС установлена ионная проводимость впервые полученных допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1,6}Me_xTi_2O_{7-\delta}$, где *Me* – Cr, Cu, Fe.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Пийр И.В., н.с., к.х.н. Королева М.С., с.н.с., д.х.н. Секушин Н.А., аспирант, м.н.с. Краснов А.Г.
Лаборатория керамического материаловедения.

9. Получены допированные титанаты висмута с высокой фотокаталитической активностью в видимом свете.

В допированных титанатах висмута $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* = Sc, In, Fe, Ni, Cu) со структурой типа пирохлора, по данным оптических спектров поглощения, установлены величины запрещенной зоны прямого и непрямого переходов в видимом диапазоне ($\lambda \leq 3.2$ эВ). Наноразмерные соединения перспективны в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра. Фотокаталитическая активность оценивалась по результатам разложения органического красителя родамина Б под действием видимого излучения в присутствии $Bi_{1.6}Ti_2O_{6.7}$ и $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* = Fe, Ni, Cu) со структурой типа пирохлора. Выявлено, что все титанаты висмута проявляют фотокаталитическую активность в видимом свете. Увеличение активности допированных соединений обусловлено сдвигом полосы поглощения света в длинноволновую область.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Пийр И.В., н.с., к.х.н. Королева М.С., аспирант, м.н.с. Краснов А.Г.
Лаборатория керамического материаловедения.

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.

10. Разработана фармацевтическая субстанция на основе гидроксиэтилкрахмала, функционализированного фрагментами 2,6-диизоборнилфенола (Диборнол - ГЭК) и водорастворимое лекарственное средство гемореологического действия.

Проведен полный цикл доклинических исследований водорастворимого лекарственного средства на основе производного 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, конъюгированного гидроксиэтилкрахмалом–полимер-коньюгат *О*-(4-гидрокси-3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1] гепт-*экзо*-2-ил)бензил)окси)этил)-*О*-(2-гидроксиэтил)-(1→4)-α-D-глюкана, обладающего гемореологической и антирадикальной активностью.

В результате проведенных доклинических исследований фармацевтической субстанции и лекарственного средства подтверждена их эффективность и безопасность.

Разрабатываемое лекарственное средство предназначено для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы, а именно для комплексной терапии острых ишемических нарушений мозгового кровообращения.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Буравлёв Е.В., с.н.с., к.х.н. Торлопов М.А., в.н.с., д.х.н. Чукичева И.Ю.
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, лаборатория химии растительных полимеров.

11. Синтезированы новые сульфатированные производные целлюлозы, содержащие фрагменты диалкилоксиариловых соединений, с доказанной биологической активностью.

Сульфатированные производные, содержащие фрагменты 2,6-дидиизоборнил метилфенола и 3,5-дитретбутилбензойной кислоты синтезированы в гомогенной среде органических растворителей (ДМСО, ДМФА) методами О-ацилирования и О-алкилирования свободных гидроксильных групп в элементарных звеньях сульфата целлюлозы. Полученные гидрофильные полианионы со степенью сульфатирования 1.5÷2.0 содержат 0.5÷5.0% масс. пространственно затруднённых фенолов с третбутильными и изоборнильными заместителями.

Установлено, что синтезированные смешанные эфиры целлюлозы обладают высокой мембранопротекторной и антиоксидантной активностью при использовании клеточной модельной системы (эритроциты крови млекопитающих) и неклеточной среды, содержащей животные липиды, а также низкой цитотоксичностью (совместные исследования с Институтом биологии Коми НЦ УрО РАН).

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Торлопов М.А.
Лаборатория химии растительных полимеров.

12. Впервые осуществлен синтез бис-сульфидов на основе монотерпеноидов и моносахаридов и установлена их мембранопротекторная активность.

Впервые разработана схема получения бис-сульфидов **III**, содержащих неоментановый (**A**) или изоборнановый (**B**) фрагменты, с одной стороны, и галакто- (**a**), фруктопиранозный (**b**) - с другой, взаимодействием терпенилсульфанилэтилхлоридов (**IA**) или (**IB**) с моносахаридными тиолами (**IIa**) или (**IIb**) в разных комбинациях с использованием каталитической системы $Cs_2CO_3/(Bu)_4N^+I^-$ с выходами до 98%. В модельной клеточной системе (*in vitro*) проведена оценка мембранопротекторных и антиоксидантных свойств синтезированных бис-сульфидов на основании их способности ингибировать H_2O_2-индуцированный гемолиз эритроцитов, а также тормозить окисление оксигемоглобина. Выявлено влияние количества атомов серы и их взаимного расположения в соединении на мембранопротекторную и антиоксидантную активности. Так, бис-сульфид, содержащий этановый мостик между атомами серы, показал большую активность по сравнению с соответствующими сульфидом и дисульфидом с подобными фрагментами.

Исполнители: м.н.с. Пестова С.В., н.с., к.х.н. Изместьев Е.С.
Лаборатория химии окислительных процессов.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ

44. Фундаментальные основы химии.

1. Разработаны высокоэффективные углерод-керамические мембраны с гидрофобным наноструктурированным волокнистым рабочим слоем на поверхности макропористой керамики.

В качестве пористой подложки использована керамика кордиеритового состава с узким распределением пор по размерам (средний размер пор – 10 мкм). Формирование наноструктурированного углеродного слоя на поверхности макропористой керамики реализовано в процессе каталитического осаждения углерода из газовой фазы. Получение и закрепление нанодисперсного никелевого катализатора осуществлено с использованием золь-гель синтеза. В результате объединения различных подходов получены мембраны с гидрофобным углеродным волокнистым слоем (средний диаметр волокон – 80–100 нм, толщина углеродного слоя – 5–10 мкм). Волокнистая структура селективного слоя обеспечивает высокую пористость и производительность мембран и позволяет селективно и адресно задерживать загрязняющие компоненты. Полученные мембраны показали эффективную очистку водных и воздушных систем от органических низкомолекулярных соединений, коллоидов, в том числе биологических объектов.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Кривошапкин П.В., к.х.н., н.с. Кривошапкина Е.Ф.
Лаборатория ультрадисперсных систем, лаборатория физико-химических методов исследования.

2. Впервые разработана «Методика измерений массовой доли рентгеноаморфного титана в целлюлозных и лигноцеллюлозных материалах, модифицированных в растворах тетрахлорида титана, фотоколориметрическим методом».

Методика предназначена для анализа целлюлозных и лигноцеллюлозных материалов, модифицированных в растворах тетрахлорида титана. Диапазон измерений массовой доли титана в анализируемых образцах от 0,1 до 8 % (от 1 до 80 мг/г).

Методика аттестована Центром метрологии и сертификации «Сертимет» АХУ Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), рег. № 88-17645-008-RA.RU. Свидетельство об аттестации № 88-17645-008-RA.RU.310657-2016 от 26 сентября 2016 г.

Исполнители: н.с. Кувшинова Л.А., лаб. Канева М.В., с.н.с., к.х.н. Фролова С.В.
Лаборатория химии растительных полимеров.

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 № 15-21-3-11 «Направленная химическая трансформация биомакромолекул с целью создания композиционных материалов с инкорпорированными ультрадисперсными частицами».
Руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

Впервые установлены структурные элементы пектина и углеводной части арабиногалактановых белков борщевика Сосновского *H. sosnowskyi.*

Показано, что линейная область главной углеводной цепи пектина представлена участками частично метилэтерифицированного и ацетилированного 1,4-α-D-галактопиранозилуронана, а разветвленная область участками частично 2-*O*- и/или 3-*O*-ацетилированного рамногалактуронана-I (RG-I). Боковые углеводные цепи разветвленной области RG-I присоединены 1,4-гликозидной связью к остаткам α-L-Rha*p* кора и образованы фрагментами AG-I и разветвленного 1,5-α-L-арабинана.

Показано, что углеводная часть макромолекулы арабиногалактановых белков (AGP) представлена арабиногалактаном-II, главная углеводная цепь которого состоит из остатков 1,3-β-D-Gal*p* и 1,3,6-β-D-Gal*p*, а боковые углеводные цепи образованы остатками 1,6-β-D-Gal*p*, 1,3,6-β-D-Gal*p*, 1,5-α-L-Ara*f*, 1,3,5-α-L-Ara*f*, 1,4-β-D-GlcA и 4-*O*-Me-β-D-GlcA. Установлено, что часть пектина прочно ассоциируется, вероятно, при помощи ковалентной связи с AGP, при этом AGP непосредственно связаны с участками RG-I, а не галактуронана.

2. 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.

Показано, что основным фактором, влияющим на динамику образования титан-кремниевого расплава при СВС-компактировании непорошковых слоевых композиций Ti - SiC является величина теплового эффекта для суммарной реакции горения слоевой композиции (3+y-z)·Ti + (1+x+2y)·SiC + (1-2y-z)·C + z·TiC = [Ti3SiC2 + y·TiSi2]матрица + x·SiC.

Наибольшее влияние на величину теплового эффекта оказывает параметр z, который устанавливает соотношение между углеродсодержащими добавками в исходной композиции, но не влияет на конечный состав продуктов. При изменении параметра z от 0 до 1 тепловой эффект суммарной реакции снижается с 500 до 330 кДж, т.е. почти в 1,5 раза.

Установлено, что продолжительность стадии пред-СВС оказывает отрицательное влияние на динамику образования титан-кремниевого расплава при СВС-компактировании непорошковых слоевых композиций Ti - SiC. Это обусловлено тем, что тугоплавкие продукты (TiC и Ti_5Si_3), образование которых происходит на стадии пред-СВС, блокируют возможные пути инфильтрации титан-кремниевого расплава в керамическую массу и, тем самым, препятствуют продвижению расплава.

3. 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.

Впервые проведен анализ изменения краевого угла смачивания клеевого состава на основе эпоксидного связующего при добавлении оксида магния в качестве модифицирующей добавки на различных поверхностях (стекло, алюминий, сталь).

Наибольшее действие как положительное, так и отрицательное на смачиваемость эпок-

сидного связующего оказывает добавка модификатора в количестве 1 мас.%. Для стеклянной поверхности наблюдается отрицательный эффект: введение наполнителя приводит к увеличению значений краевого угла и снижению смачиваемости образца; для стальной поверхности – положительный эффект воздействия модификатора наблюдается только при температуре 75°С; для алюминиевой поверхности наблюдается положительный эффект при всех заданных температурах, что приводит к значительному снижению значений краевого угла и улучшению смачиваемости клеевого эпоксидного связующего.

4. 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.

Предложены новые реагенты (на основе сераорганических соединений и наноцеллюлозы), оценена их эффективность. Изучение физико-химических свойств коллоидно-химических систем, содержащих оксиды титана, кремния, диспергированный лейкоксеновый концентрат и полифункциональные органические серасодержащие соединения, позволило сравнить эффективность новых и известных реагентов в зависимости как от параметров среды, так и от химической природы функциональных групп сераорганических соединений.

Пенная флотация с применением сульфидных и сульфоксидных соединений зависит от электрокинетических явлений в коллоидных системах. Агрегативная устойчивость коллоидных систем, сформированных с участием серасодержащих соединений, образующих двойной электрический слой, различна. Экспериментально измеренные значения дзета-потенциала на поверхности частиц кварца, рутила и зерен лейкоксенового концентрата во флотосистемах на основе сульфидсодержащих соединений и сульфокислоты (1-метилимидазол-2-сульфокислота) показали, что соответствующие значения ζ-потенциала – 89 и 71 свидетельствуют о более высокой прочности диффузного слоя ДЭС в системе сульфокислоты и о нахождении в этом случае большего количества гидрофобных компонентов. Вследствие этого наблюдается более высокий выход пенного продукта, содержащего целевой оксид.

Серией экспериментов удалось показать, что флотосистемы с сульфидными соединениями (соответствующие концентраты и дистилляты нефти) позволяют получить продукт с содержанием диоксида титана 57–64 мас.%, в то время как при использовании синтетических соединений (дибензилтиолсульфоната и 1-метилимидазол-2-сульфокислоты) удается получить на выходе продукт с содержанием диоксида титана до 76 мас.%.

5. Проект № 15-9-3-60 «Металлоксидные каталитически активные материалы с иерархической пористой структурой».
Руководитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Получены керамические мембраны с селективным слоем из диоксида титана; углерод-металлоксидные системы, в том числе на основе углеродных нановолокон и наночастиц оксидов никеля, железа и титана. Комплексом методов исследования изучены морфология, состав и равномерность распределения полученных систем.

6. Проект № 15-15-34-68 «Инновационная биотехнология переработки древесной зелени хвойных пород для органического сельского и лесного хозяйства».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Для проведения испытаний на всхожесть семян и биометрические показатели проростков хвойных пород в начальный период их развития наработаны препараты Вэрва (эмульсионный экстракт древесной зелени пихты) и Вэрва-ель (эмульсионный экстракт древесной зелени ели).

Отмечена положительная реакция всходов ели сибирской при обработке семян препаратами. Достоверное стимулирующее действие на показатели длины корня и проростка ели сибирской наблюдается при обработке семян препаратом Вэрва в дозе 0,1 мл/кг и препаратом Вэрва-ель в дозе 0,025 и 0,05 мл/кг. Для более полного изучения стимулирующего воздействия препаратов на всхожесть семян хвойных пород и развитие их проростков необходимо продолжить наблюдение в полевых условиях с учетом влияния внешних факторов, в частности, погодных и эдафических (почвенно-грунтовых).

7. Проект № 15-21-3-16 «O-, S-, N-производные монотерпеноидов: асимметрический синтез и биологическая активность».
Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Синтезированы новые гидрокситиолы карановой структуры, новый сульфенимин с неоментановым и *1H*-имидазольным фрагментами, проведено его окисление. На основе неоментилсульфиниминов получена серия новых *N*-замещенных сульфинамидов путем присоединения по двойной связи реагентов Гриньяра, которое протекает под стереоконтролем терпенового фрагмента. Вероятно, большую роль в стереоселективном присоединении играет координация реагентов Гриньяра на сульфинильной группе и имидазольном фрагменте. Наличие хиральной индукции со стороны терпенового фрагмента позволило провести количественное разделение всех диастереомеров, описанных в данной работе. На основе сульфинамидов получены хиральные имидазолметанамины.

8. Проект № 15-5-3-12 «Синтез макрогетероциклических соединений на основе хлорофилла *a* и оценка их противоопухолевой активности».
Руководитель: д.х.н. Белых Д.В.

Синтезированы новые порфиринаты цинка и меди на основе производных хлорина e_6 с этаноламидными фрагментами на периферии хлоринового макроцикла. Показано, что, несмотря на повышение гидрофильности производных, выявленные ранее тенденции влияния центрального атома на темновую токсичность производных хлорофилла *a* сохраняются, что позволяет предполагать их проявление и при большей гидрофильности полученных производных. Наиболее интересными, с точки зрения разработки темновых цитостатиков направленного действия, являются порфиринаты цинка.

9. Проект № 15-6-3-6 «Синтез новых гибридных антиоксидантов на основе терпенофенолов».
Руководитель: д.х.н. Чукичева И.Ю.

Получены новые симметричные и несимметричные 4,4`-[(бутилимино)диметилен]бис (2,6-диалкилфенолы) с изоборнильными или изоборнильными и *трет*-бутильными фрагментами, от которых можно ожидать проявления антиоксидантной активности.

Впервые синтезированы новые гибридные антиоксиданты на основе изоборнилфенолов, содержащие 1-фенилпропильный заместитель. Определены оптимальные условия для синтеза 2-изоборнил-4-метил-6-(1-фенилпропил)фенола в присутствии катализатора ФИБАН К-1. Установлено, что сульфокатиониты ФИБАН К-1 и Amberlyst способствуют пара-замещению 2-изоборнилфенола.

Для изоборнилфенолов, содержащих 1-фенилпропильный заместитель определены величины констант скоростей взаимодействия с пероксидными радикалами (k7) и установлено, что изученные соединения обладают высокой антирадикальной активностью.

Проекты РФФИ

1. Конкурс проектов фундаментальных научных исследований

1. Проект № 15-08-08472_а «Высокотемпературные керамоматричные композиты Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой».
Руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

Разработана слоевая технология изготовления мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC из непорошковых реакционных композиций Ti–SiC–(TiC)–(C). Реакционная композиция формируется путем послойной укладки титановых элементов и полимерных пленок, высоконаполненных частицами SiC и модифицирующими добавками TiC и углерода. Далее заготовка подвергается одноосевому горячему прессованию без использования пресс-формы в неокислительных условиях при 1350–1450°C под давлением до 1 МПа. С использованием данной технологии получены образцы тонкослойной мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC, характеризующиеся толщиной 1 мм и содержащие всего один ряд каналов диаметром 0,75 мм.

Изучено влияние дисперсности частиц SiC на формирование микроструктуры мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC при безгазовом горении реакционных композиций Ti–SiC, содержащих макроразмерные непорошковые формы металлического титана (стержни, пластины, трубки). Показано, что при уменьшении

размера частиц SiC менее 10 мкм инфильтрация расплава блокируется, что приводит к образованию в синтезируемом керамическом материале характерных дефектов в виде рыхлых участков, заполненных практически несвязанными между собой частицами SiC.

Разработана методика экспериментальной оценки химического состава титан-кремниевого расплава, образующегося при инициировании безгазового горения в реакционных композициях Ti–SiC, содержащих макроразмерные непорошковые формы металлического титана (стержни, пластины).

Впервые методом вакуумного карбо-силикотермического восстановления TiO_2 при использовании SiC в качестве комбинированного восстановителя, содержащего как кремний, так и углерод, получена MAX фаза Ti_4SiC_3 в виде объемной фазы. Предложено использовать данную реакцию для химического модифицирования порошков SiC. Это позволит сформировать на поверхности частиц SiC слой с высокой смачиваемостью титан-кремниевыми расплавами, что обеспечит повышенную инфильтрацию расплава в пористую керамическую массу на основе SiC в ходе синтеза мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC.

2. 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. Пийр И.В.

Синтезированы галлий- и индийсодержащие титанаты висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1,6}Ga_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,1 \le x \le 0,4$) и $Bi_{1,6}In_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,10 \le x \le 0,6$) твердофазным методом. Установлено, что $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Ga, Ni, In) стабильны на воздухе до их температур плавления. Сравнением пикнометрической и рентгенографической плотностей образцов $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ и полнопрофильного анализа рентгенограмм установлено преимущественное распределение атомов никеля в позициях висмута в структуре. Методом ЭПР и с помощью магнетохимического исследования порошков $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ установлено нахождение атомов никеля в виде Ni^{2+}, которые присутствуют в структуре в виде одиночных атомов. Это является подтверждением распределения атомов никеля в позициях висмута, в которых не реализуются обменные взаимодействия между парамагнитными атомами никеля. Исследована проводимость образцов на воздухе от температуры и концентрации допанта. Установлено увеличение проводимости $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Ga, Ni, In, Mg, Sc, Li) с повышением температуры и содержания допанта, что, вероятно, связано с распределением атомов допанта в позиции висмута, при котором происходит увеличение числа подвижных атомов кислорода, которые обеспечивают ионную проводимость. Величины энергии активации – 0,8–1,4 эВ для всех составов в области температур 400–750°C указывают на ионную проводимость образцов.

3. Проект № 15-03-09352_а «Хиральные органокатализаторы на основе природных монотерпеноидов: дизайн и применение в асимметрическом синтезе физиологически активных веществ».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Получены обнадеживающие результаты, в которых несложные в получении оптически чистые аминоспирты карановой структуры блестяще показали себя как органокатализаторы в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном. Поэтому было решено более тщательно исследовать органокаталитическую активность серии бициклических аминоспиртов пинановой и карановой структур, осуществить подбор более подходящих условий.

В результате работы синтезирована серия β-аминоспиртов карановой и пинановой структур, показана возможность их применения в качестве органокатализаторов в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном, продуктами конденсации которых являются ключевые структурные элементы большого числа физиологически активных соединений, в частности, маремицина А и В, диоксибрассинина, а также конволютамидинов А, Е, биологически активный изомер которых имеет *R*-конфигурацию.

На модельной реакции изатина с ацетоном получены (*R*)- и (*S*)-изомеры 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона с энантиоселективностью 99% в зависимости от структуры органокатализатора.

Максимальное значение энантиомерного избытка *R-3*-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона 99% достигалось за 24 ч реакции при исполь-

зовании в качестве катализатора соединение (-)-3α-амино-4β-гидрокси-10β-пинана. Проведение альдольного сочетания в присутствии (+)-3α-амино-4β-гидрокси-10β-пинана также протекает с высокой энантиоселективностью, однако в этом случае образуется *S*-изомер 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона.

4. Проект № 16-03-01064_а «Функционально замещенные моно- и сесквитерпеноиды в асимметрическом синтезе хиральных серосодержащих производных».
Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Осуществлен синтез сесквитерпеновых тиопроизводных. Клововые сесквитерпеноиды проявляют широкий спектр биологической активности: от антимикробной до нейрогенеративной, вследствие чего представляют особый интерес. Для этого нами было исследовано кислотно-катализируемое взаимодействие оксида кариофиллена с тиолами. В качестве катализаторов использовали кислоты Льюиса и гетерополикислоты – BF_3•Et_2O, $ZnCl_2$, фосфорномолибденовую ($H_3[P(Mo_3O10)_4]$•H_2O). В качестве модельного тиола был выбран *трет*-бутантиол. Показано, что реакция кариофилленоксида с тиолом протекает не селективно и сопровождается перегруппировкой углеродного скелета терпеноида с образованием сульфидов клововой структуры: 2-*трет*-бутилсульфанилклован-9-ол, 2-*трет*-бутилсульфанилклов-2-ен, 2,9-бис(*трет*-бутилсульфанил)клован. Помимо этого наблюдалось образование продуктов перегруппировок. Наилучшие результаты были получены при проведении реакции в CH_2Cl_2 в условиях нагрева реакционной смеси с использованием в качестве катализатора слабой кислоты Льюиса – $ZnCl_2$. При действии на синтезированные нами сульфиды ахиральных окислителей получены соответствующие сульфинильные (с выходами до 39% *de* до 59%) и сульфонильные производные с выходами до 89%.

2. Конкурс инициативных научных проектов, выполняемых молодыми учеными в 2016 г.

1. Проект № 16-33-00108 мол_а «Гибридные композиты на основе нанокристаллической целлюлозы: получение, строение и свойства».
Руководитель: м.н.с. Мартаков И.С.

В ходе реализации проекта получены индивидуальные и гибридные дисперсии наноразмерных частиц целлюлозы и оксидов металлов/кремния. Изучена агрегативная устойчивость смешанных дисперсных систем нанокристаллическая целлюлоза – золи неорганических оксидов в широком интервале концентрационных соотношений. Показано, что важнейшим и необходимым условием взаимодействия гетерочастиц между собой является противоположный знак заряда поверхности. Установлен концентрационный интервал агрегативной устойчивости гибридных дисперсий. Данный интервал зависит от размеров неорганических наночастиц, их природы и наличия электролита в дисперсионной среде. В зависимости от содержания неорганических наночастиц можно выделить три состояния гибридных дисперсий: агрегативно устойчивые отрицательно-заряженные гибридные частицы, гибридные частицы в виде коагулята с нейтрализованным поверхностным зарядом и агрегативно устойчивые положительно-заряженные гибридные частицы. Перезарядка поверхности происходит за счет закрепления неорганических наночастиц на поверхности целлюлозы. Установлено, что закрепление наночастиц на целлюлозе за счет электростатических сил происходит на первой стадии взаимодействия, на второй стадии образуются водородные связи. Предложена оригинальная модель взаимодействия коллоидных частиц золей с нанокристаллической целлюлозой.

2. Проект № 16-33-00309 мол_а «Новые гибридные антиоксиданты на основе порфиринов и фенолов».
Руководитель: н.с., к.х.н. Рочева Т.К.

В последние годы большой интерес представляет получение гибридных антиоксидантов, молекулы которых содержат несколько реакционных центров. Такие соединения способны ингибировать окислительные процессы, по-разному взаимодействуя с активными формами кислорода и свободными радикалами, и проявлять внутримолекулярный синергический эффект. Перспективными антиоксидантами такого типа являются соединения, в молекуле которых имеются порфириновый макроцикл и фрагменты фенольных антиоксидантов. Согласно литературным данным, в большинстве

случаев это тетра(*мезо*-арил)порфирины с четырьмя фенольными фрагментами, непосредственно связанными с макроциклом. Антиоксидантная активность тетра(*мезо*-арил)порфиринов с одним фенольным фрагментом в настоящее время не исследована. В настоящей работе синтезирован ряд тетра(*мезо*-арил)порфиринов с одним фенольным заместителем и исследована их антиоксидантная активность *in vitro* по способности ингибировать процессы ПОЛ в субстрате, полученном из головного мозга лабораторных мышей и содержащем природные липиды в высокой концентрации. Таким образом, в неклеточной модельной системе высокую антиоксидантную активность проявили порфирины, содержащие гидроксильную группу в бензольном фрагменте в *пара*-положении по отношению к порфириновому макроциклу.

3. Проект РФФИ № 16-33-00066 мол_а «Роль наноразмерных частиц гидроксидов алюминия и железа при формировании высокоэффективных композиционных сорбентов в гидротермальных условиях».
Руководитель: м.н.с. Михайлов В.И.

Разработаны методики получения композиционных порошков на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа гидротермальным методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей (хлоридов, нитратов, сульфатов) соответствующих металлов в присутствии карбамида, а также золей гидроксидов алюминия и железа (III). Использование нового (с применением гидрозолей оксидов металлов) подхода к гидротермальному синтезу композиционных порошков на основе оксидов алюминия и железа предложено впервые.

Исследованы характеристики золей-прекурсоров, выявлено влияние соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$, природы аниона и типа прекурсора на фазовый состав, микроструктуру, текстурные, термические и сорбционные характеристики продуктов гидротермального синтеза. Показано, что алюминий кристаллизуется в фазе бемита (γ-AlOOH) в форме сростков пластин и полых сфер (растворы солей) или наностержней (золи). Железо кристаллизуется в различных модификациях (α-Fe_2O_3, β-FeOOH, α -FeOOH) в зависимости от типа прекурсора, природы аниона и соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$. При этом частицы оксигидроксидов имеют преимущественно анизотропную форму, а α-Fe_2O_3 кристаллизуются в виде призматических (растворы хлоридов), эллипсоидных частиц (золь $Fe(OH)_3$), или частиц сферической формы (растворы сульфатов).

Отмечено влияние дисперсности и содержания железооксидных наночастиц на смещение температуры дегидратации бемита и кристаллизации корунда. Композиционные порошки, полученные из растворов солей с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]>1$, проявляют повышенные текстурные характеристики. Удельная поверхность конечных оксидных порошков увеличивается в ряду: $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$. Гидротермальная обработка золей позволила получить продукты с более высокой удельной поверхностью, имеющие узкое распределение частиц по размеру благодаря большому количеству уже сформированных наночастиц.

При исследовании адсорбционных свойств отмечено, что изотермы сорбции Cr(VI) для всех образцов удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра, что свидетельствует о монослойной адсорбции. С использованием модели Дубинина-Радушкевича показан физический характер адсорбции. Экспериментальным путем подтверждена возможность десорбции Cr(VI) с поверхности оксидов при увеличении pH среды и повторного применения. Использование оригинального подхода к гидротермальному методу позволило получить продукты, имеющие более высокую сорбционную емкость по сравнению с продуктами классического гидротермального синтеза из растворов солей. Отмечено, что в большинстве случаев сорбционная емкость порошков, состоящих одновременно из алюмо- и железооксидных фаз, выше, чем только для алюмо- или железооксидных. Сравнение полученных в работе результатов с имеющимися в литературе аналогами показало, что полученные нами продукты обладают сопоставимой, а зачастую и более высокой сорбционной емкостью. Сорбционная емкость данных продуктов по отношению к МО превосходит найденные в литературе аналоги по составу.

4. Проект РФФИ № 16-33-00153 мол_а «Получение новых протонных проводников на основе титанатов висмута со структурой пирохлора, допированых Sc, In, Mg, Zn».
Руководитель: м.н.с. Краснов А.Г.

Проведен синтез Sc, In, Mg, Zn-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1,4}M_xTi_2O_{7-\delta}$ методом твердофазной реакции и сжиганием нитрат органических прекурсоров. С помощью методов XRD, СЭМ и АЭС-ИСП определены области существования твердых растворов со структурой типа пирохлора: $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-1.5y+1.5x}$ (M = Sc, In; y = 0.4 при x= 0.2–0.6; y= 0.6 при x = 0.4–0.6); $Bi_{1.6}Mg_xTi_2O_{7-\delta}$ при $0.05 \le x \le 0.3$, $Bi_{1.4}Mg_xTi_2O_{7-\delta}$ при $0.1 \le x \le 0.6$; $Bi_{1.6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ при $0.1 \le x \le 0.5$. Уточнен элементный состав однофазных продуктов со структурой типа пирохлора. Показано, что элементный состав, после проведения синтеза, не изменяется.

Определены распределения атомов Sc, In, Mg, Zn по катионным позициям пирохлора путем сопоставления экспериментальной пикнометрической и теоретической рентгенографической плотности и уточнения структурных параметров по методу Ритвельда. Показано, что допант преимущественно заполняет вакантные позиции Bi при x≤0,4, при большем содержании допанта происходит частичное замещение позиций Ti.

5. Проект № 16-33-00540 мол_а «Кислотно функционализированные ионные жидкости как катализаторы ацилирования терпенов».
Руководитель: н.с., к.х.н. Попова С.А.

Исследовано ацилирование камфена, α- и β-пиненов, катализируемое синтезированными ионными жидкостями (ИЖ) с катионами алкилимидазолия и алкилпиридиния. Выявлено, что ИЖ с HSO_4^- анионом – эффективные катализаторы ацилирования терпенов. Конверсия камфена в присутствии дигидросульфатных ионных жидкостей не превышала 17%. Изучено влияние температуры, количества катализатора и мольного отношения реагентов на конверсию камфена в присутствии $[bnpy]HSO_4$. С высоким выходом 86 и 100% селективностью получен изоборнилацетат. Реакция протекает стереоселективно. Рассчитаны константы скорости образования изоборнилацетата при 35, 45 и 55°С. По этим данным построена аррениусовская кривая в координатах ln k, 1/T, и по тангенсу угла наклона вычислена энергия активации образования изоборнилацетата, составившая 76 кДж/моль.

Катализируемое ИЖ взаимодействие α- и β-пиненов с уксусной кислотой протекает с образованием продуктов изомеризации пинановой структуры и продуктов ацетилирования, причем преобладание тех или иных структур в реакционной смеси обуславливается условиями проведения реакции. Так, медленное ацетилирование пинена при комнатной температуре и семикратном избытке уксусной кислоты способствует большей селективности образования терпинилацетата. Однако проведение реакции при 55°С и мольном отношении α-пинен:уксусная кислота 1:2 приводит к суммарной селективности образования продуктов изомеризации 70%. Борнилацетат образуется лишь в небольших количествах – 2–3%.

Взаимодействие камфена с пропионовой кислотой также протекало селективно, однако проведение реакции при 55°С сопровождалось низким уровнем конверсии – 20%. Увеличением температуры до 75°С удалось добиться 65%-ного выхода изоборнилпропионата. Реакция α-пинена с пропионовой кислотой протекала не селективно и с образованием, в основном, продуктов изомеризации, терпинилпропионат образовывался с 6%-ным выходом.

6. Проект № 16-33-00338 мол_а «Новые перспективные антиоксиданты на основе изоборнилфенолов».
Руководитель: м.н.с. Сукрушева О.В.

Известно, что пространственно-затрудненные фенолы и их производные обладают рядом полезных свойств и находят широкое применение как в медицине, так и в полимерной промышленности. Одним из современных методов совершенствования фенольных антиоксидантов является синтез многофункциональных структур. Введение дополнительных функциональных групп в структуру алкилированных фенолов способствует снижению токсичности, а также приводит к появлению новой активности либо к усилению уже имеющейся. Среди гибридных антиоксидантов особую группу занимают серосодержащие производные алкилфенолов, высокая антиоксидантная активность которых обусловлена синергетическим сочетанием антирадикальной активности фенольных фрагментов с противопероксидной активностью серосодержащих групп.

Проведенные ранее исследования показали, что изоборнилфенолы являются не токсичными физиологически активными соединениями, которые по антиоксидантной активности превос-

ходят известный антиоксидант – ионол. В связи с этим проект направлен на получение функциональных производных изоборнилфенолов, в частности, серосодержащих.

За отчетный период синтезированы новые гибридные производные изоборнилфенолов и фенолов, содержащих в одной молекуле объемный терпеновый и 1-фенилэтильный фрагменты. На основе 2,6-диизоборнилфенола и 2-изоборнил-6-(1-фенилэтил)фенола получены серосодержащие производные в результате решения синтетических задач: получение 4-аллилпроизводных перегруппировкой Кляйзена аллиловых эфиров; синтез 4-гидроксипропил фенолов при гидроборировании-окислении 4-аллилпроизводных изоборнилфенолов; замена гидрокси-группы на атом хлора; синтез несимметричных тиолов на основе хлорпроизводных с последующим их окислением до сульфонов.

7. Проект № 16-33-00783 мол_а «Окисление монотерпеновых тиолов диоксидом хлора».
Руководитель: м.н.с. Гребенкина О.Н.

В результате выполнения проекта по известным методикам синтезированы терпеновые тиолы изоборнановой, ментановой и карановой структур: 10-сульфанилизоборнеол, неоментантиол, (3S)-4-сульфанилкаран-3-ол и (3R)-4-сульфанилкаран-3-ол. Проведено окисление полученных тиолов. В качестве реагента-окислителя использовался диоксид хлора (ClO_2). Окислением терпеновых тиолов изоборнановой, ментановой и карановой структур ClO_2 получены новые S-, O-, N- и Cl-содержащие терпеноиды. Выявлены направления реакций терпеновых тиолов с ClO_2 и их зависимость от структуры субстрата, природы растворителя и мольного соотношения тиол : окислитель. Основным продуктом на первой стадии окисления тиолов ClO_2 является дисульфид. Пространственно затрудненный подход молекулы окислителя к атому серы в молекуле динеоментилдисульфида приводит к невысоким выходам соответствующих тиолсульфоната и сульфохлорида (менее 30%). Окисление гидроксикарановых тиолов идет с раскрытием циклопропанового цикла. С окислением карановых гидрокситиолов в среде ацетонитрила происходит образование сульфохлоридов. Для изоборнанового гидрокситиола характерно замыкание цикла с образованием сультина и сультона. Выявлено хемоселективное окисление тиола в пиридине и ацетонитриле до неоментансульфокислоты с выходом до 96%.

8. Проект № 16-33-00771 мол_а «Синтез новых тиогликозидов с азотсодержащими гетероциклическими фрагментами».
Руководитель: м.н.с. Пестова С.В.

Осуществлен синтез сульфидов на основе глюкозы и гетероциклических тиолов. В качестве субстрата использовали селективно синтезируемый альфа-*D*-2,3,4,6-тетрабензоилглюкопиранозилбромид, полученный из пербензоил-*O*-альфа-*D*-глюкопиранозы. Сплавлением ацетилацетона, тиомочевины и *пара*-хлорбензойного альдегида или формальдегида в присутствии лимонной кислоты по реакции Биджинелли синтезированы 3,4-дигидропиримидинтионы с выходами до 95%. По реакции гетероциклических тиолов хиназолинонового типа, в структурах которых также содержится пиримидиновый фрагмент, и 2,3,4,6-тетрабензоил-*O*-альфа-*D*-глюкопиранозилбромида, используя систему Cs_2CO_3 /$(Bu)_4N^+I^-$, получены сульфиды с выходами от 43 до 72%. Получен глюкопиранозил-3-фенилхиназолин-4(3*H*)-он-2-ил-сульфид с выходом 30%, используя гидразин гидрат.

9. Проект № 16-38-00193 мол_а «Получение мембранно-разделительных материалов с иерархической пористостью на основе кордиерита».
Руководитель: н.с., к.х.н. Кривошапкина Е.Ф.

Целью проекта является получение материалов с иерархической пористой структурой на основе кордиерита с широким спектром применения. Идея проекта акцентирована на дизайне материалов с бимодальным распределением пор, реализуемая путем использования различных стратегий направленного синтеза кордиерита. Изучение влияния химического состава предшественников, способа синтеза и сушки на текстурные характеристики кордиеритовых слоев позволит регулировать фильтрационные свойства получаемых материалов. Создана макропористая керамика кордиеритового состава из природного и синтетического сырья по керамической технологии. Средний размер пор керамики из природного

сырья составляет 15 мкм, открытая пористость достигает 30%. Показаны преимущества использования природного сырья по сравнению с синтетическими реагентами в процессе получения макропористой керамики кордиеритового состава. Золь-гель методом получены совместные агрегативноустойчивые системы на основе оксидов/гидроксидов алюминия, магния и кремния. На поверхности макропористой керамики получены нанодисперсные слои кордиерита толщиной до 30 мкм.

3. По результатам конкурса проектов, фундаментальных научных исследований, выполняемых молодыми учеными (Эврика! Идея)

1. Проект № 16-38-80093 мол_эв_а «Комплекс гидрофильно-гидрофобных мембран с наноструктурированным волокнистым слоем для глубокой очистки сточных вод».
Руководитель: н.с., к.х.н. Кривошапкина Е.Ф.

Разработан комплекс высокоэффективных керамических мембран с наноструктурированным волокнистым рабочим слоем путем получения гидрофобных и гидрофильных нановолокон на макропористой керамике.

В качестве пористой подложки использовали керамику кордиеритового состава, полученную из природного сырья Республики Коми. Синтез образцов проводили по традиционной керамической технологии, включающей помол шихты, полусухое прессование в виде дисков и обжиг образцов в соответствии с разработанным режимом. Получение нанодисперсий гидроксидов и оксидов металлов, предшественников для получения волокон, проводили с использованием золь-гель метода. В результате объединения различных подходов получены мембраны с гидрофобным углеродным волокнистым слоем и гидрофильным волокнистым слоем на основе оксидов алюминия и кремния.

Охарактеризованы структура, состав, морфология и текстура полученных образцов гидрофильно-гидрофобных мембран с волокнистым фильтрационным слоем с привлечением методов сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции азота, энерго-дисперсионного и рентгенофазового анализов. Волокнистая структура селективного слоя обеспечивает высокую пористость и производительность мембран, а применение различных по природе нановолокон позволяет селективно и адресно задерживать загрязняющие компоненты.

Полученный комплекс перспективен в процессах глубокой очистки сточных вод от органических низкомолекулярных соединений, коллоидов, в том числе биологических объектов.

4. Конкурс проектов фундаментальных научных исследований, проводимый РФФИ и субъектами Российской Федерации (региональный конкурс)

1. Проект № 16-43-110179 р_а «Оптически активные монотерпеновые комплексы палладия в асимметрическом синтезе и катализе».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

В настоящее время комплексы палладия различного типа, особенно палладациклы, хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов асимметрического синтеза. Они используются в качестве катализаторов реакций образования новых связей углерод-углерод (реакции Хека и Сузуки-Мияуры), реакции гидроарилирования алкенов, являющейся комбинацией реакций Хека и восстановления двойной связи, реакции аллильного алкилирования. Во всех этих превращениях, в основном, используют фосфапалладациклы и ферроценовые палладациклы. Несмотря на большое количество полученных хиральных лигандов и комплексов на их основе, постоянно ведется поиск новых структур, обладающих высокой энантиоселективностью.

Синтезированы и исследованы в качестве катализаторов новые палладациклы, полученные на основе аминопроизводных 2-гидроксипинан-3-она, как альтернатива использованным ранее палладациклам. В качестве хиральных лигандов для получения комплексов использовались монотерпеноиды, которые являются наиболее доступным и дешевым сырьем в химии растительных веществ и компонентов глубокой химической переработки древесины, что соответствует приоритетным направлениям «Стратегии экономического и социального развития Республики Коми на период до 2020 года» (пункт II.1.2.10).

Синтезированные комплексы могут быть использованы в асимметрическом синтезе новых лекарственных веществ и материалов.

2. Проект № 16-43-110358 р_а «Реакции диоксида хлора с сера- и кислородсодержащими монотерпеноидами».
Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Разработана схема получения бис-сульфидов, содержащих неоментановый или изоборнановый фрагменты, с одной стороны, и галакто-, фруктопиранозный – с другой, взаимодействием терпенилсульфанилэтилхлоридов или с моносахаридными тиолами или в разных комбинациях с использованием каталитической системы Cs_2CO_3 /$(Bu)_4N^+I^-$ с выходами до 98%.

Проведено окисление синтезированных карантиола и гидроксикарантиолов до соответствующих сульфокислот в водном пиридине двукратным избытком диоксида хлора с высокими выходами (76–96%).

Проведено окисление синтезированного сульфида, содержащего монотерпеновый (миртанольный) и гетероциклический (триазольный) фрагменты, ClO_2 в CH_2Cl_2 при эквимолярном соотношении субстрат:окислитель. Установлено, что реакция протекает региоселективно с образованием энантиомерных сульфоксидов с общим выходом 72% при соотношении изомеров 1:1.

5. Конкурс проектов организации российских и международных молодежных научных мероприятий в 2016 г.

1. Проект №16-33-10149 «Организация VI Всероссийской молодежной научной конференции “Химия и технология новых веществ и материалов”» (24–26 мая 2016 г.).
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Институтом химии Коми НЦ УрО РАН организована и проведена VI Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов».

6. Конкурс междисциплинарных ориентированных фундаментальных исследований 2015 года по актуальным темам

1. Проект № 15-29-01220 офи_м «Разработка новых эффективных радиопротекторных препаратов на основе аналогов природных фенолов».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Отсутствие как линейной зависимости «биологический эффект – доза» для биологически активных веществ всех типов, так и универсальных противолучевых средств, обеспечивающих защиту от воздействия радиации во всех диапазонах доз, вызывает необходимость прогнозирования роли исходного антиоксидантного статуса для отбора радиопротекторов в зависимости от их практического использования.

Получены новые функциональные и полифункциональные производные терпенофенолов – аналоги природных фенолов – для создания банка фармацевтических субстанций антиоксидантного действия, обладающих минимальной токсичностью и максимально выраженными радиопротекторными свойствами.

2. Проект № 16-53-00171 Бел_а «Низкомолекулярные компоненты растений и их аналоги как источник фармацевтических и агрохимических препаратов».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Низкомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, являются синтонами для химических трансформаций с целью получения аналогов известных природных соединений, обладающих фармакологической активностью, а также новых препаратов для медицины и сельского хозяйства. Уникальное строение и биологическая активность низкомолекулярных компонентов из растительного сырья всегда привлекали химиков-синтетиков, а естественная возобновляемость ресурсов делает их неисчерпаемым источником для получения биологически активных препаратов.

Цель проекта – получение новых биологически активных природных и структурно модифицированных соединений фенольного и изопреноидного рядов, перспективных для разработки на их основе субстанций оригинальных лекарственных средств и препаратов для сельского хозяйства.

С использованием селективных методов химических трансформаций природных изопреноидов и полифенолов разработаны схемы получения структурно модифицированных монотерпенов, фенолов и тритерпеновых кислот.

7. Конкурс научных проектов, выполняемых молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях РФ (стажировка)

1. Проект №16-33-50268 мол_нр «Физико-химические свойства наночастиц хитина и полиэлектролитных комплексов на их основе в водных растворах».
Исполнитель: м.н.с. Мартакова Ю.В.
Руководитель: *к.ф-м.н. Перевязко И.Ю.*
Место стажировки: ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Изучены физико-химические свойства наноразмерных частиц хитина (НЧХ), включая бинарные смешанные системы биополимерных наноразмерных частиц и полиэлектролитов.

Изучены и оценены электроповерхностные, молекулярно-гидродинамические, конформационные и оптические свойства ультрадисперсий биополимеров (НЧХ, гидрозолей на их основе и бинарных систем, включающих НЧХ и сульфатированные полисахариды), а также изучено структурообразование ультрадисперсных систем и полиэлектролитных комплексов на их основе.

Наночастицы на основе биополимеров имеют огромный потенциал для применения в различных областях науки и промышленности. В частности, данные объекты могут быть использованы как средства доставки лекарств и генетической информации в клетку, создания биосенсоров, а также много-функциональных материалов. Найденные фундаментальные закономерности в поведении и свойствах наночастиц и комплексов на их основе могут послужить основой для создания новых функциональных наносистем с заданными свойствами.

2. Проект №16-33-50269 мол_нр «Оптические и гидродинамические свойства гибридных частиц на основе наноцеллюлозы и оксидов металлов».
Исполнитель: м.н.с. Мартаков И.С.
Руководитель: к.ф-м.н. Лебедева Е.В.
Место стажировки: ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

В ходе реализации проекта были детально исследованы свойства индивидуальных (наноцеллюлоза, оксиды алюминия и титана) и гибридных наночастиц в растворах. Изучена серия гибридных систем, отличающихся видом оксида металла и суммарным зарядом поверхности, методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, вискозиметрия, рефрактометрия, денситометрия), оптики (динамическое светорассеяние, двойное лучепреломление в потоке). Получены гидродинамические радиусы, коэффициенты поступательной и вращательной диффузии, коэффициенты скоростной седиментации, оптические коэффициенты сдвига. Рассчитаны молекулярные массы гибридных систем, получены сведения о степени асимметрии их формы. Показано, что небольшое количество оксидов металлов (5%), которое лишь частично погашает поверхностный отрицательный заряд наноцеллюлозы, не оказывает значительного изменения асимметрии формы гибридной частицы, а также не снижает величины эффекта Максвелла, по сравнению с исходными золями наноцеллюлозы. При увеличении содержания частиц оксидов металлов (128% от массы наноцеллюлозы) происходит перезарядка поверхности наноцеллюлозы, полученные гибридные частицы имеют положительный заряд поверхности. При повышенном содержании неорганических наночастиц, гибридные золи также проявляют эффект Максвелла, по величине значений сопоставимый с исходным золем наноцеллюлозы.

3. Проект №16-33-50088 «Винилирование сероорганических соединений карбидом кальция – перспективный путь получения мономеров».
Исполнитель: м.н.с. Гырдымова Ю.В.
Руководитель: к.х.н. Родыгин К.С.
Ведущая организация: ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Основной задачей проекта являлась разработка метода получения виниловых тиоэфиров из дисульфидов с использованием карбида кальция в качестве винилирующего агента. В качестве субстратов использовались алифатические, ароматические, гетероциклические и сесквитерпеновый дисульфиды различного строения. Высокие выходы целевых тиоэфиров получены при винилировании алифатических и ароматических дисульфидов. Использование ациклических субстратов с разветвленной цепью, а также *мета*-замещенных арома-

тических дисульфидов приводит к заметному снижению выходов.

Проекты РНФ
«Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами»

1. Грант РНФ №16-13-10367 «Дизайн гибридных полифункциональных биомолекул на основе терпенофенолов и порфиринов как путь к новым мультитаргетным лекарственным кандидатам».
Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Наработаны изоборнилфенолы и их производные с *N*, *O*, *S*, *Hal*-содержащими функциональными группами. Впервые синтезированы 2,6-диизоборнил-4-меркаптометилфенол и 2-изоборнил-4-(3-меркаптопропил)-6-метилфенол. Установлено, что для формирования тиольной группы в зависимости от длины спейсера между SH-группой и бензольным кольцом изоборнилфенола необходимо использовать различные методы: изоборнилфенол с тиопропильной группой синтезирован путем щелочного гидролиза соли изотиурония; изоборнилфенол с тиометильной группой синтезирован через восстановление соответствующего тиоацетата $LiAlH_4$.

За отчетный период синтезированы амидные конъюгаты на основе хлоринов *а*-ряда с 2,6-диизоборнилфенольными фрагментами. Для формирования амидной связи были использованы как обычные реакции активированных карбоксильных групп («активация» действием реагента Мукаяма), так и особенности реакционной способности экзоцикла метилфеофорбида *а*.

Отработаны методики смешанноальдегидной тетрапиролльной конденсации для наработки несимметрично замещенных тетраарилпорфиринов, содержащих фенольную гидроксильную группу в *пара* и *мета*-положении по отношению к порфириновому макроциклу. Несимметричнозамещенные тетраарилпорфирины, содержащие фенольную гидроксильную группу в *пара*- и *мета*-положении по отношению к порфириновому макроциклу, наработаны в количествах достаточных для проведения запланированных на 2017 год модификаций и получения соответствующих производных для первичной оценки биологической активности.

Исследована антиоксидантная активность изоборнилфенолов и их серосодержащих производных, а также конъюгатов с диизоборнилфенольным и хлориновым фрагментами в химической (по способности взаимодействовать с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом) и в биологических модельных системах (по способности ингибировать процессы перекисного окисления липидов головного мозга лабораторных мышей; по степени ингибирования H_2O_2-индуцированного гемолиза, торможения накопления вторичных продуктов перекисного окисления липидов и окисления оксигемоглобина в эритроцитах).

Установлено, что соединения с двумя терпеновыми заместителями (2,6-диизоборнил-4-меркаптометилфенол и 2,6-диизоборнил-4-метилфенол) существенно более активны, чем соединения с одним терпеновым фрагментом (2-метил-4-(3-меркаптопропил)-6-изоборнилфенол и 2-изоборонил-6-метилфенол). Введение в молекулу изоборнилфенола SH-группы (в *пара*-положение по отношению к фенольному гидроксилу) статистически значимо усиливает антиоксидантную активность. По комплексу показателей наибольшая мембранопротекторная активность отмечена для 2,6-диизоборнил-4-меркаптометилфенола.

Результаты оценки антиоксидантной активности синтезированных за отчетный период конъюгатов с диизоборнилфенольным и хлориновым фрагментами в молекуле позволяют предполагать наличие у них нейропротекторной активности, что свидетельствует о перспективности дальнейшего исследования этих и родственных им соединений.

2. Грант РНФ №16-13-10148 «Функциональные металлизированные системы на основе синтетических и биополимеров: структура и физические свойства в растворах».
Руководитель: Цветков Н.В. (ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет»).
Основной исполнитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.
Исполнитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Проведено исследование агрегативной устойчивости нанокристаллических частиц полисахаридов.

Методами динамического светорассеяния, вискозиметрии, седиментации, денсинометрии, рефрактометрии, двойного лучепреломления,

и электрически индуцированного дихроизма были исследованы гидрозоли нано-кристаллической целлюлозы.

Государственные контракты

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

Проведен весь цикл доклинических исследований лекарственного средства гемореологического действия на основе гидроксиэтилкрахмала, функционализированного фрагментами 2,6-диизоборнилфенола.

Исследования фармакологической активности показали, что внутривенное введение ГЭК-ДБ повышает выживаемость животных по сравнению с препаратом сравнения – мексидолом на 10%, снижает выраженность неврологического дефицита, улучшает реологические свойства крови и микроциркуляцию. Установлены механизмы действия фармацевтической субстанции ГЭК-ДБ.

Разработаны методики качественного и количественного анализа фармацевтической субстанции (ФС). Разработаны проекты фармакопейной статьи предприятия на ФС и ЛС в соответствии с требованиями ОСТ 91500.05.001-00. Проведена адаптация лабораторной методики синтеза ФС к опытному производству.

Разработана технология получения лекарственного средства (5% раствор ФС ГЭК-ДБ для инъекций, далее ЛС). В соответствии с требованиями ОСТ 64-02-003-2002 разработаны лабораторный и опытно-промышленный регламенты получения ЛС, методики анализа его качества. Проведена валидация разработанных методик анализа ФС и ЛС в соответствии с требованиями регламентирующей документации и специфических руководств. Соответствие, полученных результатов критериям приемлемости, позволяет сделать заключение о корректности применения разработанных методик в качестве методов контроля качества ФС и ЛС.

Проведены доклинические исследования общей токсичности ЛС. Исследование острой токсичности показало, что введение ФС и ЛС в максимально допустимом для введения объеме не оказывает токсического действия на организм животных, не приводит к их гибели. Введение ФС и ЛС крысам и мышам в максимально возможном объеме не позволило достигнуть дозы, вызывающей гибель животных. Исследование хронической токсичности ФС и ЛС показало, что при внутрибрюшинном введении крысам и внутривенном введении кроликам препарат не оказывает токсического действия на функциональное состояние органов и систем организма животных. Установлено, что ЛС не обладает мутагенными свойствами.

Проведены доклинические исследования специфической токсичности ЛС. Установлено, что курсовое применение ФС в дозах 200 и 2000 мг/кг, не оказывает существенного иммунотоксического влияния. ФС и ЛС обладают аллергизирующими свойствами в виде повышения анафилактогенной активности в реакции общей анафилаксии, более выраженной у самок. Исследована репродуктивная токсичность ФС. Большинство показателей, характеризующих анте- и постнатальное развитие потомства, не отличались от контрольных значений. Введение ФС на стадиях созревания половых клеток не приводит к снижению плодовитости животных и не оказывает отрицательное влияние на состояние их потомства. Таким образом, в результате проведенных доклинических исследований ЛС подтверждена его эффективность и безопасность.

Подготовлены проекты плана клинического исследования ЛС для медицинского применения и брошюры исследователя, инструкция по применению лекарственного препарата.

Хоздоговорные работы

1. Договор № 227/15 от 26.12.2015 г. на предоставление услуг «Исследование химического состава флорентинной воды пихты и сосны, водного экстракта пихты и сосны, спиртового экстракта пихты, сосны и кедра».
Организация-заказчик: КГАУ «КРИТБИ», г. Красноярск.
Исполнитель: к.х.н. Хуршкайнен Т.В.

Исследован химический состав флорентинной воды пихты и сосны, изучен состав экстрактивных веществ водного экстракта древесной зелени пихты и сосны. Исследован химический состав спиртового хвойного экстракта пихты и сосны.

2. Договор № 160085 от 29.01.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Выполнение отбора и анализа проб высококонцентрированных газов».
Организация-заказчик: АО «Монди СЛПК», г. Сыктывкар.
Исполнитель: к.х.н. Белый В.А.

Определено количественное содержание серосодержащих компонентов высококонцентрированных газов в целях анализа эффективности работы угольных фильтров АО «Монди СЛПК», проведен хроматографический анализ отобранных проб.

3. Договор № 2/2016 от 01.03.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Получение стандартного раствора сульфатного скипидара филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме».
Организация-заказчик: ОАО «Группа «Илим», г. Коряжма.
Исполнитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Выделен и очищен образец сульфатного скипидара, проанализирован его состав. Составлен стандартный образец сульфатного скипидара.

4. Договор № 1/2016 от 01.03.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Получение единого стандартного раствора лигнинных веществ филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме».
Организация-заказчик: ОАО «Группа «Илим», г. Коряжма.
Исполнитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

Выделены стандартные растворы лигнина из щелоков, получен стандартный раствор лигнинных веществ.

5. Договор от 10.03.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Приготовление стандартного раствора лигнинных веществ филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме».
Организация-заказчик: ФБУЗ «ЦГиЭ в Архангельской области», г. Коряжма.
Исполнитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

Получен стандартный раствор лигнин-содержащих компонентов ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме» с целью определения лигнинных веществ в питьевых, природных, сточных и очищенных сточных водах данного предприятия.

6. Договор № 3/2016 от 12.04.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Анализ образцов сип-панелей «EGGER» и «Калевала» на содержание формальдегида».
Организация-заказчик: ИП Пахомова Л.П., г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Выполнен анализ образцов сип-панелей «EGGER» и «Калевала» на содержание формальдегида.

7. Договор № 020316 от 15.04.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Отбор и анализ проб воздуха в кислородопроводе ГБУ РК «ГУМТОЗРК» г. Сыктывкара на содержание трихлорэтилена, продуктов его распада и других органических веществ».
Организация-заказчик: ГБУ РК «ГУМТОЗРК», г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Садыков Р.А.

Отобраны пробы воздуха для качественного и хроматографического анализа на трихлорэтилен. Определено содержание паров трихлорэтилена, продуктов его распада и других органических веществ в кислородопроводе.

8. Договор № 4/2016 от 23.05.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Создание феромонных препаратов для мониторинга стволовых вредителей леса – короедов и черных усачей».
Организация-заказчик: ООО «Норвуд СМ», г. Сыктывкар.
Исполнитель: к.х.н. Фролова Л.Л.

Синтезирован *цис*-вербенол и 2-ундециклоксиэтанол-1. Подобран оптимальный состав привлекающих смесей феромонов для короеда и черного усача.

9. Договор № 14306 от 21.06.2016 г. на выполнение научно-исследовательских работ «Проведение физико-химических анализов образцов углей».
Организация-заказчик: ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск.
Исполнитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Проведен физико-химический анализ образцов углей: термоанализ углей в инертной, окислительной средах, ИК-спектроскопия.

10. Договор № 10/1-2013КМ от 26.09.2016 г. на создание научно-технической продукции «Выполнение исследования покрытий электродов».
Организация-заказчик: ООО «ЭЦПБ», г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Определен фазовый состав компонентов электродов.Оценено соответствие представленного материала требованиям стандарта.

11. Договор от 17.08.2016 г. «Оценка воздействия на окружающую среду при производстве удобрения «Чудозем I» и «Чудозем II».
Организация-заказчик: ООО «Спецхимагро», г. Кирово-Чепецк.
Исполнитель: к.х.н. Хуршкайнен Т.В.

Проведен анализ воздействия производства удобрений на окружающую среду.

12. Договор № 4/2016 от 16.08.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Анализ состава образцов минерального сырья и выработка рекомендаций по направлениям коммерческого использования исследованного сырья».
Организация-заказчик: ООО «ИзвестКом», г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Выполнен анализ состава образцов минерального сырья и выработаны рекомендации по направлениям коммерческого использования исследованного сырья.

13. Договор № 160995 от 22.11.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Аналитическое исследование образцов включений в лиственной целлюлозной массе».
Организация-заказчик: АО «Монди СЛПК», г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Физико-химическим методом анализа установлен состав включений в лиственной целлюлозной массе.

14. Договор № 12/1-2016КМ от 28.12.2016 г. на создание научно-технической продукции по теме: «Выполнение исследования образцов водогазопроводной трубы».
Организация-заказчик: ООО «Горстрой», г. Сыктывкар.
Исполнитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Проведено определение химического состава и качества основы и покрытия водогазопроводной трубы. Оценено соответствие представленного материала требованиям спецификации.

Программа «УМНИК».

1. Создание новых производных хлорофилла *а* для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.
Руководитель: к.х.н., м.н.с. Старцева О.М.

Исследование методов получения соединений на основе производных хлорофилла *а* и олигоэтиленгликолей для создания перспективных веществ для фотодинамической терапии. Проведение биологических испытаний для определения перспективности порфиринов с полиэфирными фрагментами в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Полученные соединения имеют неизменный состав, обладают растворимостью в воде и физиологических жидкостях (за счет водородных связей и внедрения катионных функциональных групп). Их растворимость не зависит от pH-среды, так как внедряемые олигоэтиленгликольные фрагменты являются электронейтральными полярными группами. Эти производные должны проявлять высокую тропность к злокачественным новообразованиям, поглощать в красной области спектра.

2. Создание биосовместимых и биодеградируемых материалов на основе производных природных полимеров Республики Коми.
Руководитель: м.н.с. Мартакова Ю.В.

Целлюлоза является главной составной частью клеточных стенок растений и одним из самых распространенных воспроизводимых в природе полимеров. Материалы, полученные на основе целлюлозы, обладают высокой

функциональностью и хорошими механическими свойствами, однако, исходя из запросов времени, требования к их эффективности и функциональности постоянно повышаются. В последнюю четверть века интенсивно развивается новое биомедицинское направление в использовании целлюлозы, ее производных или композитов в качестве матриц для доставки и/или выделения фармацевтических и лекарственных веществ.

К числу целлюлозных материалов, обладающих необходимыми для указанной функциональности качествами, относятся гидроколлоидные гели (далее – гидрогели) (ГГ) на основе целлюлозы и ее производных.

Данная работа была посвящена получению гидроколлоидных систем путем их формования из растворов, изучению кинетики гелеобразования, физико-химических свойств гидрогелей (ГГ) и возможности их практического использования.

Полученные в виде гидрогелей биоматериалы являются *супернабухшими системами* и *“smart”* полимерами. Химические свойства гидрогелей зависят от способа регенерации, а набухание в коллапсированном состоянии – от pH среды. Полученные композиты гидрогелей с серебром проявляют устойчивую антимикробную активность в отношении бактериальных культур *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli.*

3. Разработка методологии получения полифункциональных порошковых продуктов на основе макулатурного сырья.
Руководитель: м.н.с. Канева М.В.

Для развития направления использования макулатурного сырья в качестве альтернативы ценному растительному сырью при получении полифункциональных целлюлозосодержащих порошковых продуктов был проведен ряд его структурно-химических модификаций. По результатам проведенных экспериментов определено, что эффективная деструкция вторичного сырья получена при его предварительном экстрагировании в горячей воде (T = 100°C) и дальнейшей обработке растворами $TiCl_4$ с весовым соотношением «Ti^{4+}:сырье» более 30 мг/г.

Обработка макулатурного сырья растворами тетрахлорида титана привела не только к его деструкции, образуя при этом тонкодисперсные продукты, но и модификации поверхности сырья за счет адсорбции титансодержащих групп, что сказалось на увеличении конечного выхода порошковых продуктов. Выявлено, что, варьируя концентрацию Ti^{4+} в растворах $TiCl_4$, можно получать порошковые продукты с различной степенью модификации. Назначение и предполагаемое направление использования полученных продуктов являются определяющими факторами в выборе условий обработки.

4. Создание новых серосодержащих терпеноидов, обладающих иммуностимулирующим действием.
Руководитель: м.н.с. Пестова С.В.

В процессе выполнения проекта были разработаны и применены наиболее удобные методы получения терпеновых тиолов. Проведены оптимизация и выбор наиболее селективного метода защиты гидроксильных групп моносахаридов. Получены субстраты на основе диизопропилиденовых моносахаридов и последующее внедрение их в структуру монотерпеноида. Проведено окисление синтезированных сульфидов до сульфоксидов различными окислителями. Получены сульфиды и сульфоксиды со свободными гидроксильными группами. Для подтверждения структуры полученных субстратов были использованы различные физико-химические методы анализа (спектральные, хроматографические и т.д.). Проведена оценка токсичности, мембранопротекторной и антиоксидантной активности синтезированных серосодержащих монотерпеноидов с моносахаридными фрагментами, которая показала, что наиболее активными в отношении гидроксильного радикала являются сульфоксиды, содержащие фрагменты диацетонгалакто- и фруктопиранозы.

5. Разработка методов синтеза терпеновых тиоспиртов, обладающих радиопротекторной активностью.
Руководитель: м.н.с., асп. Банина О.А.

Модификация терпеновых соединений серасодержащими реагентами позволяет получать широкий спектр ценных продуктов, среди которых можно выделить тиолы, сульфоксиды, тиолсульфонаты, сульфенамины и сульфинамины. Не меньший интерес, с точки зрения

асимметрического синтеза и медицины, представляют терпеновые соединения, в структуре которых помимо сульфгидрильной группы содержится также и гидроксильная. Данные соединения по своему функциональному составу являются аналогами широко применяемых радиопротекторов – димеркапрола и ацетилцистеина. Основные недостатки данных противолучевых препаратов – достаточно высокая токсичность и большое число побочных эффектов. Сочетание в молекуле тиоспирта липофильного малотоксичного терпенового фрагмента и сульфгидрильной группы позволяет прогнозировать меньшее число негативных воздействий на организм.

В настоящем проекте разработаны малостадийные и селективные методы синтеза терпеновых тиоспиртов на основе кислородсодержащих производных α-, β-пинена и 3-карена. Получена серия из пяти гидрокситиолов с различным взаимным расположением гидроксильной и тио-групп.

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

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

Волокнистые керамические материалы получены биотемплатным методом синтеза. В качестве темплатов были синтезированы и применены низкозамещенные (степень замещения ≤0.3) простые эфиры целлюлозы: циаиоэтил-, амидоэтил- и карбоксиметилцеллюлоза, ранее не применявшиеся в качестве темплатов для получения керамических волокон. В качестве сырья для синтеза целлюлозных образцов служила беленая целлюлоза хвойных пород древесины (степень полимеризации ≈ 850), получаемая из возобновляемого сырья Республики Коми. Образцы, полученные с применением золей Al_2O_3 (размер частиц – 20±5 нм), обладают значительно более высокими текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности – 70–160 м^2/г), чем в случае полученных после пропитки $AlCl_3$ (удельная площадь поверхности – 13–62 м^2/г), что связано с наличием собственной развитой поверхности наночастиц золя Al_2O_3. Длина полученных волокон составляет 200–1000 мкм, толщина – 2–20 мкм. Выбор темплата и прекурсора оксида металла позволяет регулировать толщину получаемых керамических волокон с сохранением их длины, а следовательно, повышать или понижать их анизотропию. Пористость Al_2O_3, получаемого обжигом целлюлозных темплатов, пропитанных $AlCl_3$, задается в основном темплатом и режимом его термической обработки. Насыпная плотность полученных волокон составляет 100±20 кг/м^3. Характеристики получаемых наноструктурированных алюмооксидных волокон и область их применения могут быть заданы сочетанием направленной функционализации целлюлозного темплата и природой прекурсора неорганического материала. Перспективные области применения пористых алюмооксидных волокон – это использование их в качестве носителей катализаторов, структурных элементов керамических фильтров и мембран, а для плотных непористых волокон – армирование различных материалов (металлов, керамики, полимеров).

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

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

Проведен комплекс спектроскопических исследований в диапазоне 190–1100 нм для допированных титанатов висмута $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M = Fe, Ni, Cu), полученных гидротермальным методом. Определено, что начало поглощения для всех образцов наблюдается в ближней ультрафиолетовой области (~230 нм). Для рассматриваемых соединений наблюдались как прямые, так и непрямые электронные переходы. Величина запрещенной щели, соответствующая прямым и непрямым электронным переходам, изменялась от 1,6 до 3,15 эВ, поэтому энергии квантов видимого света ($\lambda \geq 380$ nm) достаточно для фотовозбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. На основании этих данных предложено отнести допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора к потенциальным фотокаталитически активным материалам в видимом диапазоне излучения. Оценку фотокаталитической активности рассматриваемых соединений проводили по результатам разложения органического красителя родамина Б под действием видимого излучения. Выявлено, что все титанаты висмута со структурой типа пирохлора: $Bi_{1.6}Ti_2O_{6.7}$ и $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M = Fe, Ni, Cu) проявляют фотокаталитическую активность в видимом свете, причем в случае допи-

рованных соединений наблюдалось увеличение активности, что, вероятнее всего, обусловлено сдвигом поглощения света в длинноволновую область в результате допирования. В то же время известный аналог – диоксид титана – в модификации анатаза фотокаталитической активности в данных условиях не проявлял, в связи с чем заключено, что допированные титанаты висмута $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M = Fe, Ni, Cu) могут выступать как фотокатализаторы в соответствующих областях применения.

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

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

На сегодняшний день все большее значение приобретает поиск новых биологически активных веществ, обладающих противогрибковой и антимикробной активностями. Однако недостатком их часто является повышенная токсичность. Так, большинство препаратов, направленных на борьбу с грибковой инфекцией, могут вызывать кожные поражения, аллергию и токсические поражения внутренних органов. Кроме того, лечение заболеваний, вызываемых рядом бактерий, осложняется множественными механизмами резистентности бактерий к антибиотикам. Поэтому цель работы – разработка способов получения новых серосодержащих терпеноидов – перспективных биологически активных веществ, обладающих антимикробной активностью.

Задачи первого года работы: синтез терпеновых тиолов различных структур; отработка методики окисления тиолов с использованием диоксида хлора; поиск оптимальных условий окисления каждого из тиолов с целью достижения высоких выходов сульфонов, сульфонилхлоридов, тиолсульфонатов и сульфокислот.

В процессе выполнения первого этапа работы были получены терпеновые тиолы ментановой, карановой, пинановой и изоборнановой структур. Исследованы закономерности окисления серосодержащих терпеноидов диоксидом хлора. Изучено влияние структуры терпенового фрагмента, природы растворителя, мольного соотношение тиол : окислитель, порядка смешения реагентов на направление протекания реакции и состав продуктов окисления. Подобраны оптимальные условия для селективного окисления каждого из тиолов. Для подтверждения структуры полученных субстратов были использованы различные физико-химические методы анализа (спектральные, хроматографические и т.д.).

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

Стипендия Президента РФ СП-2456.2016.1 вручена научному сотруднику, к.х.н. **Кривошапкиной Елене Федоровне** за разработку мембранно-каталитических систем с наноструктурированным оксидным слоем для комплексной очистки отходящих газов.

Премия Правительства Республики Коми в области научных исследований за 2016 год вручена аспирантке очной формы обучения, м.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений **Сукрушевой Ольге Владимировне** за научную работу «Новые полифункциональные антиоксиданты, перспективные для применения в медицине и технике».

Благодарственное письмо Правительства Республики Коми за вклад в формирование и развитие инновационной системы Республики Коми вручено старшему научному сотруднику, к.х.н. лаборатории керамического материаловедения **Ситникову Петру Александровичу.**

Почетная грамота Федерального государственного бюджетного учреждения науки Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук вручена:

заведующему лабораторией ультрадисперсных систем, к.х.н. **Кривошапкину Павлу Васильевичу** за значительный вклад в развитие научных исследований;

научному сотруднику лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, к.х.н. **Худяевой Ирине Степановне** за успешную научную работу по выполнению плановых научно-исследовательских тематик;

младшему научному сотруднику лаборатории химии растительных полимеров **Шахматову Евгению Геннадьевичу** за успешную научную работу по выполнению плановых научно-исследовательских тематик;

ведущему электронику лаборатории физико-химических методов исследования **Кузнецову Сергею Петровичу** за многолетнюю и плодотворную работу.

Диссертации, ученые звания

ПИЙР ИРИНА ВАДИМОВНА

24 ноября 2016 г. в г. Санкт-Петербург на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» состоялась защита диссертации «Катионзамещенные титанаты и ниобаты висмута с каркасной (тип пирохлора) и перовскитоподобной слоистой структурами: кристаллохимические, электрические и магнитные свойства» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Научный консультант:
д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Чежина Н.В.

Официальные оппоненты:
д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии Института естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» Черепанов В.А.;
д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН» Красненко Т.И.;
д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник НИИ Физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» Пак В.Н.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН».

Актуальность: многокомпонентные ниобаты и титанаты висмута, относящиеся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита в последнее десятилетие привлекают внимание как в плане теоретических и экспериментальных исследований, так и в виде практических разработок для получения новых материалов с целью создания электронных приборов и устройств хранения информации нового поколения. Так, титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса, являются сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри, сохраняют сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур, перспективны для использования в радио-, акусто- и оптоэлектронике, для изготовления радиотехнических конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, гидроакустических устройств, пироэлектрических приемников инфракрасного излучения. Допированные титанаты висмута на основе $Bi_4Ti_3O_{12}$, проявляющего сегнетоэлектрические свойства, могут быть перспективны как бессвинцовые сегнето- и пьезоэлектрические материалы. В последние годы соединения на основе фаз Ауривиллиуса, содержащие парамагнитные металлы, активно изучаются в связи с перспективой использования их в качестве мультиферроиков и основы материалов для спинтроники. Висмутсодержащие ниобаты и титанаты со структурой типа пирохлора пригодны и экономически эффективны для практического применения, в частности, как материалы для микроволновых и радиочастотных устройств. Определяющим фактором является низкая температура обжига при послойном нанесении компонентов с целью миниатюризации многослойных конденсаторов. Поиск соединений, демонстрирующих взаимосвязанные магнитные и электрические эффекты, продолжает оставаться актуальной задачей в материаловедении и активизируется в настоящее время в связи с появляющимися реальными перспективами использования мультиферроиков в новых областях приборостроения и устройствах хранения информации. Такие кооперативные явления, как сегнетоэлектричество и ферро(антиферро)-магнетизм, возможные взаимо-

связь и взаимовлияние между ними в полифункциональных материалах обусловлены как локальным распределением парамагнитных атомов в кристаллических структурах, так и процессами разупорядочения атомов в сложных структурах, в частности, в структуре типа пирохлора. Недавно получены тройные железо- и марганецсодержащие ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, установлено нахождение обширных областей их образования. Подобная ситуация реализуется в тройных системах: оксидов висмута, ниобия и малого по размеру элемента (цинка, магния, никеля) с разным по величине и положению на фазовой диаграмме «полем стабильности пирохлора». Ниобаты висмута, содержащие вышеупомянутые элементы и относящиеся к структурному типу пирохлора, несколько отличаются по стехиометрии, но для всех характерно распределение замещающих катионов по нескольким позициям и смещение атомов висмута и одного из атомов кислорода (O') от центра их позиций, характерных для структуры идеального пирохлора $A_2B_2O_6O'$. Распределение катиона *B* в позициях висмута влияет на количество вакансий в подрешетке висмута и на стехиометрию соединения. По аналогии с упомянутыми ранее тройными ниобатами висмута, присутствие заметных количеств малого по размеру в сравнении с висмутом катиона переходного элемента приведет к стабилизации соединений со структурой типа пирохлора и, тем самым, позволит получить допированные титанаты висмута при температурах существенно более низких, чем температуры получения пирохлоров с редкоземельными элементами – $Ln_2Ti_2O_7$. Так, $Bi_2Ti_2O_7$ привлекателен как диэлектрик – потенциальный заменитель титаната свинца, однако он имеет серьезные ограничения в использовании вследствие невысокой термической стойкости. В настоящей работе основной задачей является исследование влияния природы допирующего элемента на катионное распределение (разупорядочение), локального окружения атомов в титанатах висмута, содержащих хром, марганец, железо и медь на термостабильность соединений со структурой типа пирохлора и на их функциональные свойства. Сопоставление свойств замещенных соединений на основе ниобатов и титанатов висмута со структурой типа пирохлора со свойствами допированных аналогичными элементами титанатов висмута со слоистой перовскитоподобной структурой с одним типом замещения *B*-позиций позволит выявить роль антиструктурного разупорядочения в соединениях со структурой типа пирохлора на их свойства. Поскольку возможности практического использования многокомпонентных титанатов и ниобатов висмута определяются их структурой, составом, стехиометрией, наличием вакансий в различных подрешетках, локальным распределением катионов, необходимо систематическое исследование этих систем в широком интервале составов и с помощью физических методов, дающих комплексную информацию об электронном строении соединений. Это позволит разработать научную основу получения многокомпонентных титанатов висмута с прогнозируемыми свойствами.

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы Института химии Коми НЦ УрО РАН, тема – «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994). Исследования выполнялись при поддержке программы ОФИ Урал № 12-3-021 КНЦ, программы УрО РАН № 13-3-НП-339 и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00132 А; № 14-03-31175 мол_а; № 15-03-09173 А).

Цель работы: установление закономерностей влияния природы и катионного распределения атомов переходных элементов в системах Bi_2O_3- $TiO_2(Nb_2O_5)$-$MO(M_2O_3)$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) со структурами типа пирохлора и слоистой перовскитоподобной структурой на состав, строение и свойства соединений.

Задачи исследования:

1. Синтез замещенных ниобатов висмута и твердых растворов титанатов висмута, оптимизация методик синтеза для получения высокодисперсных порошков и функциональной керамики.
2. Установление интервалов устойчивости (концентрационных и температурных) новых допированных титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора.
3. Изучение возможности изовалентного и гетеровалентного замещений атомов в двух типах катионных позиций структуры пирохлора.

4. Исследование магнитных характеристик синтезированных соединений; изучение факторов, определяющих магнитное поведение и агрегацию атомов парамагнитных элементов в допированных титанатах и ниобатах висмута.
5. Определение электрического поведения допированных титанатов и ниобатов висмута в зависимости от природы, концентрации допанта, температуры и парциального давления кислорода.
6. Определение состояния окисления атомов допирующих элементов и установление взаимосвязи «состав – структура – катионное распределение – свойства (проводимость, магнитное поведение)» с целью прогнозирования состава новых материалов на основе титанатов и ниобатов висмута, перспективных для новых приложений электронного приборостроения и электрохимических устройств.

Научная новизна: в целях получения материалов для электрохимических и электронных устройств впервые синтезированы Cr-, Mn-, Fe-, Cu-содержащие титанаты висмута со структурой типа пирохлора, стабильные в широком (до температур плавления) интервале температур, в которых возможно контролируемое образование вакансий в катионной (по висмуту) и анионной подрешетках в результате изо- и гетероизоморфного замещения.

Предложены модели распределения атомов допанта по катионным позициям в $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (где *M* – Cr, Mn, Fe, Cu), кристаллографические формулы, учитывающие дефектность *A*- и O' – подрешеток. Установлено влияние природы допирующего элемента и его распределения по катионным позициям структурного типа пирохлора, определяющее стабильность допированных титанатов висмута, их магнитные и электрофизические свойства.

На основе исследования электрофизических свойств $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) в зависимости от частоты прилагаемого поля, температуры, парциального давления кислорода, установлено, что допированные титанаты висмута, относящиеся к структурному типу пирохлора, являются смешанными электронно-ионными проводниками с доминированием электронной проводимости и увеличивающейся долей ионной проводимости при малых концентрациях допанта.

Выявлены структурные фазовые превращения, особенности магнитного поведения в новых твердых растворах замещения титаната висмута $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) со слоистой перовскитоподобной структурой, обуславливающие вероятность появления свойств мультиферроика.

Теоретическая и практическая значимости: теоретическая значимость работы определяется научной новизной сведений, характеризующих замещенные титанаты и ниобаты висмута, которые обладают широким спектром практически полезных для современных технологий свойств, зависящих от вариаций состава. Результаты изучения распределения допантов по катионным позициям структурного типа пирохлора существенны для понимания возможностей межатомных взаимодействий в соединениях. Также эти сведения представляют значительный интерес для решения практических задач, поскольку магнитные, электрические и транспортные свойства сложных оксидов определяются катионным распределением допантов, что обуславливает локальную симметрию координационного окружения, дефектность катионной и анионной подрешеток.

Данные, полученные в результате настоящего исследования, являются научной основой поиска новых соединений на основе ниобатов и титанатов висмута, стабильных в широком температурном и концентрационном интервалах, разнообразных по составу и свойствам (диэлектрики, конденсаторы, ионные и смешанные проводники, фотокатализаторы), что открывает широкие возможности получения новых материалов, перспективных для многих критически важных приложений. Материалы на основе допированных титанатов и ниобатов висмута структурного типа пирохлора, в связи с установленной в них смешанной проводимостью, перспективны как основа для получения материалов для электронных и электрохимических устройств.

МИХАЙЛОВ ВАСИЛИЙ ИГОРЕВИЧ

6 декабря 2016 г. в г. Санкт-Петербург на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук состоялась защита диссертации «Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III)» на соискание ученой степени канкандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный руководитель:
к.х.н., доцент, заведующий лабораторией ультрадисперсных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Коми НЦ УрО РАН Кривошапкин П.В.

Официальные оппоненты:
д.х.н., профессор, декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета Авдин В.В.;
к.х.н., ведущий научный сотрудник Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Голубева О.Ю.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

Актуальность: работа направлена на решение фундаментальной задачи синтеза и исследования высокодисперсных систем оксидов алюминия и железа (III) для создания наноструктурированных материалов различной морфологии с заданными свойствами.

Благодаря уникальным свойствам материалов в наноструктурном состоянии, они имеют широкое применение в промышленности, информационных технологиях, биотехнологиях и медицине. Особый интерес вызывают композиционные наноматериалы, обладающие новыми свойствами, которых нет ни у одного из компонентов в отдельности. Вследствие широкого развития промышленности и технологий разработка наноструктурированных композиционных материалов с новыми или улучшенными свойствами является актуальной задачей. Достаточно часто такие материалы благодаря высокоразвитой поверхности используются в качестве адсорбентов и катализаторов.

Наиболее перспективными для получения композиционных наноматериалов являются методы «мягкой» химии – золь-гель и гидротермальный. Данные подходы относительно просты и позволяют контролировать состав, дисперсность, размер и морфологию частиц, а следовательно, и свойства конечных продуктов. При использовании композиционных материалов в промышленных масштабах, помимо высокой эффективности, важным фактором является стоимость продукта. Снижение стоимости может быть осуществлено путем использования недорогих прекурсоров, «мягких» методов синтеза и отказа от органических растворителей в пользу водных систем. Актуальной задачей является также синтез агрегативно-устойчивых золей, это необходимое условие при получении новых наноматериалов с воспроизводимыми свойствами.

В данной работе выбор системы «оксид алюминия – оксид железа» основан на: 1) способности образовывать устойчивые золи в водной среде, 2) известных каталитических и сорбционных свойствах композитов данного состава, полученных методом пропитки оксида алюминия в растворах солей железа, 3) низкой стоимости и высокой доступности прекурсоров вследствие широкой распространенности элементов, 4) слабой изученности или отсутствии данных о свойствах композиционных материалов различных форм состава оксид алюминия – оксид железа, полученных с использованием золь-гель метода.

Цель работы – исследование физико-химических свойств композиционных материалов в виде порошков, волокон и пленок на основе оксидов алюминия и железа (III), полученных с использованием золь-гель, гидротермального и темплатного методов.

Задачи исследования:
1. Разработка методов получения порошков состава оксид алюминия – оксид железа (III)

золь-гель, гидротермальным методом и их комбинацией.

2. Разработка метода получения волокон на основе оксидов алюминия и железа с использованием волокнистой целлюлозы в качестве темплата.

3. Разработка метода получения мезопористых композиционных пленок с использованием водорастворимого пленкообразующего полимера.

4. Физико-химический анализ состава, морфологии, структуры и термических свойств формирующихся продуктов.

5. Оценка каталитической активности индивидуальных и композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа в модельной реакции разложения пероксида водорода.

6. Изучение сорбционных свойств композиционных материалов по отношению к токсичным соединениям Cr(VI).

7. Исследование взаимодействия частиц в дисперсных системах, процессов формирования оксидных фаз и взаимного влияния компонентов на состав и свойства материалов.

Научная новизна: впервые комбинацией золь-гель и гидротермального методов получены и комплексно исследованы композиционные порошки оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III), обладающие повышенной сорбционной емкостью по отношению к высокотоксичным соединениям Cr(VI).

Сочетанием золь-гель и темплатного методов получены и исследованы композиционные волокна на основе оксидов алюминия и железа (III). Предложен механизм, описывающий формирование волокон или трубок в нейтральной или кислой дисперсионной среде соответственно.

С использованием совместных золей гидроксидов металлов впервые получены и комплексно исследованы мезопористые композиционные пленки на основе оксидов алюминия и железа (III). Установлено, что в результате обжига композиций $Al(OH)_3$-$Fe(OH)_3$-поливиниловый спирт при 700°C происходит формирование наноструктурированных алюмооксидных пленок толщиной 7–10 мкм с равномерным распределением наночастиц оксида железа (III). Показана возможность варьирования текстурных, каталитических и оптических свойств в зависимости от состава.

Теоретическая и практическая значимости: теоретическая значимость работы заключается в описании механизмов формирования композиционных материалов с различной морфологией в зависимости от вида прекурсора и природы поверхности компонентов. Описанные механизмы позволяют адаптировать используемые подходы для получения материалов подобной морфологии на основе других оксидов.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования оксидных порошков, волокон и пленок в качестве каталитически и сорбционно-активных материалов для водоочистки (каталитическое разложение пероксида водорода и органических загрязнителей, сорбция соединений тяжелых металлов). Наноструктурированные пленки с варьируемыми оптическими и текстурными характеристиками могут быть использованы как составляющие оптических устройств и в качестве селективных мембранно-каталитических систем.

СУКРУШЕВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

21 декабря 2016 г. в г. Санкт-Петербург на заседании совета по защите диссертаций Д 212.230.02 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» состоялась защита диссертации «Функциональные производные терпенофенолов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:
д.х.н., профессор РАН, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Чукичева И.Ю.

Официальные оппоненты:
к.х.н., доцент, директор Института естественных и социально-экономических наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Новосибирский государственный педагогический университет» Кандалинцева Н.В.;
д.х.н., профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферой безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет им. С.М. Кирова» Васильев А.В.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Актуальность: пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ) являются наиболее представительным и популярным классом среди синтетических антиоксидантов (АО). Благодаря низкой токсичности, а также способности эффективно ингибировать процессы свободнорадикального окисления алкилированные фенолы используются для продления сроков службы и улучшения эксплуатационных качеств органических веществ и материалов. Алкилфенолы проявляют и биологическую активность, в том числе антибактериальные, противовоспалительные, противоопухолевые, радиопротекторные и ДНК-протекторные свойства, отдельные представители этого класса используются в качестве лекарственных препаратов.

Развитие современного мирового производства АО направлено на синтез многофункциональных структур. Основным подходом к получению данных соединений является введение дополнительных функциональных групп в молекулы фенолов. Такая модификация может привести к появлению новой активности либо к усилению уже имеющейся. Кроме того, возможно увеличение растворимости, появление свойств, способствующих адресной доставке соединений к защищаемой биосистеме и снижению уровня их токсичности.

Известно, что терпенофенолы, содержащие в качестве объемных заместителей изоборнильный фрагмент, являются физиологически активными веществами и обладают противовоспалительной, гемореологической и мембранопротекторной активностью, нейропротекторным и ретинопротекторным действием, влияют на мозговой кровоток и могут найти применение в фармацевтической промышленности для создания новых лекарственных препаратов. Кроме того, данные соединения могут применяться в качестве термостабилизаторов полимерных композиций при переработке жидких продуктов пиролиза. Введение дополнительных функциональных групп в молекулу изоборнилфенолов приводит к появлению новых свойств.

Таким образом, практически важным и актуальным направлением является синтез на основе изоборнилфенолов полифункциональных или гибридных структур, проявляющих комбинированное действие: сочетание антиоксидантной активности с другим функциональным действием.

Цель работы: синтез и исследование антирадикальных и антиоксидантных свойств новых функциональных производных на основе изоборнилфенолов.

Задачи исследования:
1. Синтез гибридных фенолов, содержащих изоборнильный и 1-фенилэтильный или 1-фенилпропильный фрагменты.

2. Введение функциональных групп (аллильной, гидроксипропильной и бромпропильной) в пара-положение изоборнилфенолов.
3. Синтез серо- и карбоксисодержащих производных на основе изоборнилфенолов.
4. Изучение антирадикальной и антиоксидантной активности, первичное тестирование токсичности.

Научная новизна: впервые исследовано алкилирование изоборнилфенолов стиролом и аллилбензолом в присутствии различных гомогенных и гетерогенных катализаторов. Синтезированы изоборнилфенолы с 1-фенилэтильным или 1-фенилпропильным заместителями. Получены и охарактеризованы индивидуальные диастереомеры 2-изоборнил-6-(1-фенилэтил)фенола и 2-изоборнил-4-метил-6-(1-фенилэтил)фенола. Показана эффективность различных гомогенных и гетерогенных катализаторов для алкилирования изоборнилфенолов стиролом и аллилбензолом.

Впервые осуществлена модификация изоборнилфенолов путем введения аллильной, гидроксипропильной и галогенпропильной групп в *пара*-положение по отношению к гидроксильной группе фенола.

Синтезированы новые серосодержащие производные изоборнилфенолов с атомами серы в составе различных функциональных групп.

Для увеличения растворимости и, соответственно, биодоступности 2,6-диизоборнил-4-метилфенола получены его карбоксисодержащие производные.

Теоретическая и практическая значимости: синтезированы новые гибридные антиоксиданты, представляющие собой производные изоборнилфенолов с 1-фенилэтильным или 1-фенилпропильным заместителями. Установлено, что эффективным катализатором алкилирования изоборнилфенолов стиролом является *пара*-толуолсульфокислота (5 моль%), алкилирования аллилбензолом – сульфокатионит ФИБАН К-1 (10 масс%).

Для получения перспективных антиоксидантов осуществлен синтез 4-(2,6-диизоборнил-4-метилфенокси)-4-оксобутановой кислоты, 4-аллил-2-изоборнил-6-метилфенола, 4-аллил-2,6-диизоборнилфенола, 4-(γ-гидроксипропил)-2-изоборнил-6-метилфенола, 4-(γ-гидроксипропил)-2,6-диизоборнилфенола, 4-(γ-бромпропил)-2-изоборнил-6-метилфенола и 4-(γ-хлорпропил)-2,6-диизоборнилфенола.

Синтезировано 10 новых серосодержащих производных различного строения на основе изоборнилфенолов. Установлены оптимальные условия для введения тиольной группы в *пара*-положение изоборнилфенолов.

Установлено, что синтезированные соединения являются весьма активными антиоксидантами. Величина константы скорости взаимодействия с пероксидными радикалами k_7 возрастает с увеличением числа алкильных заместителей и при замене фенилэтильного на фенилпропильный заместитель. Наибольшая антирадикальная активность отмечена для 2-изоборнил-6-(1-фенилпропил)-4-метилфенола. Показано, что введение гидроксипропильной, бромпропильной и серосодержащих групп в структуру 2-изоборнил-6-метилфенола приводит к увеличению антирадикальной активности. Среди серосодержащих производных наибольшей антирадикальной активностью обладает 1,2-бис[(4-гидрокси-3-изоборнил-5-метилфенил)пропилтио]этан.

Первичное биотестирование с использованием в качестве тест-объекта эритроцитов крови лабораторных мышей показало, что алкил(арил)изоборнилфенолы обладают антиоксидантной и мембранопротекторной активностью, сопоставимой с активностью 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (Диборнол). Установлено, что среди серосодержащих производных наибольшей антиоксидантной и мембранопротекторной активностью обладает 1,2-бис[(4-гидрокси-3-изоборнил-5-метил-фенил)пропилтио]этан.

Синтезированные функциональные производные изоборнилфенолов могут применяться в качестве антиокислителей и стабилизаторов различного назначения, а также перспективны с точки зрения дальнейшего исследования в качестве препаратов для терапии заболеваний, связанных с нарушениями окислительно-восстановительных процессов в организме.

ПЕСТОВА СВЕТЛАНА ВАЛЕРЬЕВНА

23 декабря 2016 г. в г. Нижний Новгород на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоялась защита диссертации «Синтез и окисление серосодержащих монотерпеноидов с моносахаридными фрагментами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:
д.х.н., старший научный сотрудник, зав. лабораторией химии окислительных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:
д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО Казанский государственный медицинский университет, заведующая кафедрой общей и органической химии Никитина Л.Е.;
к.х.н., ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, старший научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений Куропатов В.А.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Актуальность: многие моносахариды благодаря своему особому строению, как известно, являются основным источником энергии клеток животных организмов, поэтому исследования в области синтеза и применения их производных представляют особый интерес. Изменение строения природных моносахаридов путем замены одной или нескольких гидроксильных групп на другие функциональные группы приводит к усилению или исчезновению их биологической активности. Замена одного или нескольких кислородных фрагментов моносахарида на серосодержащие представляет весомый интерес для фармакологии, так как синтетические тиогликозиды обладают дополнительным спектром биологической активности, например, способностью ингибировать выработку инсулина, оказывать антитромботическую, противораковую и противовирусную активности. Кроме того, наличие в структуре моносахарида атома серы, способного вступать в реакции окисления, может придавать соединению и антиоксидантные свойства, обусловленные антипероксидной активностью серосодержащих групп.

В большинстве случаев природные моносахариды обладают высокой растворимостью в воде. Введение в структуру моносахарида неполярного фрагмента, например, терпенового, позволяет увеличить липофильность соединения и его сродство к мембране клетки, а при условии сохранения водорастворимости образующегося конъюгата и – биодоступность соединения в целом. Получение полусинтетических серосодержащих соединений на основе природных моносахаридов и монотерпеноидов представляет интерес с точки зрения дальнейшего исследования их биологической активности, однако данных о способах их получения и свойствах недостаточно.

Цель работы: разработка методов синтеза новых серосодержащих соединений на основе различных монотерпеноидов и моносахаридов и оценка их антиоксидантной и мембранопротекторной активности.

Научная новизна: впервые осуществлен синтез сульфидов с неоментановым фрагментом и фрагментами *D*-галактозы, *D*-фруктозы и *D*-глюкозы как с защищенными, так и со свободными гидроксильными группами.

Проведено окисление полученных сульфидов до сульфоксидов, которые были выделены в виде индивидуальных диастереомеров. Выявлено влияние природы окислителя на предпочтительность образования сульфоксидов с (*S*)-4 или (*R*)-конфигурацией атома серы. Установлено, что использование хиральных каталитических систем не приводит к значительному увеличению диастереоселективности окисления и заметно снижает выходы сульфоксидов.

Окислительной димеризацией серии терпеновых (неоментантиола, изоборнантиола, *цис*-

миртантиола, миртентиола и *транс*-вербентиола) и изопропилидензащищенных моносахаридных тиолов (6-дезокси-6-тио-1,2:3,4-ди-*O*-изопропилиден-α-*D*-галактопираноза и 1-дезокси-1-тио-2,3:4,5-ди-*O*-изопропилиден-β-*D*-фруктопираноза) осуществлен синтез симметричных и несимметричных дисульфидов. Установлено, что основными продуктами окисления смесей терпеновых и углеводных тиолов йодом при совместном присутствии являются несимметричные дисульфиды.

На основе монотерпеноидов *L*-ментола и борнеола и диацетонзащищенных галакто- и фруктопиранозы синтезированы новые несимметричные бис-сульфиды, в которых два атома серы разделены этановым мостиком.

Впервые проведена оценка мембранопротекторных и антиоксидантных свойств полученных серосодержащих соединений на основании их способности ингибировать индуцированный H_2O_2 гемолиз эритроцитов.

Практическая значимость: разработаны эффективные методы получения моно- и дисеросодержащих монотерпеноидов на основе *D*-галактозы, *D*-фруктозы и *D*-глюкозы. Установлены некоторые закономерности проявления мембранопротекторной и антиоксидантной активностей от структуры соединения, количества и расположения атомов серы.

Синтезирована серия (38 соединений) новых серосодержащих соединений с терпеновыми и моносахаридными фрагментами, которые могут быть использованы для создания биологически активных субстанций.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2016 г.

♦ ***Кучин Александр Васильевич*** – чл.-корр. РАН, зав. лабораторией органического синтеза и химии природных соединений.

1. С 13 по 22 апреля 2016 г. принял участие в проведении консультаций, переговоров и встреч с представителями научных организаций и промышленности (г. Куньшань, г. Гуанчжоу, г. Шанхай, Китайская народная республика).

Источник финансирования: предпринимательская деятельность, средства принимающей стороны (Управление науки и техники г. Куньшань).

2. С 07 по 24 декабря 2016 г. принял участие в Неделе Международного научно-технического сотрудничества, XVIII Научном собрании по обмену опытом китайских и иностранных специалистов, посетил местные предприятия, провел переговоры с представителями предприятий (г. Гуанчжоу, г. Дунгуань, г. ЦинДао – Министерство науки и техники КНР, Китайская народная республика).

Источник финансирования: средства принимающей стороны.

♦ ***Фролова Лариса Леонидовна*** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений.

С 11 по 20 июня 2016 г. приняла участие в VI Харбинской Международной выставке научно-технических достижений (г. Харбин, Китайская народная республика).

Источник финансирования: внебюджет (хоздоговор № 4/2016), средства принимающей стороны.

♦ ***Рябков Юрий Иванович*** – д.х.н., зам. директора по научной работе.

С 12 по 21 июня 2016 г.принял участие в VI Харбинской Международной выставке научно-технических достижений (г. Харбин, Китайская народная республика).

Источник финансирования: программа № 15-15-3-71, средства принимающей стороны.

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

С 02 по 10 июля 2016 г. принял участие в XII Международном симпозиуме по системам с быстрым ионным транспортом (г. Каунас, Литовская Республика).

Источник финансирования: грант РФФИ № 16-33-00153 мол_а.

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

1. С 18 по 24 сентября 2016 г. принял участие в IV Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» («Золь-гель-2016») (г. Ереван – Ереванский государственный университет, Республика Армения).

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

2. С 21 по 25 ноября 2016 г. принял участие в XIII Международной научной конференции молодых ученых «МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ – 2016» (г. Минск – Национальная академия наук Беларуси, Республика Беларусь).

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

♦ ***Кривошапкина Елена Федоровна*** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

1. С 18 по 24 сентября 2016 г. приняла участие в IV международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» («Золь-гель-2016») (г. Ереван – Ереванский государственный университет, Республика Армения).

Источник финансирования: грант РФФИ № 16-38-00193 мол_а.

2. С 21 по 25 ноября 2016 г. приняла участие в XIII Международной научной конференции молодых ученых «МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ –

2016» (г. Минск – Национальная академия наук Беларуси, Республика Беларусь).

Источник финансирования: проект УрО РАН № 15-9-3-60, грант РФФИ №16-38-00193 мол_а.

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

С 18 по 24 сентября 2016 г. принял участие в IV Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» («Золь-гель-2016») (г. Ереван – Ереванский государственный университет, Республика Армения).

Источник финансирования: грант РФФИ № 16-33-00108 мол_а.

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. по проведению совместных исследований по химии и технологии растительных веществ.

♦ 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.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве с компанией «Guangzhou xiaozhong Environment –Protected Technology CO., Ltd» (Гуанчжоу, Китайская народная республика) в области разработки и создания сорбционных материалов для охраны окружающей среды.

♦ Договор о сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Агентством по международному трансферу технологий, образования и науки и Частным институтом прикладной биотехнологии daRostim (Германия) от 20.05.2016 г.

♦ Протокол о сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Lonkey торгово-промышленной компанией г. Гуанчжоу по совместному созданию «Российско-Шуньдэнской базы инновации и предпринимательства высококвалифицированных специалистов».

♦ Протокол о намерениях сотрудничества по обмену научно-технической информацией с Китайским Научно-исследовательским Центром по развитию науки и техники, г. Маньчжурия.

Прием иностранных ученых

В 2016 г. Институт химии посетил:

♦ ***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: участие в IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (с 22 по 26 мая 2016 г.).

О назначении международного почетного профессора университета Шаогуань

♦ д.х.н. Кучин Александр Васильевич назначен международным почетным профессором университета Шаогуань (Китай).

Публикации

В 2016 г. сотрудниками Института было издано 81 публикация (без тезисов), из них: 3 главы в коллективной монографии, 17 статей в зарубежных журналах, 49 статей в российских журналах, 12 статей в сборниках.

Зарубежные издания:

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений.
2. Materials Chemistry and Physics.
3. Carbohydrate Polymers.
4. Advanced Powder Technology.
5. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.
6. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.
7. Pharmaceutica Analytica Acta.
8. Colloid and Polymer Science.
9. Journal of Sol-Gel Science and Technology.
10. Journal of Bioactive and Compatible Polymers.
11. Cellulose Chemistry and Technology.
12. Key Engineering Materials.
13. Inorganic chemistry.
14. Journal of Nature Science and Sustainable Technology.

Российские издания:

1. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry.
2. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry.
3. Журнал физической химии / Russian Journal of Physical Chemistry
4. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin.
5. Неорганические материалы / Inorganic Materials.
6. Вестник РФФИ.
7. Международный сельскохозяйственный журнал.
8. Макрогетероциклы / Macroheterocycles.
9. Катализ в промышленности / Catalysis in Industry.
10. Физика и химия стекла / Glass Physics and Chemistry.
11. Химические волокна / Fibre Chemistry.
12. Химия растительного сырья.
13. Химия в интересах устойчивого развития.
14. Химия твердого топлива / Solid Fuel Chemistry.
15. Огнеупоры и техническая керамика.
16. Электрохимия / Electrochemistry.
17. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины.
18. Целлюлоза, бумага, картон.
19. Лесотехнический журнал.
20. Теоретическая и прикладная экология.
21. Защита и карантин растений.
22. Известия Коми НЦ УрО РАН.
23. Вестник Коми НЦ УрО РАН.
24. Ежегодник Института химии 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 13 заявок на выдачу патента РФ на изобретения:

1. «Способ получения тиоацетатов (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100502, приоритет 11.01.2016.
2. «Сесквитерпеновый тиоацетат (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100603, приоритет 11.01.2016.
3. «Микропористый керамический материал с углеродным нановолокнистым покрытием и способ его получения», авторы: Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Мишаков И.В., Ведягин А.А. Заявка № 2016112800, приоритет 04.04.2016.
4. «Монотерпеновые сульфокислоты», авторы: Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Изместьев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016112835, приоритет 04.04.2016.
5. «Способ получения водных дисперсий нанокристаллической целлюлозы», авторы: Удоратина Е.В., Торлопов М.А. Заявка № 2016117875, приоритет 05.05.2016.
6. «ώ-(гидроксиарил)алкилсульфиды на основе 2-изоборнил-6-метил-4-пропилфенола», авторы: Чукичева И.Ю., Сукрушева О.В., Кучин А.В. Заявка № 2016117793, приоритет 05.05.2016.
7. «Способ получения керамического композита с мультиканальной структурой», авторы: Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э. Заявка № 2016119645, приоритет 20.05.2016.
8. «Гибридные терпенофенолы с изоборнильным и 1-фенилэтильным или 1-фенилпропильным заместителем», авторы: Сукрушева О.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Заявка № 2016122428, приоритет 06.06.2016.
9. «Эпоксидная композиция», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И. Заявка № 2016122167, приоритет 03.06.2016.
10. «Инъекционная лекарственная форма гидрофильного конъюгата гидроксиэтилкрахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, способ ее получения и применения для лечения сердечно-сосудистых заболеваний», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А., Хуршкайнен Т.В., Шаталов Д.О., Кирьяков Н.А., Панов А.В., Кедик С.А. Заявка № 2016128098, приоритет 12.07.2016.
11. «Новые 3,4-гидроксиамины пинановой структуры», авторы: Фролова Л.Л., Судариков Д.В., Банина О.А., Безуглая Л.В., Попов А.В., Кучин А.В. Заявка № 2016128097, приоритет 12.07.2016.
12. «Способ восстановления резервов и функционального состояния организма с применением фитоскипидарных ванн», авторы: Гарнов И.О., Бойко Е.Р., Кучин А.В., Варламова Н.Г. Логинова Т.П. Заявка № 2016128099, приоритет 12.07.2016.
13. «Способ получения 2-ундециклоксиэтанола-3», авторы: Фролова Л.Л., Кучин А.В. Заявка № 2016149694, приоритет 16.12.2016.

1.2. Получено 7 патентов РФ на изобретения:

1. № 2575294 «Производные 2,6-диизоборнилфенола», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В. Заявка № 2011127776, приоритет 06.07.2011, опубликован 20.02.2016.
2. № 2575105 «Способ стимулирования и развития табака», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Плотникова Т.В., Саломатин В.А. Заявка № 2014145721, приоритет 13.11.2014, опубликован 10.02.2016 (совместная заявка с ГНУ ВНИИТТИ).
3. № 2574760 «Способ очистки сульфатного скипидара», авторы: Логинова И.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2014153188, приоритет 25.12.2014, опубликован 10.02.2016.
4. № 2601156 «Способ увеличения выхода спермопродукции быков-производителей», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Ряпосова

М.В. и др. Заявка № 2014154354, приоритет 30.12.2014, опубликован 27.10.2016.

5. № 2582989 «Способ повышения урожайности естественных сенокосов», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Шершунова О.Н., Лобанов А.Ю., Каракчиева Е.Ф., Беляева Р.А. Заявка № 2015112954, приоритет 08.04.2015, опубликован 06.04.2016 (совместная заявка с НИИ СХ РК, ООО «ВЭРВА»).

6. № 2600767 «Способ получения диоксида титана», авторы: Рябков Ю.И., Викторов В.В., Жеребцов Д.А., Куликовских С.А. Заявка № 2015131265, приоритет 27.07.2015, опубликован 27.10.2016 (совместная заявка с ГОУ ВПО «Челябинский ГПУ»).

7. № 2603266 «Способ повышения продуктивных качеств и сохранности поросят в период доращивания», авторы: Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Филатов А.В., Сапожников А.Ф., Шумуранова Н.А. Заявка № 2015146620, приоритет 28.10.2015, опубликован 27.11.2016 (совместная заявка с «Вятская ГСХА»).

На конец 2016 г. поддерживаются в силе **50 патентов РФ и три свидетельства на товарный знак.**

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ в 2016 г.

- X Петербургский Партнериат малого и среднего бизнеса (Коллективная экспозиция Республики Коми, ответственные: Министерство промышленности, транспорта и энергетики РК), 15–17 марта 2016 г., г. Санкт-Петербург.
- VI Харбинская Международная выставка научно-технических достижений, 15–19 июня 2016 г., г. Харбин.
- XIII Китайская (Маньчжурская) северная Международная научно-техническая выставка, 3–5 июля 2016 г., г. Маньчжурия.
- INNOPROM Международная промышленная выставка (Коллективная экспозиция Республики Коми, ответственные: Министерство промышленности, транспорта и энергетики РК), 11–14 июля 2016 г., г. Екатеринбург.
- Республиканская выставка достижений и возможностей Республики Коми, 19–21 августа 2016 г., г. Сыктывкар.
- XIX Международная специализированная выставка химической промышленности и науки «ХИМИЯ–2016», 19–22 сентября 2016 г., г. Москва.
- Выставка «ХИМИЯ: Наука. Промышленность. Образование – 2016», 27–30 сентября 2016 г., г. Екатеринбург.
- Всероссийский Фестиваль науки в Республике Коми, 20 октября – 23 декабря 2016 г., г. Сыктывкар.

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. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).
3. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург.
4. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН), г. Москва.
5. Гематологический центр РАМН, г. Москва.
6. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.
7. Институт горного дела СО РАН.
8. Институт химической кинетики и горения СО РАН.
9. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.
10. Институт химии твердого тела УрО РАН.
11. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург.
12. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
13. Институт физики металлов УрО РАН.
14. Ивановский государственный химико-технологический университет.
15. НИИФиРМ им. Е.Д. Гольдберга, г. Томск.
16. Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН (ИФ Коми НЦ УрО РАН).
17. Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (ИБ Коми НЦ УрО РАН).
18. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН.

Сотрудничество с отраслевой наукой:

1. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва.
2. ФГУП «ВНИИ ХСЗР», г. Москва.
3. Казанский государственный медицинский университет.
4. ВХИП ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез».
5. Уральский государственный аграрный университет (ФГБОУ ВПО УрГАУ), г. Екатеринбург.
6. Выльгортская научно-экспериментальная биологическая станция, РК, с. Выльгорт.
7. Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Республики Коми, г. Сыктывкар.
8. ООО «Фармапрен», г. Москва.
9. ООО «Творческие вещи», г. Санкт-Петербург.
10. ООО «Спецхимагро», г. Кирово-Чепецк.
11. ООО «Выльгортская сапоговаляльная фабрика», РК, с. Выльгорт.
12. ООО «Вэрва», г. Сыктывкар.
13. ООО «ИзвестКом», г. Сыктывкар.

Сотрудничество с учебными организациями:

1. Научно-методическая работа с Сыктывкарским государственным университетом им. П. Сорокина.
2. Научно-методическая работа с Сыктывкарским лесным институтом (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова».
3. Совместные работы с Вятским государственным гуманитарным университетом.
4. Совместные работы с Вятской государственной сельскохозяйственной академией.
5. Совместные работы с Южно-Уральским государственным университетом.
6. Совместные работы с Кировской государственной медицинской академией.

Сотрудничество с зарубежными научными организациями:

1. Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.
2. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси.

3. Институт биохимии и биофизики Польской академии наук.
4. Китайский Научно-исследовательский Центр по развитию науки и техники, г. Маньчжурия (протокол о намерениях сотрудничества).
5. Lonkey торгово-промышленная компания, г. Гуанчжоу.

В 2016 г. 16 сотрудников Института вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете, Сыктывкарском лесном институте, Ухтинском государственном техническом университете:

1. Белых Д.В. руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ, ведет курсы «Супрамолекулярная химия», «Спектральные методы исследования природных соединений», «Химия порфиринов», «Бионеорганическая и биометаллоорганическая химия». Руководитель магистерской программы «Химия биологических систем» Сыктывкарского государственного университета (СГУ).

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

3. Буравлёв Е.В. – руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

4. Демин В.А. работает на кафедре «ЦБП, ЛХ и ПЭ» Сыктывкарского лесного института (СЛИ). Ведет 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-волокнистых и древесно-стружечных плит и фанеры», «Химические реакторы».

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

7. Кривошапкин П.В. – руководит выполнением квалификационных работ, читает курсы лекций, ведет лабораторные практикумы по курсам: «Коллоидная химия» в Сыктывкарском государственном университете и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в СЛИ.

8. Истомина Е.И. – руководит выполнением квалификационных работ студентов СГУ.

9. Михайлов В.И. – читает курс лекций, проводит лабораторные занятия по аналитической химии в СЛИ.

10. Лоухина И.В. – читает курс лекций, проводит лабораторные и практические занятия по курсу «Общая и неорганическая химия» в СЛИ.

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

12. Судариков Д.В. – руководитель выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

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

14. Секушин Н.А. – профессор Сыктывкарского лесного института, читает лекции по теории автоматического управления на кафедре «Автоматизации технологических процессов и производств», проводит лабораторные и практические занятия, руководитель квалификационных работ. Член ГАК по защите дипломных работ на кафедре «Радиотехники и электроники» Сыктывкарского государственного университета.

15. Логинова И.В. читает курс лекций по дисциплинам: «Технология и оборудование лесотехнический производств», «Химия», «Неорганическая и аналитическая химия» в СЛИ, является руководителем квалификационных работ студентов.

16. Рубцова С.А. – председатель ГАК в Сыктывкарском лесном институте.

Сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН приняли участие в 33 конференциях различного уровня

Конференции	Место проведения
Международные зарубежные	
IV Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» («Золь-гель–2016»)	г. Ереван, Республика Армения
Proceedings daRostim 2016 XII International scientific-applied conference Biotechnology for agriculture and environmental protection	Odessa, Ukraine
Abstracts 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12)	Kaunas, Lithuania
XIII Международная научная конференция молодых ученых «МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ – 2016»	г. Минск, Беларусь
Международные в РФ	
V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»	г. Пермь
V Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)»	г. Ростов-на-Дону
IV Международная конференция «Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов»	г. Туапсе
XII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12)	г. Кострома
XIII Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»	г. Черноголовка
XIV International Symposium on biocontrol and biotechnology	Saint-Petersburg, Pushkin
8th International Symposium on Bioorganometallic Chemistry ISBOMC 2016»	Moscow
XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии	г. Екатеринбург
Всероссийские	
Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Наукоемкие биомедицинские технологии: от фундаментальных исследований до внедрения»	г. Пермь
XIII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны-2016»	г. Нижний Новгород
XXIII Всероссийская научная конференция Ялычик-2016 «Структура и динамика молекулярных систем»	г. Ялычик, Марий Эл,
VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров»	г. Иваново
Всероссийская конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», включая XI Семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение»	г. Екатеринбург
XI Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО–2016»	г. Москва
Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Интенсификация лесного хозяйства России: проблемы и инновационные пути решения»	г. Красноярск
IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы»	г. Сыктывкар
Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2016)	г. Сыктывкар

II Всероссийская научно-практическая Интернет-конференция с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе»	г. Петрозаводск
Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы геологии, разработка и эксплуатация месторождений высоковязких нефтей и битумов»	г. Ухта
Кластер конференции «ОргХим–2016»	г. Санкт-Петербург
Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века»	г. Москва
Всероссийские молодежные	
IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности»	г. Бийск
XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»	г. Москва
III Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и аспирантов «Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции»	г. Краснодар
VI Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	г. Сыктывкар
XXIII Всероссийская молодежная научная конференция (с элементами научной школы) «Актуальные проблемы биологии и экологии»	г. Сыктывкар
XIX Молодёжная конференция-школа по органической химии (в рамках кластера конференций «ОргХим–2016»)	г. Санкт-Петербург
XXVI Менделеевская конференция молодых ученых	г. Самара
Региональные	
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»

НОВЫЕ НИЗКОТОКСИЧНЫЕ ТЕРПЕН-ХЛОРИНОВЫЕ КОНЪЮГАТЫ С ВЫСОКОЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Мальшакова М.В.[1], Пылина Я.И.[2], Фролова Л.Л.[1], Алексеев И.Н.[1], Патов С.А.[1], Шадрин Д.М.[2], Белых Д.В.[1], Кучин А.В.[1], Велегжанинов И.О.[2]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*
[2]*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

Порфириновый макроцикл является интересным объектом с точки зрения классической органической химии, поскольку обладает большими возможностями модификации структуры, кроме того, привлекателен со стороны потенциальных биологических активностей, так как ряд производных хлорофилла на сегодняшний день уже используется в качестве действующих веществ в лекарственных препаратах [1]. В первую очередь различные порфирины используются в качестве диагностических средств в онкологии, благодаря их способности накапливаться в опухолевой ткани в большей степени, чем в здоровой [2, 3], и в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, так как проявляют различную цитотоксическую активность в темноте и на свету [4–6]. Кроме того, интенсивно развиваются методы таргетной доставки фотосенсибилизаторов, в том числе различных порфиринов, в опухолевые ткани с помощью различных наночастиц [7]. Модификация природных порфиринов путем введения на периферию макроцикла терпенового фрагмента может оказаться перспективной, поскольку терпеновые производные проявляют различную биологическую активность, во многом обусловленную взаимодействием с биомембранами. Так, например, соединения, содержащие в своей структуре циклобутановое и циклопропановое кольца, являются антивирусными и антимикробными веществами [8], невротиками и анальгетиками [9]. В структуре этих соединений содержится фрагмент цис-пиноновой кислоты, легко получаемой из вербенона [11–13]. В настоящей работе, исходя из метилфеофорбида *а 1,* синтезирован ряд хлоринов, содержащих на периферии макроцикла фрагменты терпеновых кислот и выполнена оценка их темновой и фотоиндуцированной цитотоксичности.

Экспериментальная часть

Общая методика синтеза новых хлорин-терпеновых конъюгатов 3–8.

Конъюгирование хлоринового макроцикла с терпеновыми кислотами осуществляли путем формирования амидной связи действием на аминохлорин (2) активированных терпеновых кислот. К раствору терпеновой кислоты в 10 мл смеси хлористый метилен-пиридин (1:1) при охлаждении до 0°С прибавили эквимольное количество (ммоль) дициклогексилкарбодиимид. Полученную смесь перемешивали при охлаждении 30 мин. Далее в реакционную массу добавили эквимольное терпеновой кислоте количество аминохлорина (2). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее разбавляли реакционную массу 70 мл хлористого метилена и отмывали пиридин 5%-ной соляной кислотой, а затем промывали водой, после чего сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток после упаривания выделяли с использованием колоночной хроматографии силикагелем (элюент–тетрахлорметан:ацетон, 3:1).

Ацетилирование аминохлорина (соединение 8) осуществляли, согласно методу, описанному ранее [14].

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C синтезированных соединений записывали на приборе Bruker AVANCE-II-300 (рабочая частота 300 МГц и 75 МГц для ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответственно) с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker для одно- и двумерных экспериментов. ИК спектры снимали в таблетках KBr на приборе «IR Prestige 21» фирмы Shimadzu. Масс-спектры записывали на приборе Thermo Finnigan LCQ Fleet. Электронные спектры были записаны на спектрометре UV – 1700 (PharmaSpec) фирмы SHIMADZU с диапазоном длин волн 200–1100 нм. Съемку образцов проводили в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Образец сравнения – хлороформ. Контроль за ходом реакции осуществляли при помощи метода ТСХ на пластинках Sorbfil. Выделение полученных продуктов реакции проводили колоночной хроматографией на силикагеле Alfa Aesar 70-230 mesh. Пиридин марки ХЧ для проведения реакций предварительно высушивали над гранулами гидроксида калия, затем перегоняли над окисью бария. Дихлорметан марки ХЧ для проведения реакций перегоняли над пятиокисью фосфора. Растворители для колоночной хроматографии – тетрахлорметан марки ХЧ и ацетон марки ЧДА – использовали без дополнительной очистки.

Соединение 3

Выход 59%, 108 мг. ИК (см$^{-1}$, KBr): 1735.93 (νC=O, сложный эфир); 1602.85 (“хлориновая полоса”); 1649.14 (“амид-I”); 1519.91 (“амид-II”). ЭСП ($CHCl_3$; л, нм): 664 (26%), 608 (2%), 529 (2%), 501 (7%), 403 (81%). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.). Сигналы протонов порфиринового фрагмента: 9.66 (с, 1H, 10); 9.50 (с, 1H, 5); 8.86 (с, 1H, 20); 7.89 (дд, 1H, 17.7 и 11.4 Гц, 3(1)-H); 7.06 (уш, 1H, 13(2)-N<u>H</u>); 6.82 (уш, 1H, 13(3)-N<u>H</u>); 6.15 (д, 1H, 17.7 Гц, 3($2_{транс}$); 5.99 (д, 1H, 11.4 Гц, 3($2_{цис}$); 5.36 (д, 1H, 19 Гц, 15(1`)), 5.15 (д, 1H, 19 Гц, 15(1``)); 4.53 (кв, 1H, 7.1 Гц, 18); 4.42 (д, 1H, 9.1 Гц, 17); 3.75 (кв, 2H, 7.5 Гц, 8(1)); 3.70 (с, 3H, 15(3)); 3.67 (с, 3H, 17(4)); 3.43 (с, 3H, 2(1)); 3.29 (с, 3H, 12(1)); 3.17-3.39 (м, 4H, 13(2), 13(3)); 3.12 (с, 3H, 7(1)); 2.61 (м, 1H, 17(2`), 2.25-2.35 (м, 2H, 17(2``), 17(1`)); 1.81 (м, 1H, 17(1``)), 1.78 (д, 3H, 7.1 Гц, 18(1)); 1.71 (т, 3H, 7.5 Гц, 8(2)); -1.67 (уш, 1H, I-NH), -1.84 (уш, 1H, III-NH). Сигналы протонов терпенового фрагмента: 0.81 (с, 3H, 8ґ-CH_3), 1.13 (м, 1H, 9 Гц, 7ґ-CH), 1.31 (с 3H, 9ґ-CH_3); 2.09 (м, 1H, 5ґ-H), 2.30-2.40 (м, 2H, 4ґ-CH_2), 2.46 (м, 1H, 7ґ-CH), 2.71 (м, 1H, 1ґ-CH), 6.39 (м, 1H, 3ґ-CH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75 МГц, δ, м.д.). Сигналы атомов углерода порфиринового фрагмента: 173.6 (17(3)), 173.5 (15(2)), 170.5 (13(1)), 169.2 (19), 167.0 (16), 144.6 (8), 139.1 (1), 136.0 (7), 135.0 (14), 134.9 (4), 134.8 (11), 134.7 (3), 130.3 (2), 129.8 (12), 129.2 (3(1)), 127.8 (13), 121.7 (3(2)), 102.4 (15), 101.3 (10), 98.7 (5), 93.9 (20), 53.1 (17), 52.2 (17(4)), 51.6 (15(3)), 49.3 (18), 40.6 (13(2)), 40.2 (13(1)), 37.7 (15(1)), 31.1 (17(2)), 29.7 (17(1)), 23.1 (18(1)), 19.7 (8(1)), 17.6 (8(2)), 12.1 (2(1)), 11.7 (12(1)), 11.2 (7(1)). Сигналы атомов углерода терпенового фрагмента: 167.7 (10`), 143.2 (2`), 129.5 (3`), 41.6 и 40.4 (1` и 5`), 37.7 (6`), 31.8 (4`), 31.4 (7`), 26.0 (9`), 21.0 (8`). Масс-спектр, m/z: 815.37 $[MH]^+$; 816.39 $[M+2H]^+$.

Соединение 4

Выход 52%, 95 мг, конверсия 100%. ИК (см$^{-1}$, KBr): 1735.93 (νC=O, сложный эфир); 1600.92 («хлориновая полоса»); 1649.14 («амид-I»); 1517.98 («амид-II»). ЭСП ($CHCl_3$; л, нм): 664 (25%), 608 (2%), 529 (2%), 501 (7%), 403 (80%). ЯМР ^{1}H (ДМСО-D_6, 300 МГц, δ, м.д.). Сигналы протонов порфиринового фрагмента: 9.81 (с, 1H, 10-H); 9.74 (с, 1H, 5-H); 9.13 (с, 1H, 20-H); 9.17 (уш, м, 1H, 13(1)-NH (амидный)); 8.29 (дд, 1H, 18.0 и 11.7 Гц, 3(1)-H); 7.73 (уш, м, 1H, 13(3)-NH (амидный)); 6.43 (д, 1H, 18.0 Гц, 3(2)-H (транс)); 6.16 (д, 1H, 11.7 Гц, 3(2)-H (цис)); 15(1)-CH_2: 5.55 (д, 1H, 19 Гц), 5.37 (д, 1H, 19 Гц); 4.65 (кв, 1H, 7.0 Гц, 18-H); 4.45 (д, 1H, 9.3 Гц, 17-H); 3.83 (кв, 2H, 8(1)-CH_2, 7.3 Гц); 3.76-3.64 (м, 4H, 13(2)-CH_2, 13(3)-CH_2); 3.72 (с, 3H, 15(3)-CH_3); 3.60 (с, 3H, 17(4)-CH_3); 3.54 (с, 3H, 12(1)-CH_3); 3.52 (с 3H, 2(1)-CH_3); 3.31 (с, 3H, 7(1)-CH_3); 17(1)-CH_2, 17(2)-CH_2: 2.79-2.65 (м, 2H), 2.45-2.25 (м, 2H); 1.74-1.62 (м 6H, 18(1)-CH_3, 8(2)-CH_3); -1.77 (уш с 1H, I-NH), -2.04 (уш с 1H, III-NH). Сигналы протонов терпенового фрагмента: 0.96 (с, 3H, 9ґ-CH_3), 1.07 (с, 3H, 10ґ-CH_3), 1.18 (м, 1H, 9 Гц, 7ґ$_{эндо}$-CH), 1.79 (м, 1H, 4ґ-CH), 1.79 (м, 1H, 2ґ-CH), 2.05-2.12 (м, 2H, 6ґ-CH_2), 2.23-2.31 (м, 2H, 5ґ-CH_2), 2.39 (м, 1H, 1ґ-CH), 2.42 (м, 1H, 7ґ$_{экзо}$-CH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75 МГц, δ, м.д.). Сигналы атомов углерода порфиринового фрагмента: 174.3 и 173.5 (15(2) и 17(3)), 173.4 (оба амида), 170.1 (13(1)), 169.6 (16), 167.5 (19), 144.3(8), 139.4 (1), 135.9 (7), 134.8 (11), 130.4 (2), 130.0 (13), 129.1 (3(1)), 121.9 (3(2)), 102.7 (15), 101.2 (10), 98.7 (5), 94.2 (20), 56.8 (2`), 53.2 (17), 52.2 (17(4)), 51.7

(15(3)), 49.3 (18), 49.1 (4`), 41.7 (1`), 40.6 и 39.7 (13(2) и 13(3)), 38.1 (15(1)), 38.0, 24.5 и 21.5 (5`, 6` и 7`), 37.8 (3`), 32.5 (9`), 31.2 (17(2)), 29.7 (17(1)), 23.1 (18(1)), 22.7 (8`), 19.7 (8(1)), 17.6 (8(2)), 12.1 (2(1)), 11.9 (12(1)), 11.2 (7(1)). Сигналы атомов углерода терпенового фрагмента: 180.3 (10`), 56.4 (2`), 49.0 (4`), 40.8 (1`), 38.5 (3`), 37.6 (7`), 31.9 (8`), 24.6 (6`), 22.8 (9`), 21.4 (5`). Масс-спектр, m/z: 817.40 $[M+H]^+$.

Соединение 5

Выход 60%, 110 мг. ИК ($см^{-1}$, KBr): 1735.93 (ϒC=O, сложный эфир); 1600.92 («хлориновая полоса»); 1654.92 («амид-I»); 1519.91 («амид-II»). ЭСП ($CHCl_3$; л, нм): 664 (23%), 608 (3%), 529 (2%), 501 (6%), 403 (71%). ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.). Сигналы протонов порфиринового фрагмента: 9.64 (с, 1H, 10-H); 9.53 (с, 1H, 5-H); 8.85 (с, 1H, 20-H); 7.94 (дд, 1H, 17.9 и 11.6 Гц, 3(1)-H); 6.79 (уш, м, 1H, 13(1)-NH (амидный)); 6.53 (уш, м, 1H, 13(3)-NH (амидный)); 6.21 (д, 1H, 18.0 Гц, 3(2)-H (транс)); 6.02 (дд, 1H, 11.6 и 1.1 Гц, 3(2)-H (цис)); 15(1)-CH_2: 5.41 (д 1H, 18.9 Гц), 5.17 (д, 1H, 18.9 Гц); 4.53 (кв, 1H, 7.1 Гц, 18-H); 4.42 (д, 1H, 8.7 Гц, 17-H); 3.81-3.67 (м, 2H, 8(1)-CH_2); 3.35-3.20 (м, 4H, 13(2)-CH_2, 13(3)-CH_2); 3.70 (с, 3H, 17(4)-CH_3); 3.66 (с, 3H, 15(3)-CH_3); 3.44 (с, 3H, 2(1)-CH_3); 3.30 (с, 3H, 2(12)-CH_3); 3.16 (с, 3H, 7(1)-CH_3); 17(1)-CH_2: (м, 1.85 и 2.30), 17(2)-CH_2: (м, 2.23 и 2.65), 1.77 (д, 3H, 7.2 Гц, 18(1)-CH_3); 1.72 (т, 3H, 7.5 Гц, 8(2)-CH_3); -1.60 (уш, 1H, I-NH), -1.82 (уш, 1H, III-NH). Сигналы протонов терпенового фрагмента: 2.50 и 1.70 (м, по 1H, 4`-H), 2.50 (м, 1H, 1ґ-H); 2.32 (м, 1H, 3ґ-H); 1.89 (с, 3H, 6ґ-CH_3); 1.21 (с, 3H, 9ґ-CH_3), 0.84 (с, 3H, 8ґ-CH_3). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75 МГц, δ, м.д.). Сигналы атомов углерода порфиринового фрагмента: 173.7 (17(3)), 173.5 (15(2)), 170.3 (13(1)), 169.1 (19), 167.0 (16), 144.7 (8), 139.0 (1), 136.1 (7), 134.9, 134.8, 134.6, 130.3 (2), 129.7 (12), 129.2 (3(1)), 127.7 (13), 121.7 (3(2)), 102.3 (15), 101.3 (10), 98.8 (5), 93.8 (20), 53.1 (17), 52.2 (17(4)), 51.7 (15(3)), 49.2 (18), 40.4 и 39.9 (13(2) и 13(3)), 37.7 (15(1)), 31.1 (17(2)), 29.7 (17(1)), 23.1 (18(1)), 19.6 (8(1)), 17.7 (8(2)), 12.1 (2(1)), 11.7 (12(1)), 11.2 (7(1))

Сигналы атомов углерода терпенового фрагмента: 207.2 (C=O), 171.8 (амид), 52.8 (1`), 46.2 (3`), 44.5 (2`), 30.4 (9`), 29.8 (6`), 19.0 (4`), 17.7 (8`). Масс-спектр, m/z: 819.40 $[M+H]^+$.

Соединение 6

Выход 64%, 120 мг. ИК ($см^{-1}$, KBr): 1735.93 (ϒC=O, сложный эфир); 1600.92 («хлориновая полоса»); 1654.92 («амид-I»); 1525.69 («амид-II»). ЭСП ($CHCl_3$; л, нм): 664 (19%), 608 (2%), 529 (1%), 502 (5%), 403 (60%). ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.). Сигналы протонов порфиринового фрагмента: 9.67 (с, 1H, 10-H); 9.56 (с, 1H, 5-H); 8.85 (с, 1H, 20-H); 7.98 (дд, 1H, 18 и 11.5 Гц, 3(1)-H); 6.99 (уш, 1H, 13(1)-NH (амидный)); 6.31 (уш, 1H, 13(3)-NH (амидный)); 6.24 (д, 1H, 18.0 Гц, 3(2)-H (транс)); 6.06 (д, 1H, 11.5, 3(2)-H (цис)); 15(1)-CH_2: 5.42 (д, 1H, 19 Гц), 5.19 (д, 1H, 19 Гц); 4.52 (кв, 1H, 6.8 Гц, 18-H); 4.42 (д, 1H, 8.8 Гц, 17-H); 3.78 (кв, 2H, 7.5 Гц, 8(1)-CH_2); 3.18-3.01 (м, 4H, 13(2)-CH_2, 13(3)-CH_2); 3.71 (с, 3H, 17(4)-CH_3); 3.67 (с, 3H, 15(3)-CH_3); 3.46 (с, 3H, 2(1)-CH_3); 3.34 (с, 3H, 12(1)-CH_3); 3.21 (с, 3H, 7(1)-CH_3); 2.63-2.25 (м, 4H, 17(1)-CH_2, 17(2)-CH_2); 1.80 (д, 3H, 6.9 Гц, 18(1)-CH_3); 1.75 (т, 3H, 6.9 Гц, 8(2)-CH_3); -1.64 (уш, 1H, I-NH), -1.83 (уш, 1H, III-NH). Сигналы протонов терпенового фрагмента: 2.58 (м, 1H, 3ґ-H); 2.30 (м, 1H, 1ґ-H); 1.85 (с, 3H, 6ґ-CH_3); 1.80 и 1.72 (м, 2H, 7ґ-CH_2); 1.90-1.72 (м, 2H, 4ґ-CH_2); 1.09 (с, 3H, 10ґ-CH_3); 0.66 (с, 3H, 9ґ-CH_3). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75 МГц, δ, м.д.). Сигналы атомов углерода порфиринового фрагмента: 173.6 и 173.5 (17(3) и 15(2)), 170.1 (13(1)), 169.3 (16), 167.2 (19), 144.7 (8), 139.2 (1), 136.1 (7), 135.1 (11), 135.0 (3), 134.9 (4), 134.8 (14), 130.4 (2), 129.7 (12), 129.2 (3(1)), 127.8 (13), 121.9 (3(2)), 102.4 (15), 101.3 (10), 98.7 (5), 94.0 (20), 53.1 (17), 52.2 (17(4)), 51.7 (15(3)), 49.3 (18), 40.5 (13(2)), 39.5 (13(1)), 37.8 (15(1)), 31.1 (17(2)), 29.7 (17(1)), 23.1 (18(1)), 19.7 (8(1)), 17.7 (8(2)), 12.1 (2(1)), 11.8 (12(1)), 11.2 (7(1)). Сигналы атомов углерода терпенового фрагмента: 207.6 (C=O), 172.6 (амид), 54.0 (3`), 43.2 (2`), 38.1 (1`), 36.7 (7`), 29.9 (6`), 29.9 (10`), 23.0 (4`), 17.2 (9`). Масс-спектр, m/z: 833.40 $[M+H]^+$.

Соединение 7

Выход 52%, 98 мг. ИК ($см^{-1}$, KBr): 1735.93 (ϒC=O, сложный эфир); 1600.92 («хлориновая полоса»); 1653.00 («амид-I»); 1527.62 («амид-II»). ЭСП ($CHCl_3$; л, нм): 664 (24%), 608 (2%), 529 (2%), 501 (7%), 403 (76%). ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.). Сигналы протонов порфиринового фрагмента: 9.70 (с, 1H, 10-H); 9.63 (с, 1H, 5-H); 8.85 (с, 1H, 20-H); 8.06 (дд, 1H, 18 и 11.5 Гц, 3(1)-H); 7.32 (уш 1H, 13(1)-NH (амид-

ный)); 6.91 (уш, 1H, 13(3)-NH (амидный)); 6.33 (д, 1H, 18.0 Гц, 3(2)-H (транс)); 6.13 (д, 1H, 11.5, 3(2)-H (цис)); 15(1)-CH_2: 5.58 (д, 1H, 18.7 Гц), 5.25 (д, 1H, 18.7 Гц); 4.52 (кв, 1H, 7.0 Гц, 18-H); 4.41 (д, 1H, 9.0 Гц, 17-H); 3.87-3.77 (м, 2H, 8(1)-CH_2); 3.71-3.43 (м, 4H, 13(2)-CH_2, 13(3)-CH_2); 3.78 (с, 3H, 17(4)-CH_3); 3.67 (с, 3H, 15(3)-CH_3); 3.52 (с, 3H, 2(1)-CH_3); 3.50 (с, 3H, 12(1)-CH_3); 3.28 (с, 3H, 7(1)-CH_3); 2.67-1.90 (м, 4H, 17(1)-CH_2, 17(2)-CH_2); 1.76 (д, 3H, 7.0 Гц, 18(1)-CH_3); 1.74 (т, 3H, 7.8 Гц, 8(2)-CH_3); -1.53 (уш, 1H, I-NH), -1.78 (уш, 1H, III-NH). Сигналы протонов терпенового фрагмента: 2.31+2.08 (м, по 1H, 4ґ-CH_2); 2.23+1.88 (м, по 1H, 7ґ-CH_2); 1.52 (с, 3H, 6ґ-CH_3); 1.03 (с, 3H, 10ґ-CH_3); 0.79 (с, 3H, 9ґ-CH_3); 0.85 (м 1H, 3ґ-H); 0.75 (м, 1H, 1ґ-H). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75 МГц, δ, м.д.). Сигналы атомов углерода порфиринового фрагмента: 173.5 и 173.3 (17(3) и 15(2)), 170.0 (13(1)), 168.8 (19), 166.8 (16), 154.2 (6), 149.1 (9), 144.8 (8), 138.9 (1), 136.1 (7), 135.1 (14), 134.9 (11), 134.8 (4), 134.6 (3), 130.2 (2), 129.8 (12), 129.4 (3(1)), 128.1 (13), 121.6 (3(2)), 102.3 (15), 101.4 (10), 98.9 (5), 93.7 (20), 53.1 (17), 52.2 (17(4)), 51.6 (15(3)), 49.2 (18), 40.5 (13(2)), 39.9 (13(3)), 37.8 (15(1)), 31.2 (17(2)), 29.7 (17(1)), 23.1 (18(1)), 19.7 (8(1)), 17.7 (8(2)), 12.1 (2(1)), 11.9 (12(1)), 11.3 (7(1)). Сигналы атомов углерода терпенового фрагмента: 210.0 (C=O), 174.0 (амид), 38.8 (4`), 31.9 (7`), 29.4 (6`), 28.4 (10`), 22.2 (3`), 21.4 (1`), 16.7 (2`), 15.1 (9`). Масс-спектр, m/z: 833.49 $[M+H]^+$.

Темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность новых соединений

Исследования проводили с применением клеток линии HeLa. Клетки культивировали без использования антибиотиков в питательной среде DMEM/F12 (PAALaboratoriesGmbH, Austria), содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Thermo Scientific HyClone, UK) при 37°C, 100%-ной влажности в атмосфере, содержащей 5% CO_2.

Стоковые растворы тестируемых веществ получали путем растворения в ДМСО (Amresco, USA) в разных концентрациях. По 1 мкл стокового раствора соответствующей концентрации вносили в 199 мкл питательной среды, содержащей 5000 клеток, в лунки стерильного культурального планшета. Конечные концентрации веществ находились в диапазоне от 0.01 до 100 мкмоль/л. При анализе фотонезависимой токсичности клетки с тестируемыми веществами инкубировали в течение 72 ч в описанных выше условиях культивирования. Для оценки фотоиндуцированной токсичности после 2 ч инкубации клетки подвергали действию света длиной волны 660 нм в течение 20 мин. В качестве источника света использовали матрицу из 96 светодиодов (по 60 мВт), расположенных так же, как лунки 96-и луночного планшета. Схема установки представляет собой 12 групп последовательно включенных светодиодов (по 8 шт), запитанных через стабилизаторы тока, поддерживающие 15 мА. Таким образом, была достигнута одинаковая светоотдача всех светодиодов (426 млм через каждую лунку). Экспозицию производили через дно культурального планшета, при этом расстояние между кристаллами светодиодов и дном лунок составляло 3 мм. После облучения светом клетки с тестируемыми веществами продолжали инкубировать 70 ч при указанных выше условиях. Затем удаляли питательную среду, промывали монослойную культуру 200 мкл фосфатно-солевого буферного раствора. Добавляли 100 мкл раствора диацетата флуоресцеина (Sigma, USA) в лунки и оставляли в CO_2-инкубаторе в течение 40 мин, после чего производили измерения на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург) при длине волны 485 (возбуждение) / 520 (регистрация) нм. Количество живых клеток оценивали методом FMCA, как описано Lindhagen et al. (2008) [15]. Эксперименты проводили в 9–12 биологических повторностях (отдельно подвергаемых экспериментальным воздействиям микрокультурах). Средние значения использовали для представления данных.

Результаты и обсуждение

Синтез новых хлорин-терпеновых конъюгатов

Синтез аминохлорина (2) осуществляли путем раскрытия экзоцикла метилфеофорбида *а* (1) этилендиамином [16]. Хлорин-терпеновые производные (3–7) были получены при взаимодействии активированной карбоксильной группы терпеновых кислот с аминохлорином. В качестве исходных кислот использовались миртеновая [17], камфениловая [18], *цис*-пиноновая [19], *цис*-пинононовая [19] и 2,2-диметил-3-(2-оксопропил)-циклопропил-уксусная [20] (рис. 1).

Активирование карбоксильной группы терпеновых кислот осуществлялось при действии

ДЦГК [21]. Образование хлорин-терпеновых производных происходило в мягких условиях, поэтому продукты реакций получены с хорошими выходами (52–64 %) при 100%-ной конверсии исходного аминохлорина (2).

Структуры всех полученных соединений были подтверждены данными электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

В ЯМР спектрах хлоринового конъюгата 3 с миртеновой кислотой присутствуют сигналы порфиринового и терпенового фрагментов. В спектрах ЯМР для порфиринового цикла мы наблюдаем лишь сдвиги сигналов 13(2) и 13(3) в слабое поле; для терпенового заместителя наблюдаются сдвиги сигналов атомов углерода при двойной связи C2` и C3` в спектре ЯМР ^{13}C и сигнала протона H3` при двойной связи в спектре ЯМР ^{1}H. В спектре ЯМР ^{1}H хлорин-терпенового производного 3 по сравнению со спектрами исходных соединений аминохлорина (2) и миртеновой кислоты появляется уширенный синглет в области 6.40 м.д., соответствующий протону амидной группы в положении 13(3), которая формируется в результате реакции. Доказательством образования ковалентной связи между хлориновым и терпеновым фрагментами является наличие H–C корреляции в спектре HMBC между протоном NH при атоме углерода 13(3) хлорина и атомом углерода 10` карбонильной группы терпена. В масс-спектре полученного соединения 3 наблюдается сигнал протонированного и дипротонированного молекулярного иона, что также подтверждает структуру образующегося продукта. Аналогичным образом подтверждены структуры и других хлорин-терпеновых конъюгатов (4–7).

Для синтеза конъюгата 4 использовалась смесь камфенилановой и изокамфенилановой кислот (*эндо*- и *экзо*-изомеры по положению карбоксильной группы). Прореагировал исключительно *эндо*-изомер – камфенилановая кислота. По всей видимости, в случае *экзо*-изомера активация не происходит вследствие стерических препятствий при взаимодействии с ДЦГК, в результате чего соответствующее производное не образуется.

Фотонезависимая и фотоиндуцированная цитотоксическая активность новых хлорин-терпеновых конъюгатов

Конъюгирование аминохлорина с остатками пиноновой, пинононовой и 2,2-диметил-3-(2-оксопропил)-циклопропил-уксусной кислот (соединения 5, 6 и 7 соответственно), а также ацетилирование приводит к увеличению темновой цитотоксической активности полученных соединений в сравнении с исходным метилфеофорбидом *a*, используемым в клинической практике Фотолоном. Наоборот, внедрение фрагментов миртеновой и камфенилановой кислот (соединения 3 и 4) не приводит к увеличению темновой цитотоксичности. Значения выживаемости клеток при действии максимальной из протестированных концентраций (100 мкМ) лежит между соответствующими значениями для Фотолона в пересчете на активное вещество и метилфеофорбида *a* (см. таблицу).

Фотоиндуцированная активность соединений была изучена путем сравнения цитотоксической активности соединений в темноте и после 20-минутной экспозиции красным светом (660 нм) в начале инкубации с клетками. Фотоиндуцированная активность наименее токсичного в темноте из протестированных соединений – метилфеофорбида *a* на порядок выше того же показателя для хлорина e_6, а новые конъюгаты 3 и 4 после активации светом вызывают почти полную гибель клеток в концентрациях на два порядка ниже фотоактивной концентрации хлорина e_6 (рис. 2).

Заключение

Таким образом, выраженная фотоиндуцированная цитотоксичность новых соединений 3 и 4 в системе *in vitro* проявляется при концентрациях, отличающихся на три порядка от фотонезависимой, в то время как для используемого в клинической практике хлорина e_6 при тех же экспериментальных условиях эффективная концентрация на свету отличается от эффективной концентрации в темноте только на один порядок. Это позволяет предположить высокий потенциал новых соединений 3 и 4 на пути повышения эффективности фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

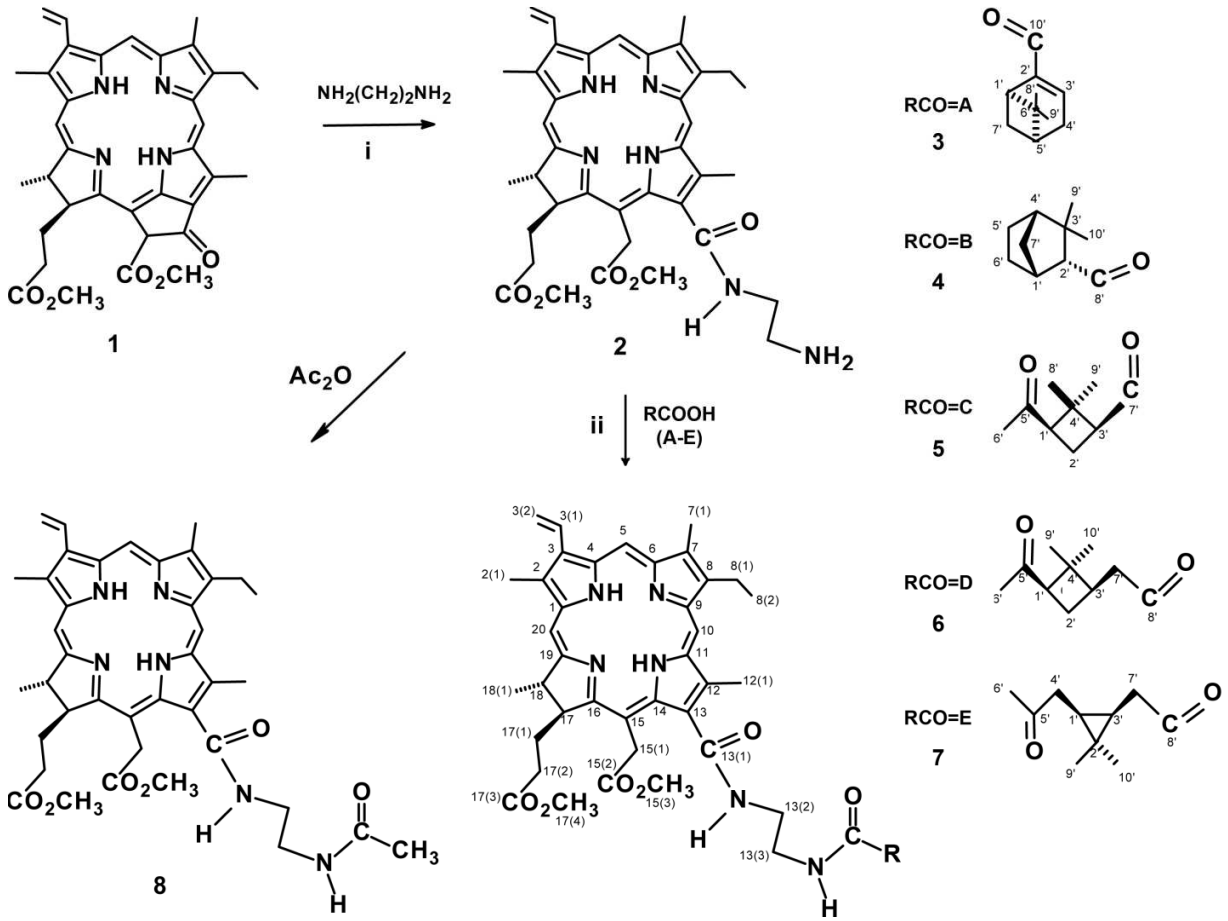


Рис. 1. i: $CHCl_3$, этилендиамин, 22°C, 3 ч.; ii: CH_2Cl_2-пиридин, ДЦГК, терпеновая кислота, 22°C, 24 ч; iii: Ac_2O-пиридин, 22°C, 1 ч. Остатки кислот: A – миртеновой, B – камфенилановой, C – пиноновой, D – пинононовой, 2,2-диметил-3-(2-оксопропил)-циклопропил-уксусной.

Таблица

Темновая цитотоксическая активность исследуемых веществ, определенная при помощи метода FMCA на клетках линии HeLa (выраженная как доля живых клеток в обработанных микрокультурах в сравнении с контрольными)

Соединение	Индекс выживаемости, %				
	0.01 мкмоль/л	0.1 мкмоль/л	1 мкмоль/л	10 мкмоль/л	100 мкмоль/л
Метилфеофорбид (1)	89.01±13.53	89.03±14.38	81.57±11.66	72.84±8.73	40.60±4.39
3	87.93±2.18	77.35±2.32	75.23±2.53	62.36±1.05	2.23±0.20
4	96.51±2.28	79.01±2.53	82.82±3.62	69.52±3.61	17.62±2.54
5	92.44±3.00	81.67±3.50	83.49±3.39	0.77±0.05	0.62±0.03
6	99.32±1.76	91.94±2.69	91.60±2.46	6.17±0.40	1.46±0.18
7	106.41±4.28	85.88±3.04	91.96±1.58	0.75±0.02	0.81±0.01
8	88.76±2.24	85.17±2.94	81.34±3.56	0.41±0.05	0.37±0.02
Фотолон® *	101.15±2.38	81.63±2.60	71.96±1.42	64.55±2.61	0.24±0.01

* – Указана концентрация действующего вещества – хлорина e_6.

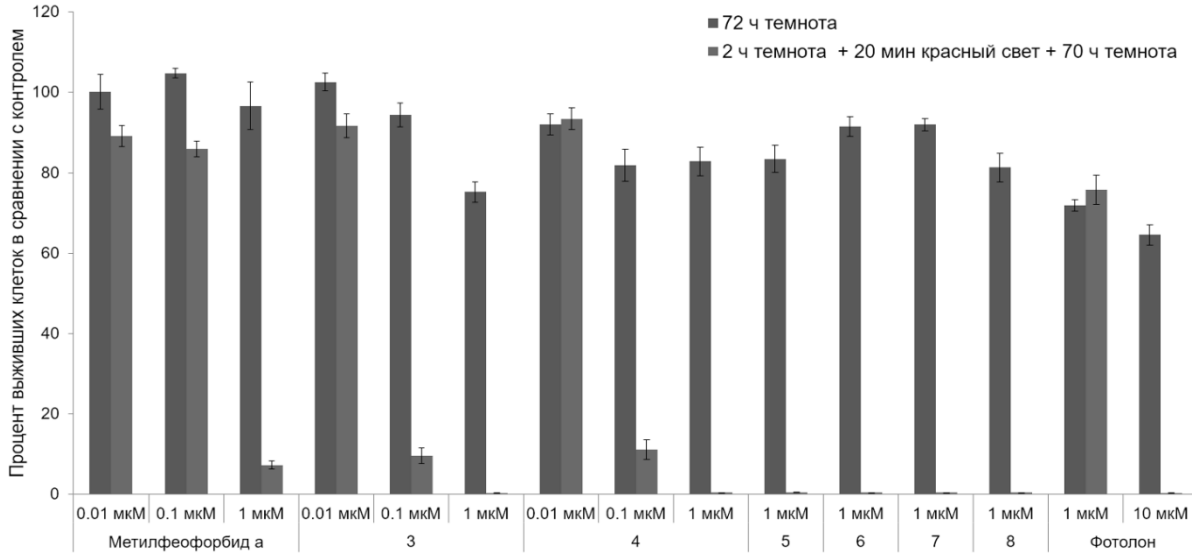


Рис. 2. Выживаемость клеток линии HeLa (оцененная методом FMCA) при воздействии новых соединений 3–8, а также метилфеофорбида *а* (1) и препарата Фотолон®(в пересчете на концентрацию действующего вещества – хлорина e_6) в течение 72 ч в темноте и с этапом экспозиции красным светом (660 нм) в течение 20 мин.

Литература

1. Миронов А.Ф. // Росс. хим. журн. 1998. № 5. С. 23-26.
2. Lipson R.L., Baldes E.J., Gray M.J. // Cancer. 1967. № 20. P. 2255-2257.
3. Chin W.W., Lau W.K., Bhuvaneswari R., Heng P.W., Olivo M. // Cancer Lett. 2007. V. 245. № 1-2. P. 127-133.
4. Dougherty T.J. // Photochemistry and Photobiology. 1987. V. 45. P. 879-889.
5. Castano A.P., Demidova T.N., Hamblin M.R. // Photodiagnosis and Photodyn. Ther. 2004. № 1. P. 279-293.
6. Shlakhtin S.V., Trukhacheva T.V. // Vestnik pharmacii. 2010. V. 48. P. 1-20.
7. Bugaj A.M. // Photochem Photobiol Sci. 2011. V. 10. № 7. P. 1097-1109.
8. Sivropoulou A., Nikolaou C., Papanikolaou E., Kokkini S., Lanaras T., Arsenakis M. // J. Agric. Food Chem. 1997. V. 45. P. 3197-3201.
9. Carson C.F., Hammer K.A., Riley T.V. // Clinical Microbiology Reviews. 2006. V. 19. № 1. P. 50-62.
10. Guimaraes A.G., Serafini M.R. // Expert Opin. Ther. Patents. 2014. V. 24. № 3. P. 243-265.
11. Moglioni A.G., Garsia-Exposito E., Aguado G.P., Parella T., Branchadell V., Moltrasio G.Y., Ortuno R.M. // J.Org.Chem. 2000. V. 65. P. 3934-3940.
12. Moglioni A.G., Garsia-Exposito E., Alvarez-Larena A., Branchadell V., Moltrasio G.Y., Ortuno R.M. // Tetrahedron: Asymmetry. 2000. V. 11. P. 4903-4914.
13. Moglioni A.G., Murray E., Castello J.A., Alvarez-Larena A., Moltrasio G.Y., Branchadell V., Ortuno R.M. // J.Org.Chem. 2002. V. 67. P. 2402-2410.
14. Belykh D.V., Mal'shakova M.V. // Butlerov Communications. 2014. Vol. 39. № 10. P. 35-42.
15. Lindhagen L., Nygren P., Larsson R. // Nature protocols. 2008. V. 3. № 8. P. 1364-1369.
16. Belykh D.V., Karmanova L.P., Spirikhin L.V., Kuchin A.V. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2007. Vol. 43. № 1. P. 126–134.
17. Фролова Л.Л., Кучин А.В. Способ получения миртеновой кислоты. Патент РФ № 2260580 от 06.04.2004.
18. Kobayashi S, Kotani E., Ishii Y., Tobinaga S. // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1989. V. 37. № 3. P. 610.
19. Moglioni A.G., Garcна-Expysito E., Aguado G.P., Parella T., Branchadell V., Moltrasio G.Y., Ortuco R.M. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 13. P. 3934-3940.
20. Frolova L.L., Popov A.V., Bezuglaya L.V., Alekseev I.N., Slepukhin P.A., Kuchin A.V. // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83. № 8. P. 1541–1547.
21. Nyman E.S., Hynninen P.H. // Journal of Photochemistry and Photobiology. 2004. V. 73. P. 1.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОПРОИЗОДНЫХ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ТИОЛОВ

Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Фторзамещенные амины, в особенности хиральные, – являются важнейшими строительными блоками в разработке лекарственных препаратов, так как минимальные структурные изменения могут приводить к значительным сдвигам в распределении электронной плотности, вызванной фтором [1, 2]. Кроме того, основность аминов (в особенности β-фторированных аминов) регулируется фтором или фторалкильной группой, тем самым может быть повышена биодоступность целевого препарата [3–5]. Эффективный стереоселективный синтез фторированных аминов привлекает к себе большое внимание, такие синтетические подходы базируются в основном на использовании фторирующих реагентов (таких как – диэтиламин трифторид серы и гидрофторид-перидиновый комплекс) и фторированных строительных блоков (таких как имидол-галогениды и фторированные α-амино эфиры и имины) [6–8].

Диастереоселективный синтез фторированных аминов с использованием *N-трет*-бутилсульфинилиминов стал одним из наиболее важных и широко используемых подходов. Хотя о синтезе энантиочистых *N-трет*-бутилсульфинилиминов впервые сообщил Гарсиа Руано с коллегами в 1996 г. [9], их широкое применение в асимметрическом синтезе началось Эллманом с синтеза *N-трет*-бутилсульфинилиминов путем конденсации оптически чистого *N-трет*-бутилсульфинамида с альдегидами или кетонами [10–18]. Кроме того, простая рециклизация *трет*-бутилсульфинильной хиральной вспомогательной группы (путем преобразования обратно в энантиочистые *трет*-бутилсульфинамиды) значительно повышает практическую пользу и крупномасштабное применение их в синтезе аминов [19]. Сульфинильная группа активирует функциональную группу имина (для присоединения большинства классов нуклеофилов) и служит в качестве хирально-направляющей группы, тем самым делает ее весьма привлекательной в асимметрическом синтезе фторированных хиральных аминов.

Использование терпеновых тиолов, как источников хиральности, позволяет получить хиральные энантиомерно чистые аминопроизводные с заданной конфигурацией стереоцентров. При амидировании тиола с последующей конденсацией с альдегидами образуются сульфенимины, которые при окислении ахиральными и хиральными окислительными системами образуют сульфинимины с определенной диастереоселективностью. Последние поддаются разделению при помощи физико-химических методов (кристаллизации и хроматографии). Присоединение фторирующих агентов к соответствующим сульфиниминам в различных условиях приводит к образованию диастереомерно обогащенных или диастереомерно чистых *N*-замещенных фторсодержащих сульфинамидов, которые после гидролиза образуют целевые хиральные фторсодержащие амины.

Получение сульфениминов

Амидирование 4-карантиола **a**, 3-гидрокси-4-карантиола **b**, 10-изопинокамфенилтиола **c** осуществлялось в жидком аммиаке при температуре –60°C в присутствии *N*-хлорсукцинамида (NCS) без выделения промежуточного соединения – сульфенамида. Последующая конденсация *in situ* салициловым альдегидом либо 4-нитробензальдегидом ведет к образованию соответствующих сульфениминов **3a,b,c** с выходами 87%, 99%, 86% и сульфенимина **4a** с выходом 73% (схема 1).

В ИК-спектре сульфениминов появляются полосы поглощения, характерные для связи C=N в области 1595–1616 см$^{-1}$. В ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектрах присутствуют сигналы как терпенового, так и ароматического фрагментов, а также характерный сигнал CH-группы при двойной связи с гетероатомом (в спектре ЯМР ^{1}H – в виде синглета в области от 8.54 до 8.60 м.д., в спектре ЯМР ^{13}C – в виде отдельного сигнала в слабом поле 152.6–161.7 м.д.).

Окисление сульфениминов различными окислительными системами

При окислении сульфениминов *мета*-хлорпероксибензойной кислотой в хлороформе образуются соответствующие диастереомерные сульфинимины **5a,b,c** и **7a,b,c; 6a** и **8a** с выхода-

ми 80–98% и *de* 3–60%. Окисление сульфениминов системами TBHP/VO(acac)$_2$, CHP/VO(acac)$_2$, H_2O_2/VO(acac)$_2$/L* протекает с образованием аналогичных диастереомерных сульфиниминов (схема 2). Результаты окисления представлены в таблице.

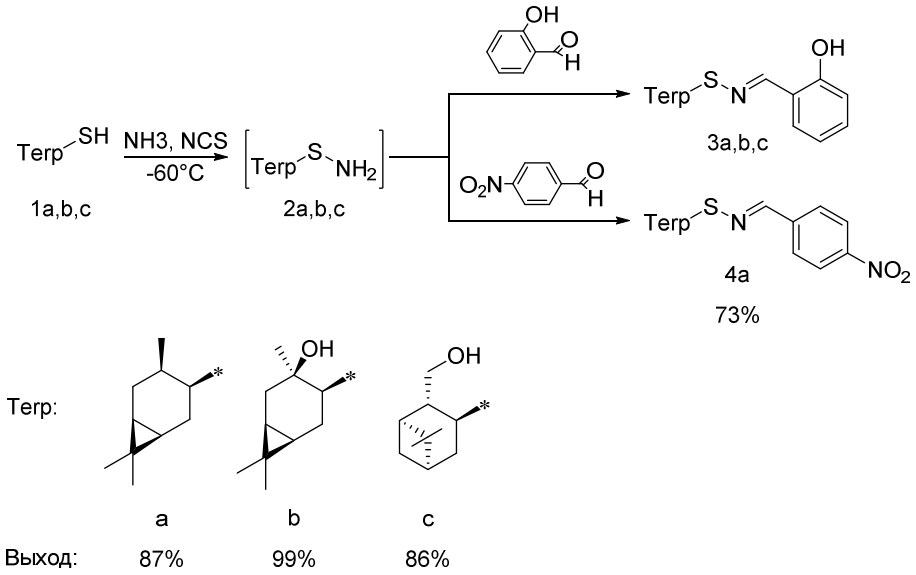


Схема 1.

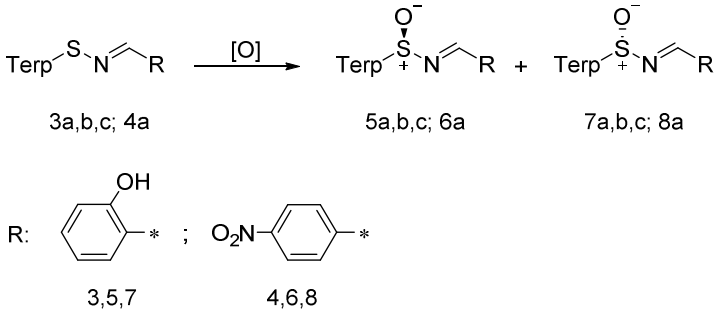


Схема 2.

Таблица.

Результаты окисления сульфениминов **3a**,**b**,**c**, и **4a**

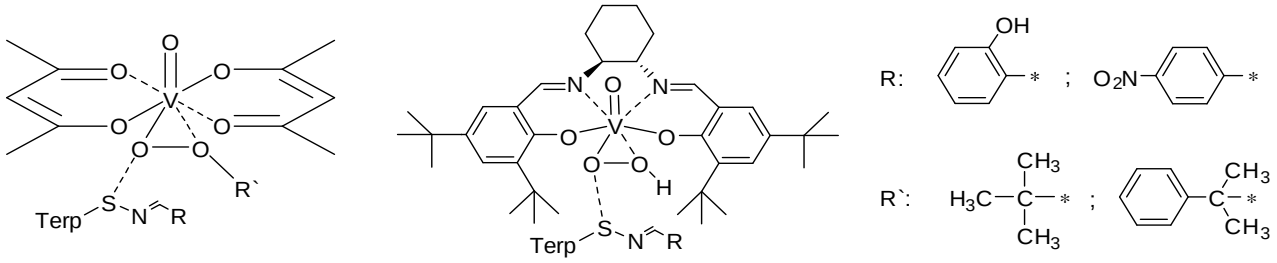
	3a		3b		3c		4a	
Окислитель	Выход, %	*de*, %	Выход, %	*de*, %	Выход, %	*de*, %	Выход, %	*de*, %
mCPBA	98	10	99	59	80	48	97	3
TBHP/VO(acac)$_2$	97	7	96	53	81	72	85	16
CHP/VO(acac)$_2$	99	21	95	56	63	77	96	23
H_2O_2/VO(acac)$_2$/L*	99	36	98	12	99	54	99	53

Окисление ахиральными окислителями (окислительными системами) проходит с хорошими выходами (63–99%) и различной диастереоселективностью (3–77%), в зависимости от исходного терпена. В смесях аминопроизводных 3-гидрокси-4-карантиола и 10-изопинокамфенилтиола преобладают (*Rs*)–**7b** и (*Ss*)–**5c** диастереомеры соответственно, а в смесях производных 4-карантиола **–** (*Ss*)–**5a** и (*Ss*)–**6a** диастереомеры. Это свидетельствует о том, что основной вклад в диастереоселективность оказывает молекула самого субстрата как хирального индуктора. Использование хиральной каталитической системы Больма с лигандом саленового типа (L* - (*S*,*S*)-(+)-*N*,*N'*-бис(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамин) при окислении **3b** и **3c** не приводит к ожидаемому увеличению диастереоселективности, а напротив снижает ее. Из этого можно сделать вывод, что в этих случаях имеет место несогласованная хиральная индукция со стороны терпенового фрагмента и молекулы хирального катализатора. При окислении **3a** и **4a** наблюдается увеличение диастереоселективности до 36–53%, что можно классифицировать как пример двойной хиральной индукции.

Окисление сульфениминов каталитическими системами проходит через промежуточный комплекс **9**, а в присутствии хирального лиганда протекает через образование комплекса **10** (рис. 1) [20].

Диастереомернае смеси сульфиниминов **5a,b,c** и **7a,b,c; 6a** и **8a** были разделены методом колоночной хроматографии. Наличие S=O-группы в структуре сульфиниминов **5a,b,c** и **7a,b,c; 6a** и **8a**, а также аналогичных сульфиниминов, полученных другим способом, описанным ниже, доказано методом ИК-спектроскопии по наличию сильных полос поглощения, характерных для валентных колебаний S=O группы в области 1051–1088 см$^{-1}$, при этом сохраняются полосы поглощения характерные для валентных колебаний связи C=N в области 1591–1620 см$^{-1}$.

Конфигурация хиральных центров сульфинамидов **(*S*)–8a** и **(*R*)–5a** доказана методом РСА (рис. 2), следовательно, комплементарные им пары имеют противоположную конфигурацию.



9 10

Рис. 1. Окисление сульфениминов каталитическими системами.

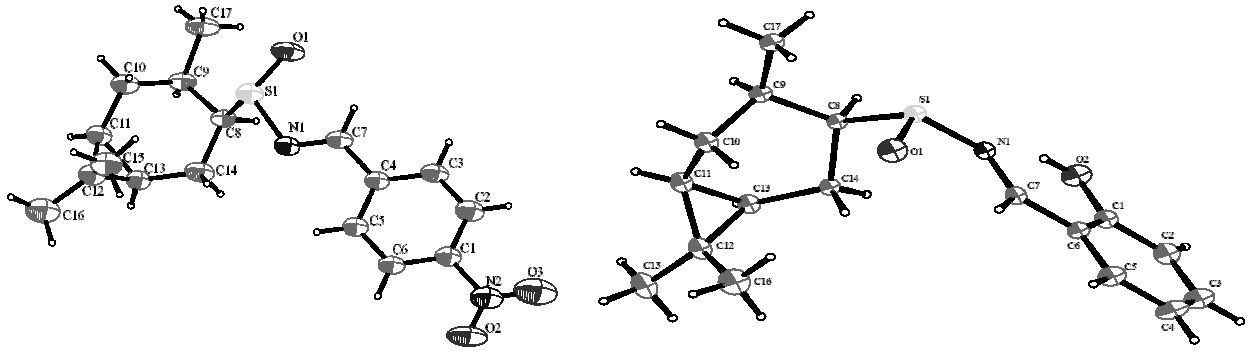


Рис. 2. Общий вид молекул **(*S*)–8a** и **(*R*)–5a** и нумерация атомов, принятая в РСА эксперименте.

В спектрах ЯМР ^{13}C (*R*)– и (*S*)–диастереомерных сульфиниминов **5a**, **7a** и **6a, 8a** сигнал атома углерода C^4 смещается в область слабого поля к 60.6–65.5 м.д., в отличие от исходных сульфениминов **3a** и **4a** (51.2–51.4 м.д.); практически нет различий в химических сдвигах сигналов атомов углерода, принадлежащих бензольному кольцу, но имеется существенное различие в химических сдвигах сигналов атомов углерода каранового фрагмента, даже у тех атомов, которые непосредственно не связаны с сульфинильной группой. Важную информацию о стереохимии S=O группы несут значения химических сдвигов C^5 атома циклогексанового фрагмента, так как изменение конфигурации на атоме серы влияет на изменение молекулярных токов внутри каранового фрагмента. Так, у (*Rs*)–**5a** и **6a** сигнал C^5 атома циклогексанового кольца находится в области 12.2–12.1 м.д., а у (*Ss*)–**7a** и **8a** – в области 14.9–15.1 м.д., в отличие от исходных сульфениминов **3a** и **4a** (23.9–24.0 м.д.). В спектрах ЯМР ^{1}H (*Rs*)–**5a, 6a** и (*Ss*)–**7a, 8a** сигналы протонов при C^4 атоме смещаются в область сильного поля 2.89–3.11 м.д, в отличие от исходных **3a** и **4a** (3.67–3.70 м.д.); синглеты протонов CH–группы при двойной связи с гетероатомом находятся в интервале 8.60–8.73 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C (*R*)– и (*S*)–диастереомерных сульфиниминов **5b,6b** и аналогичных сульфиниминов, полученных другим методом, сигнал атома углерода C^4 смещается в область слабого поля к 68–71 м.д., в отличие от исходного сульфенимина **3b** (59.0 м.д.); практически нет различий в химических сдвигах сигналов атомов углерода, принадлежащих бензольному кольцу, но имеется существенное различие в химических сдвигах сигналов атомов углерода каранового фрагмента, даже у тех атомов, которые непосредственно не связаны с сульфинильной группой. Важную информацию о стереохимии S=O группы несут значения химических сдвигов C^5 атома циклогексанового фрагмента, так как изменение конфигурации на атоме серы влияет на изменение молекулярных токов внутри каранового фрагмента. Так, у (*Rs*)–**5b** сигнал C^5 атома циклогексанового кольца находится в области 19.1 м.д., а у (*Ss*)–**6b** – в области 12.1 м.д., в отличие от исходного сульфенимина **3b**, 25.0 м.д. В спектрах ЯМР ^{1}H (*Rs*)–**5b** и (*Ss*)–**6b** сигналы протонов при C^4 атоме смещаются в область сильного поля 3.20–3.25 м.д, в отличие от исходного **3b** (3.04 м.д.); синглеты протонов CH–группы при двойной связи с гетероатомом находятся в интервале 8.4–8.7 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C (*R*)- и (*S*)–диастереомерных сульфиниминов **5c, 6c** и аналогичных сульфиниминов, полученных другим методом, сигнал атома углерода C^3 смещается в область слабого поля к 23–27 м.д., в отличие от исходного сульфенимина **3c** (32.2 м.д.); практически нет различий в химических сдвигах сигналов атомов углерода, принадлежащих бензольному кольцу, но имеется существенное различие в химических сдвигах сигналов атомов углерода пинанового фрагмента, даже у тех атомов, которые непосредственно не связаны с сульфинильной группой. Важную информацию о стереохимии S=O группы несут значения химических сдвигов C^4 атома циклогексанового фрагмента, так как изменение конфигурации на атоме серы влияет на изменение молекулярных токов внутри пинанового фрагмента. Так, у (*Rs*)–**5c** сигнал C^4 атома циклогексанового кольца находится в области 27.1 м.д., а у (*Ss*)–**7c** – в области 23.4 м.д., в отличие от исходного сульфенимина **3c** (35.2 м.д.).

Синтез сульфиниминов через первичные сульфинамиды

Первичные сульфинамиды **11a,b,c,d,e** и **12a,b,c,d,e** были получены при амидировании 4-карантиола **a**, 3-гидрокси-4-карантиола **b**, 10-гидроксиизопинокамфенил тиола **c**, 10-тиоизовербанола **d**, неоментантиола **e** в жидком аммиаке в присутствии NCS с последующим *in situ* окислением промежуточного нестабильного сульфенамида **2** *m*-CPBA с выходами 26-65%, *de* 7–51%, с преобладанием в смесях (*Rs*)–**11b**,**11c**, (*Ss*)–**12a** диастереомеров.

Конфигурации **11, 12a–e** определены косвенным способом по конфигурации образующихся из них сульфинамидов.

В ИК-спектрах сульфинамидов **11a,b,c,d,e** и **12a,b,c,d,e** по сравнению с исходным тиолом появляются дополнительные полосы поглощения NH_2-групп в области 3220–3354 см$^{-1}$, а также полосы поглощения S=O групп в области 997–1051 см$^{-1}$. В ^{1}H ЯМР-спектрах сульфинамидов **11b, 12b** по сравнению с тиолом **1b** исчезают дублеты SH протонов и появляются уширенные синглеты NH_2–группы в области от 4.11 до 4.54 м.д.

В ^{1}H ЯМР-спектрах сульфинамидов **11b, 12b** сигнал протона при C^4 меняет мультиплетность с ддд на дд и смещается в сторону сильного по-

ля с 2.65 на 2.37–2.41. В ^{13}C ЯМР спектрах сульфинамидов **11b, 12b** по сравнению с тиолом **1b** сигнал атома углерода C^4 смещается в сторону сильного поля в область с 48.3 м.д. до 68.4 и 69.4 м.д. соответственно. В ^{1}H ЯМР спектре сульфинамида **12b** сигнал протона гидроксильной группы находится в области сильного поля 2.57 м.д. и представляет из себя очень широкий синглет, в то время, как сигнал аналогичного протона сульфинамида **11b** находится в области сильного поля 5.34 м.д и представляет собой уширенный синглет. Этот факт может свидетельствовать о том, что гидроксильная группа закреплена внутримолекулярной водородной связью, следовательно, находится вблизи атома кислорода сульфинильной группы. При таком расположении сульфинамид **11b** будет иметь *R*-конфигурацию на атоме серы и, следовательно, **12b** – *S*-конфигурацию. Конфигурацию производных соединений устанавливали исходя из конфигурации сульфинамидов **11b, 12b**. Структура и конфигурация сульфинамида **11b** была подтверждена методом РСА (рис. 3).

В ^{1}H ЯМР-спектрах сульфинамидов **11c, 12c** по сравнению с тиолом **1c** исчезают дублеты SH протонов и появляются уширенные синглеты NH_2-группы в области 4.50–4.54 м.д., сигнал протона при C^3 меняет мультиплетность с ддд на дт и смещается в сторону сильного поля с 4.43 на 3.20–3.33. В ^{13}C ЯМР спектрах сульфинамидов **11c, 12c** по сравнению с тиолом **1c** сигнал атома углерода C-3 смещается в сторону сильного поля в область с 32.2 м.д. до 59.4 и 58.3 м.д. соответственно.

В ^{1}H ЯМР спектре сульфинамида **12c** сигнал протона гидроксильной группы находится в области 3.98 м.д. и представляет из себя очень широкий мультиплет, тогда, как сигнал аналогичного протона сульфинамида **11c** сужен и находится в области 4.23 м.д. Данный факт может свидетельствовать о том, что гидроксильная группа закреплена внутримолекулярной водородной связью, следовательно, находится вблизи атома кислорода сульфинильной группы. При таком расположении сульфинамид **11c** будет иметь *R*-конфигурацию на атоме серы и, следовательно, **12c** – *S*-конфигурацию. Конфигурацию производных соединений устанавливали исходя из конфигурации сульфинамидов **11c, 12c**.

В протонном ^{1}H и углеродном ^{13}C ЯМР-спектрах **11a,d,e** и **12a,d,e** присутствуют сигналы терпенового фрагмента. В ^{13}C спектрах ЯМР сигналы атомов углерода, находящихся при сульфоксидной группе расположены в области 63–66 м.д., а в ^{1}H ЯМР-спектрах наблюдаются уширенные синглеты NH_2-группы в области 4.1–4.8 м.д., что подтверждает структуру полученных сульфинамидов.

Конденсация сульфинамидов с альдегидом

Конденсацию сульфинамидов **11a** и **12a** салициловым альдегидом и сульфинамидов **11a,b,c** и **12a,b,c** *пара*-нитробензальдегидом проводили в присутствие системы карбонат цезия ($CsCO_3$)/TBAI (иодид тетрабутиламмония) с выходами сульфиниминов **5a** и **7a**; **6a,b,c** и **8a,b,c** равными 70–85% и 68–71% соответственно. Спектральные характеристики сульфиниминов **5–8a,b,c** аналогичны сульфиниминам **5a,b,c; 7a,b,c** и **6a, 8a**, выделенным способом описанным выше, с небольшими изменениями сигналов ароматических фрагментов в сильном поле.

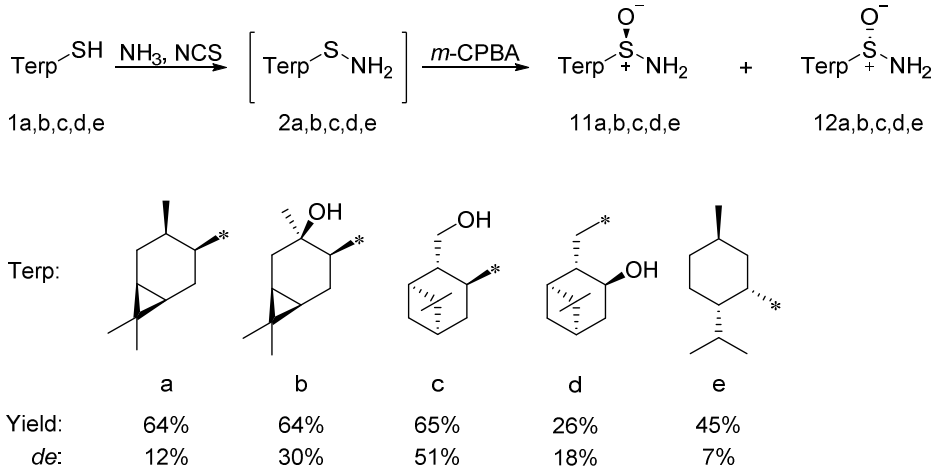


Схема 3. Синтез сульфиниминов через первичные сульфинамиды.

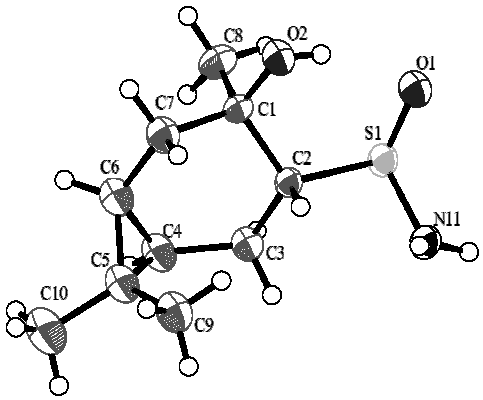


Рис. 3. Структура сульфинамида **11b** согласно данным РСА.

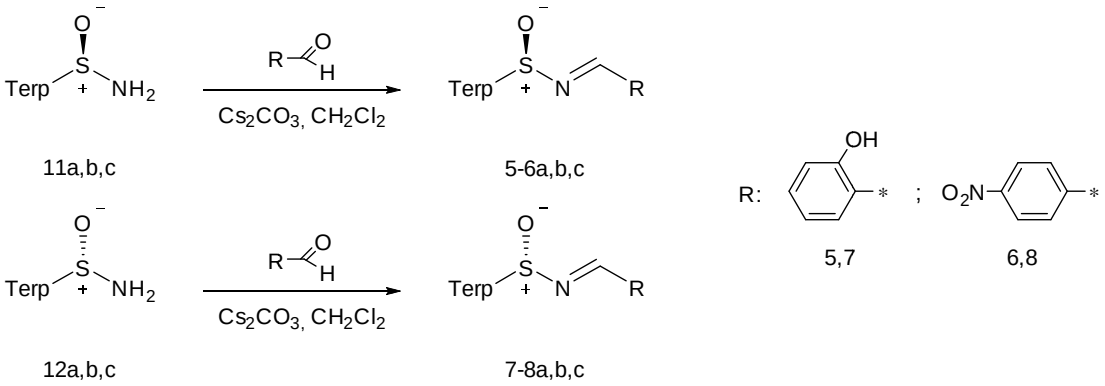


Схема 4. Конденсация сульфинамидов с альдегидом.

Трифторметилирование сульфиниминов

Реакция трифторметилирования диастереоизомеров сульфиниминов **5–6a** и **7–8a** путем нуклеофильного присоединения по двойной C=N связи идет с образованием промежуточного комплекса взаимодействия $TMSCF_3$ (Реагент Руперта Пракаша) и TMAF (тетраметиламмонийфторида), который выступает в роли активатора, проходит через промежуточное состояние при температуре -65°C с образованием трифторметилированных сульфиниминов **13–20a** с выходами 42–58 %, *de* 81–99%.

В ИК-спектрах диастереомерных смесей фторсодержащих сульфинамидов **13–20a** по сравнению с исходными сульфиниминами **5–6a** и **7–8a** исчезают полосы поглощения, характерные для связей C=N, и появляются полосы для связей N–H в области 3200 $см^{-1}$, при этом сохраняются полосы поглощения для валентных колебаний S=O группы в области 1069–1088 $см^{-1}$. В ^{1}H ЯМР-спектрах присутствуют дублеты NH групп в области 4.30–6.47 м.д. и мультиплеты метиновых протонов CF_3C^1'H-N-групп в 5.00–5.78. В ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются квартеты атомов углерода C-1' в области 59–63 м.д. с J_F = 31–32 Гц, квартеты атомов углерода C–8' непосредственно связанных с атомами фтора в области 124–125 м.д. с J_F = 281–283 Гц. В ^{19}F ЯМР-спектрах присутствуют дублеты атомов фтора в области -73 – -75 м.д. с J_H = 6.5–8.8 Гц.

Абсолютная конфигурация хиральных центров сульфинамидов **(*SsR*)–18a** доказана методом РСА (рис. 4). Методом корреляции данных РСА предшественников **(*S*)–8a** и **(*R*)–5a,** соединения **(*SsR*)–18a** и данных ЯМР ^{13}C спектроскопии определены конфигурации при C-1' атоме углерода (59–62 м.д.), согласно которому **13a** и **14a** имеют конфигурацию ***RsR***, а **17a** и **18a – *SsR***.

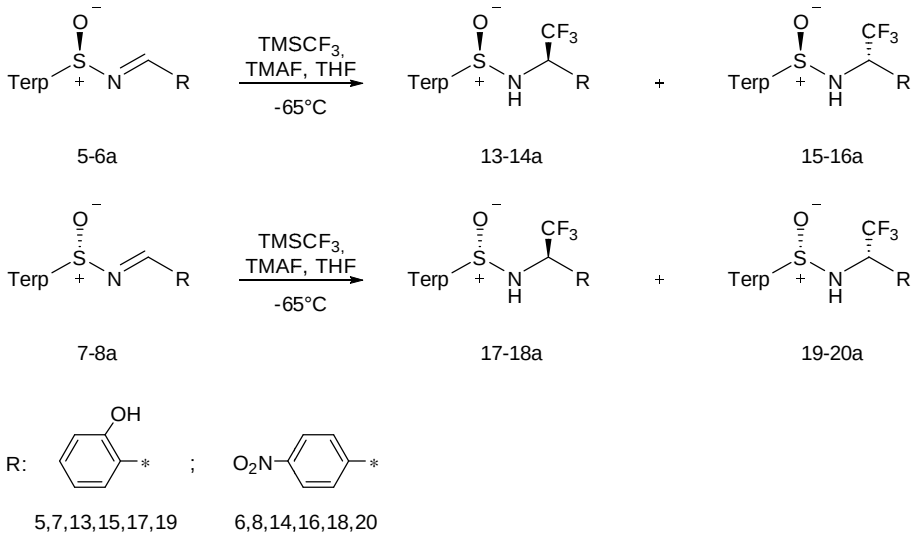


Схема 5. Трифторметилирование сульфиниминов.

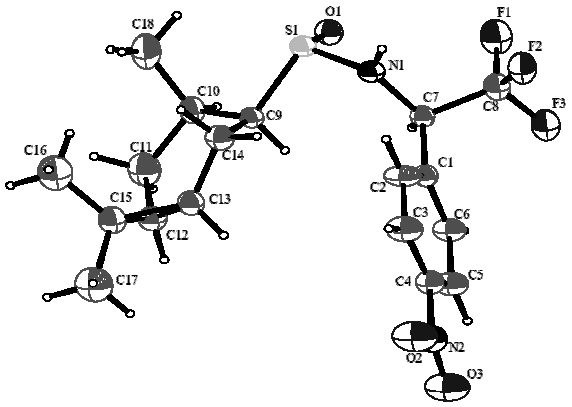


Рис. 4. Общий вид молекулы **(*SsR*)–18a** и нумерация атомов, принятая в РСА эксперименте.

Реакция Реформатского

Хиральные α-разветвленные фторсодержащие *N*-сульфинамиды, предшественники фторсодержащих β-аминокислот, получали на основе диастереомерно чистых соединений (*Rs*)–**5–6a,b,c** и (*Ss*)–**7–8a,b,c** путем нуклеофильного присоединения по двойной C=N связи фторсодержащего реагента Реформатского: Br-Zn-$CF_2C(O)OEt$ [21]. Синтезы проводили при кипячении, с использованием в качестве растворителя ТГФ. Реакция проходит с присоединением реагента Реформатского к сульфиниминам **(*Rs*)–5–6a,b,c** и **(*Ss*)–7–8a,b,c** с образованием фторсодержащих сульфинамидов **21–28a,b,c** с выходами 42–83% и *de* 8.5–81%. Механизм реакции описан в [21], где авторы предполагают образование переходного состояния. Диастереомерные смеси фторсодержащих сульфинамидов **22–25a,b,c** разделить методом колоночной хроматографии не удалось.

В ИК-спектрах диастереомерных смесей фторсодержащих сульфинамидов **21–28a,b,c** по сравнению с исходными сульфиниминами **13–14a,b,c** и **15–16a,b,c** исчезают полосы поглощения, характерные для связей C=N, и появляются полосы для связей N–H в области 3200 $см^{-1}$ и C=O эфирной группы в области 1760–1780 $см^{-1}$.

В ^1H ЯМР-спектрах **21–28a** присутствуют дублеты NH групп в области 4.46–5.80 м.д. и мультиплеты метиновых протонов – $CF_2C^1{'}H$-N-групп в 5.07–5.33, также все характерные сигналы эфирной группы -$C(O)OCH_2CH_3$. В ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются триплеты атомов

углерода C-1' в области 51–64 м.д. с J_F = 23–26 Гц, триплеты атомов углерода C-8' непосредственно связанных с атомами фтора в области 113–115 м.д. с J_F = 256–259 Гц. В ^{19}F ЯМР-спектрах присутствуют дублеты дублетов атомов фтора в области -109 – -111 м.д. с J_C = 252–264 Гц и J_H = 7.1–15.3 Гц.

В ^{1}H ЯМР-спектрах **21–28b** присутствуют дублеты NH групп в области 5.35–5.60 м.д. и мультиплеты метиновых протонов – $CF_2C^{1'}H$-N-групп в 4.90–5.40, также все характерные сигналы эфирной группы -C(O)OCH_2CH_3. В ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются триплеты атомов углерода C-1' в области 54–60 м.д. с J_F = 23–27 Гц, триплеты атомов углерода C-8' непосредственно связанных с атомами фтора в области 113–118 м.д. с J_F = 257–260 Гц. В ^{19}F ЯМР-спектрах присутствуют дублеты дублетов атомов фтора в области -105 – -116 м.д. с J_C = 250–263Гц и J_H = 7.2–15.6Гц.

В ^{1}H ЯМР-спектрах **21–28c** присутствуют дублеты NH групп в области 5.29–5.46 м.д. и мультиплеты метиновых протонов -$CF_2C^{1'}H$-N-групп в 4.90–5.40, также все характерные сигналы эфирной группы -C(O)OCH_2CH_3. В ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются триплеты атомов углерода C-1' в области 54–57 м.д. с J_F = 23–33 Гц, триплеты атомов углерода C-8' непосредственно связанных с атомами фтора в области 111–119 м.д. с J_F = 257–258 Гц. В ^{19}F ЯМР-спектрах присутствуют дублеты дублетов атомов фтора в области -108 – -117 м.д. с J_C = 252–262Гц и J_H = 6.5–18.2Гц.

Таким образом, при амидировании и реакции конденсации монотерпеновых с 4-нитробензальдегидом и салициловым альдегидом получены сульфенамиды с выходами 73–99%. Проведено их ассиметрическое окисление хиральными и ахиральными окислительными системами (m-CPBA, TBHP, CHP / $VO(acac)_2$, H_2O_2 / L*, $VO(acac)_2$) с образованием сульфиниминов с выходами 63–99% и de 3–77%. Нами предложен легкий способ синтеза хиральных первичных сульфинамидов из терпеновых тиолов в одну стадию. Реакция конденсации сульфинамидов с салициловым альдегидом и 4-нитробензальдегидом приводит к соответствующим сульфиниминам с выходами 53–85%. N-замещенные трифторметил сульфинамиды получены путем присоединения фторсодержащего реагента Рупперта-Пракаша к сульфиниминам с выходом 42–58%, *de* 81–99%. Проведено присоединение фторсодержащего реагента Реформатского к полученным сульфиниминам с образованием N-замещенных фторсодержащих сульфинамидов с выходами 42–83%, *de* 9–81%.

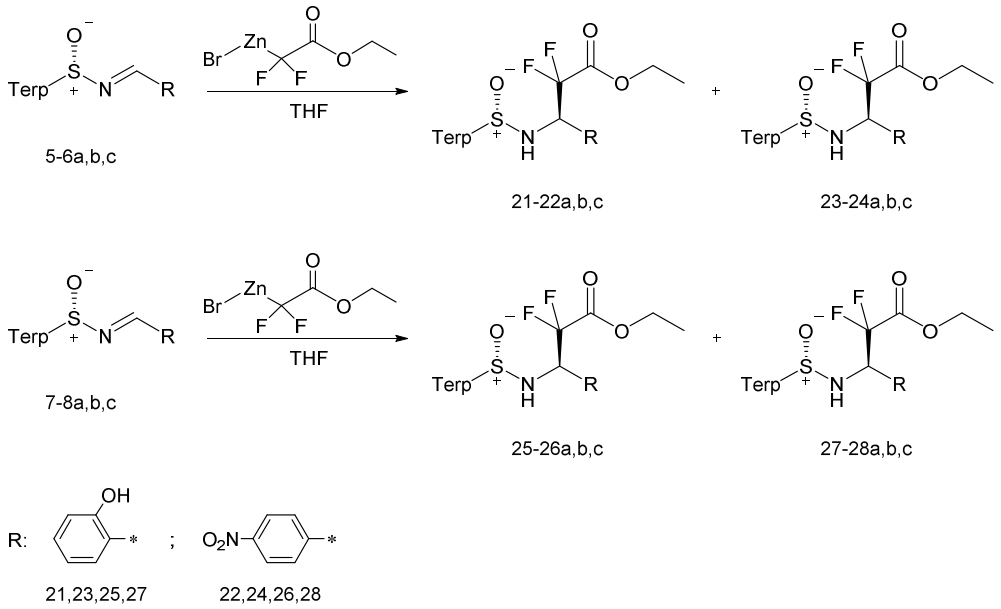


Схема 5.

Литература

1. Welch J.T, Eswarakrishnan S. Fluorine in Bioorganic Chemistry. Wiley, NY, USA, 1991.
2. Ojima I., McCarthy J.R., Welch J.T. Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry. ACS, Washington, DC, USA, 1996.
3. Bégué J.P., Bonnet-Delpon D. Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine. Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2008.
4. Van Niel M.B., Collins I., Beer M.S. et al. Fluorination of 3-(3-(piperidin-1-yl) propyl)indoles and 3-(3-(piperazin-1-yl)propyl) indoles gives selective human 5-HT 1D receptor ligands with improved pharmacokinetic profiles // J. Med. Chem. 1999. V. 42. №12. P. 2087–2104.
5. Rowley M., Hallett D.J., Goodacre S. et al. 3-(4-fluoropiperidin-3-yl)-2-phenylindoles as high affinity, selective, and orally bioavailable H5-HT(2a) receptor antagonists // J. Med. Chem. 2001. V. 44. №10. P. 1603–1614.
6. Welch J.T., Eswarakrishnan S. Fluorinated amines. In: Fluorine in bioorganic Chemistry. Wiley, NY, USA. 1991.
7. Fustero S., Sanz-Cervera J.F., Aceña J.L., Sánchez-Roselló M. Nitrogen-containing organofluorine derivatives: an overview // Synlett. 2009. V. 4. P. 525–549.
8. Kukhar V.P., Soloshonok V.A. Fluorinecontainning Amino Acids. Wiley, NY, USA, 1995.
9. Carcía Ruano J.L., Fernández, I., del Prado Catalina M., Cruz A.A. Asymmetric aziridination by reaction of chiral N-sulfinylimines with sulfur ylides: stereoselectivity improvement by use of tert-butylsulfinyl group as chiral auxiliary // Tetrahedron: Asymmetry. 1996. V. 7. №12. P. 3407–3414.
10. Liu G., Cogan D.A., Ellman J.A. Catalytic asymmetric synthesis of tertbutanesulfinamide. Application to the asymmetric synthesis of amines // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. №41. P. 9913–9914.
11. Ellman J.A., Owens T.D., Tang T.P. N-tertbutanesulfinyl imines: versatile intermediates for the asymmetric synthesis of amines // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. №11. P. 984–995.
12. Ellman J.A. Application of tertbutanesulfinamide in the asymmetric synthesis of amines // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. №1. P. 39–46.
13. Senanayake C.H., Krishnamurthy D., Lu Z.H., Han Z., Gallon E. Enantiopure sulfoxides and sulfinamides: recent developments in their stereoselective synthesis and application to asymmetric synthesis // Aldrichim. Acta. 2005. V. 38. №3. P. 93–103.
14. Daniel M., Stockman R.A. Chiral nonracemic sulfinimines: versatile reagents for asymmetric synthesis // Tetrahedron. 2006. V. 62. №38. P. 8869–8905.
15. Lin G.Q., Xu M.H., Zhong Y.W., Sun X.W. An advance on exploring N-tert-butanesulfinyl imines in asymmetric synthesis of chiral amines // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. №7. P. 831–840.
16. Ferreira F., Botuha C., Chemla F., Pérez-Luna A. Tret-butanesulfinimines: structure, synthesis and synthetic applications // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. №4. P. 1162–1186.
17. Liu G., Cogan D.A., Owens T.D., Tang T.P., Ellman J.A. Synthesis of enantiomerically pure N-tret-butanesulfinyl imines (tertbutanesulfinimines) by the direct condensation of tert-butanesulfinamide with aldehydes and ketones // J. Org. Chem. 1999. V. 64. №4. P. 1278–1284.
18. Huang Z., Zhang M., Wang Y., Qin Y. $KHSO_4$-mediated condensation reaction of tert-butanesulfinamide with aldehydes. Preparation of tert-butanesulfinyl aldimines // Synlett. 2005. V. 8. P. 1334–1336.
19. Wakayama M., Ellman J.A. Recycling the tert-butanesulfinyl group in the synthesis of amines using tert-butanesulfinamide // J. Org. Chem. 2009. V. 74. №7. P. 2646–2650.
20. Zeng Q. et al. Substituent effects and mechanism elucidation of enantioselective sulfoxidation catalyzed by vanadium Schiff base complexes // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 1125–1127.
21. Donnette D., Staas K.L., Savage C.F., Nancy N., Tsou R.G. Ball. Asymmetric Synthesis of α,α-Difluoro-β-amino Acid Derivatives from Enantiomerically Pure N-*tert*-Butylsulfinimines // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 8276–8279.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Кривошапкин П.В.[1], Мишаков И.В.[2], Ведягин А.А.[2], Бауман Ю.И.[2], Кривошапкина Е.Ф.[1]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*
[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

Введение

Углеродные нановолокна в настоящее время – это многотоннажный продукт, который широко используется в различных областях промышленности [1–3]. Интенсивно развивающимся направлением в современной науке является модификация функциональных материалов за счет добавки углеродных наноструктур, что приводит к получению новых материалов с улучшенными, а иногда уникальными свойствами. Модификация возможна по двум путям, во-первых, это наполнение керамической или полимерной матрицы, что приводит к увеличению механических характеристик, появлению электропроводности и др. [4–8]. Второе направление –модификация поверхности материалов с образованием углеродных слоев. Такие материалы могут быть использованы в качестве сенсоров, электронных девайсов или сорбционных и мембранных материалов [9–12].

Распространенным подходом к формированию наноструктурированного слоя на поверхности материала является рост углеродных структур за счет каталитического осаждения из газовой фазы. В качестве катализаторов используется ряд металлов (Ni, Co, Fe, Cu и др), которые наносятся на поверхность или получаются восстановлением из металлоксидной формы. В свою очередь, оксиды металлов получают термической обработкой прекурсоров (например, солей металлов, металлорганики и др.), растворы которых используются для пропитки материала [13–15]. Одним из способов получения предшественников катализаторов является золь-гель синтез, который позволяет контролировать состав и дисперсность наноразмерных объектов [16].

В нашей работе использован следующий подход по получению нанодисперсного катализатора. Контролируемым гидролизом получены устойчивые золи гидроксида никеля, которые в дальнейшем были переведены в оксидную форму и далее восстановлены до металла. В литературе известны работы по получению дисперсных систем гидроксида никеля, в большинстве случаев исследователи используют дисперсные системы с органическими растворителями для получения золя или пропускают стадию устойчивого золя и получают гелеобразный высокодисперсный продукт [17–21]. Использование такого продукта для нанесения на поверхности вносит некоторые ограничения, во-первых, сложность закрепления полученного гидроксида, а в дальнейшем и катализатора, на поверхности подложки в виду низкой адгезии, во-вторых, сложно добиться равномерного распределения частиц на поверхности подложки.

Таким образом, в данной статье мы решаем проблему равномерного нанесения и закрепления наноразмерных частиц катализатора на поверхности макропористой подложки с целью получения эффективных углерод-керамических сорбционных или фильтрационных материалов. В результате каталитического осаждения из газовой фазы на поверхности керамики формируются монодисперсные углеродные нановолокна. Полученные проницаемые углерод-керамические материалы протестированы в процессе сорбции паров ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

Гидрозоль гидроксида никеля получали по следующей методике. Навеску четырехводного ацетата никеля растворяли в воде. Полученный раствор нагревали до кипения и по каплям добавляли раствор гидроксида натрия (0,01 М) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. В результате получали опалесцирующий золь гидроксида никеля. Содержание гидроксида никеля в системе было 0,12 %.

В качестве пористой подложки прменяли керамику кордиеритового состава. В качестве исходного сырья для получения керамики были использованы маложелезистые бокситы, каолиниты, тальк, глинозем и кварцевый песок. Синтез образцов проводили по традиционной

керамической технологии, включающей помол шихты, полусухое прессование в виде таблеток и обжиг образцов в соответствии с разработанным режимом [22].

Для нанесения и закрепления предшественников катализатора были выбраны два подхода. Первый – нанесение «вязкого» золя гидроксида никеля на пористую подложку (С1). К полученным дисперсиям гидроксида никеля добавляли 5%-ный водный раствор сульфоцеллюлозы, что приводило к росту вязкости до 15–20 мПа·с. Образовавшийся вязкий золь равномерно наносили на поверхность пористой керамики и сушили при 80°С. Операцию повторяли многократно, чтобы количество катализатора составило 2% от общей массы подложки (рис.1).

Второй подход – предварительное нанесение слоя полимера и дальнейшее нанесение слоя предшественников катализатора (С2). Вязкий раствор (20 мПа*с) сульфоцеллюлозы наносили на пористую подложку и сушили. В результате на поверхности керамики образовался полимерный слой, закрывающий поры. Далее на полимерный слой наносили водную дисперсию гидроксида никеля и сушили при 80°С. Расчётное количество активного компонента составляло 2% от массы подложки (рис. 2).

Далее керамические подложки с полимерным слоем обжигали. Режим термообработки выбирали в соответствии с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): температура – 700°С, скорость нагрева – 5°С/мин. В результате происходило удаление полимера и закрепление наноструктурированного слоя на поверхности подложки.

Для получения наноструктурированного углеродного слоя на поверхности макропористой керамики был проведен процесс каталитического осаждения углерода из газовой фазы. Керамическую подложку с наночастицами оксида никеля помещали в проточный реактор, нагревали до 600°С и выдерживали в токе водорода до восстановления оксида никеля в металлическую форму. Затем продували систему аргоном и подавали смесь этилена и аргона. В результате на поверхности керамической подложки происходило образование углеродных волокнистых наноструктур. Фотографии углерод-керамических материалов представлены на рис. 3. Углерод-керамические материалы насыщали парами бензола и контролировали прирост массы через равные промежутки времени.

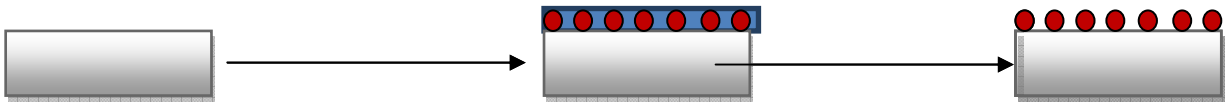


Рис. 1. Схема нанесения вязкой дисперсии на пористую подложку.

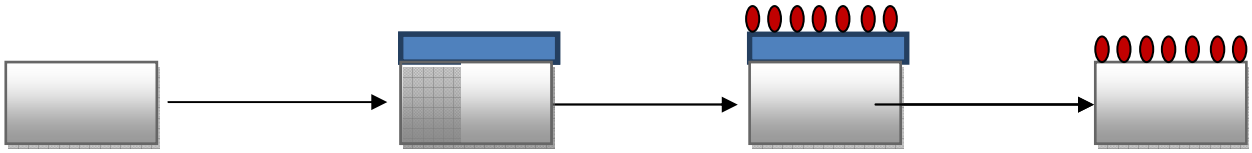


Рис. 2. Схема нанесения слоя катализатора с использованием предварительного слоя полимера.

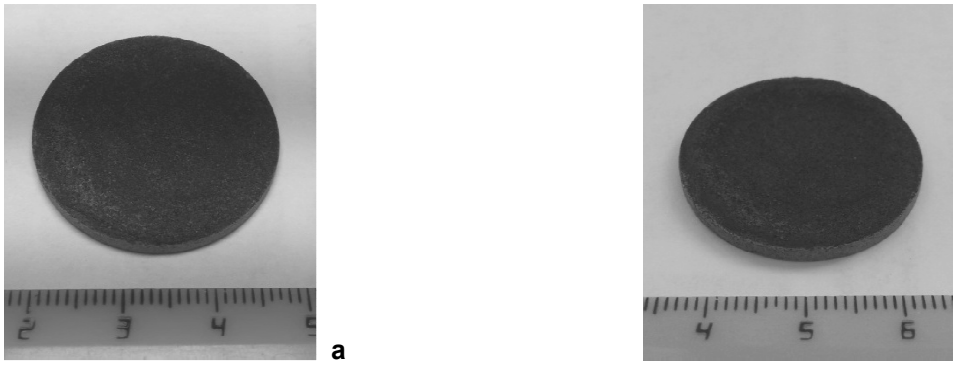


Рис. 3. Углерод - керамические материалы (a – С1, b – С2).

Обсуждение результатов

Контролируемый гидролиз ацетата никеля приводит к формированию наноразмерных частиц гидроксида никеля.

$$Ni(CH_3COO)_2 + NaOH \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2CH_3COONa$$

По данным метода динамического светорассеяния средний гидродинамический радиус частиц в золе – 64,3 нм (рис. 4a). Потенциал поверхности равен +62,1 мВ, что говорит о хорошей агрегативной устойчивости полученной дисперсной системы. В течение всего эксперимента размер частиц не менялся. По данным гравиметрии, доля дисперсной фазы в золе составляла 0,12 мас.%.

По данным СЭМ и ртутной порометрии, макропористая керамическая подложка имеет мономодальное распределение пор по размерам (средний размер 10 мкм) и открытую пористость 30% (рис. 4b).

Нанесенные на керамическую подложку слои, полученные золь-гель методом, подвергали термической обработке. На кривых ДСК исследуемых образцов (рис. 5b) присутствует широкий эндоэффект в интервале температур 75–150°C, сопровождающийся потерей массы за счет удаления адсорбированной воды (кривые ТГ, рис. 5a). В интервале температур 250–550°C зафиксирован ряд из трех экзоэффектов, соответствующих термоокислительной деструкции полимера, протекающей в несколько стадий: образование гидроперекисей, дегидратация и образование хромофорных групп, появление карбонильных групп. Параллельно с деструкцией происходит уменьшение массы образцов. Следует отметить, что присутствие оксидных наночастиц приводит к смещению в область низких температур положения экзоэффектов разложения относительно чистого полимера.

В результате термической обработки происходит удаление полимера и образование слоя из наночастиц оксида никеля.

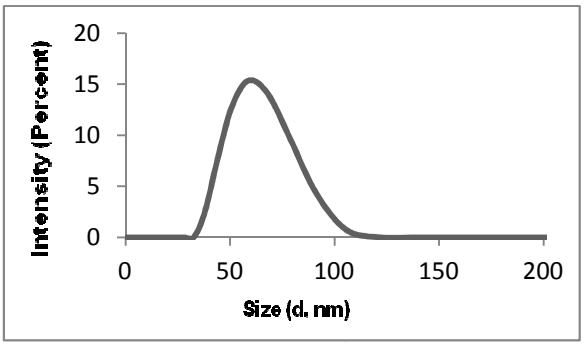
$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$$

На поверхности керамики формируется слой, который состоит из наночастиц оксида никеля со средним размером 80–100 нм. По методике, как C1, так и C2 частицы равномерно распределены по всей поверхности и прочно закреплены на керамике (рис. 6).

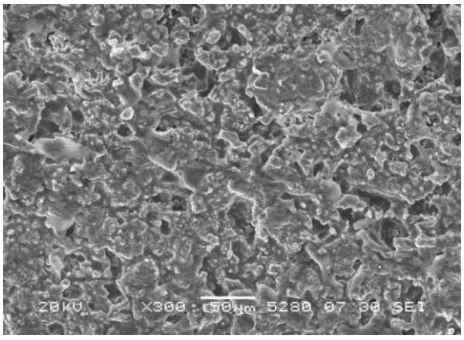
Формирование углеродных нановолокон происходит в результате каталитического действия активных металлических частиц никеля, образующихся из оксидной фазы, вследствие восстановления в этилене [23].

В ходе изучения кинетики разложения углеводородного сырья на экспериментальной установке с весами Мак-Бена были подобраны оптимальные условия формирования углеродных нановолокон на поверхности макропористой керамики.

Основной прирост массы образца наблюдается в течение 4–5 мин разложения этилена (рис. 7). На рис. 8 представлены снимки СЭМ продуктов реакции, полученных за 3 мин проведения процесса. В результате интенсивного роста углеродных нитей и образования массивных углеродных структур происходит разрушение поверхностного слоя пористой керамики (рис 8a). Образующиеся углеродные нити имеют широкий разброс по размерам, средний размер крупных волокон достигает 500 нм, более тонкие волокна имеют диаметр 100 нм и менее (рис. 8b). Характер роста углеродных нитей является преимущественно бинаправленным, когда один активный центр (частица никеля) катализирует формирование УНВ одновременно в двух противоположных направлениях (рис. 8b).

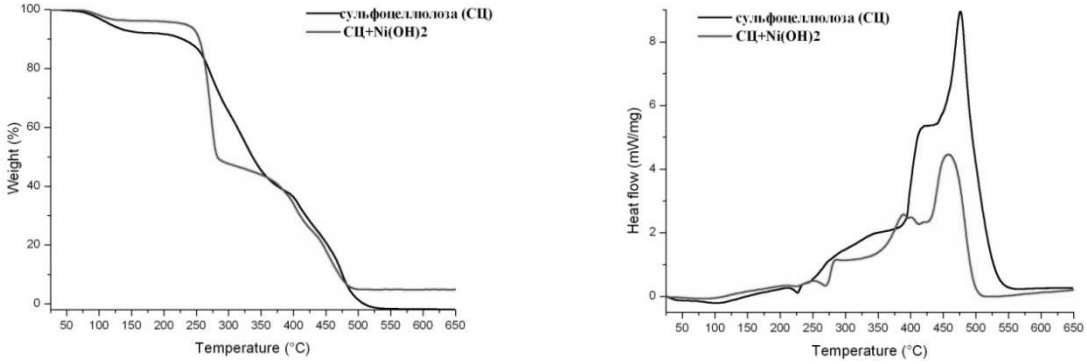


a



b

Рис. 4. Распределение по размерам частиц в золе $Ni(OH)_2$ (a) и СЭМ-фотография поверхности керамической подложки (b).



a **b**

Рис. 5. Кривые ТГ (a) и ДСК (b) для образцов сульфоцеллюлозы и сульфоцеллюлозы с наночастицами гидроксида никеля.

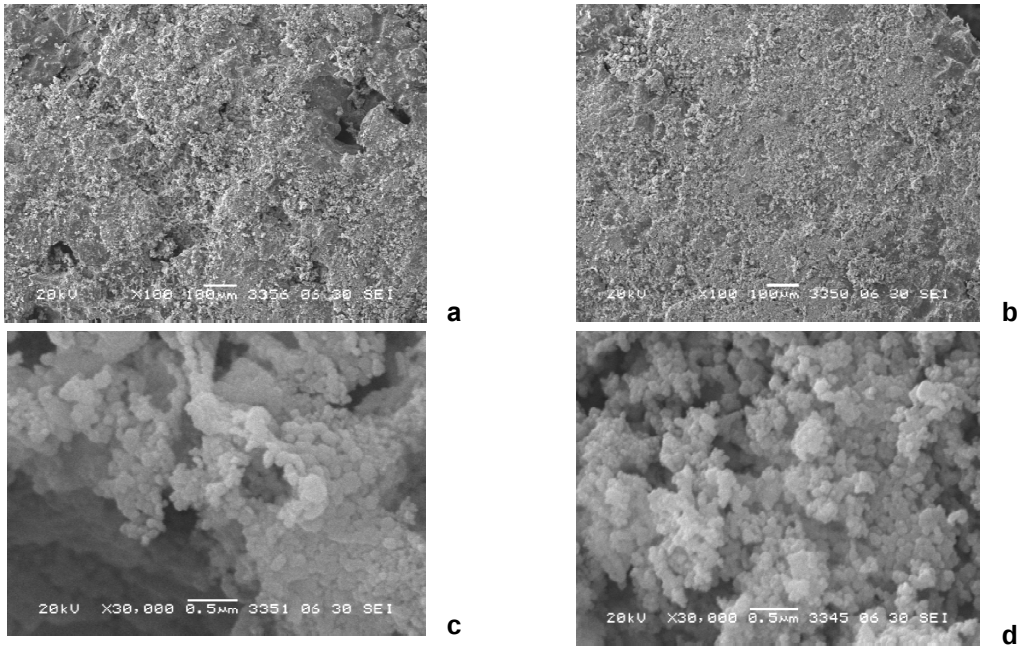


Рис. 6. Поверхность керамики с нанесённым слоем NiO (a,c – C1, b,d – C2).

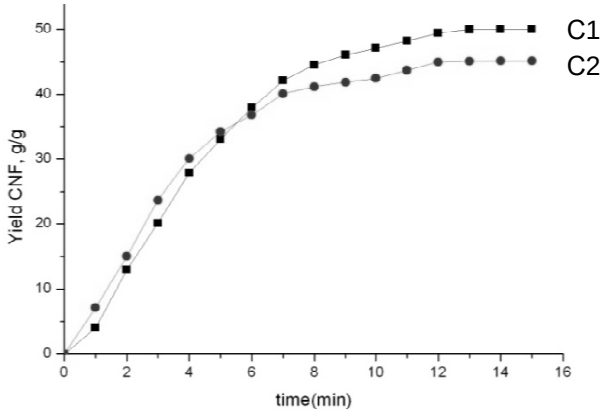
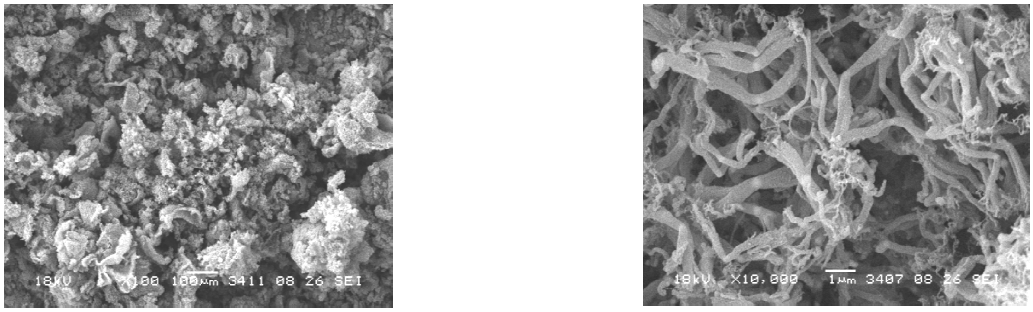


Рис. 7. Кинетические кривые роста УНВ на никелевом катализаторе, нанесенном на керамическую подложку.

Формирование монодисперсных углеродных нановолокон с контролируемой толщиной углеродного слоя происходит в течение первых 30–60 сек. Для образцов, полученных нанесением вязкого золя (С1), наблюдается формирование равномерного слоя из углеродных нановолокон на поверхности макропористой керамики (рис. 9). Следует отметить, что углеродные нановолокна являются монодисперсными и имеют средний диаметр около 80 нм. Толщина углеродного слоя составляет ~10 мкм.

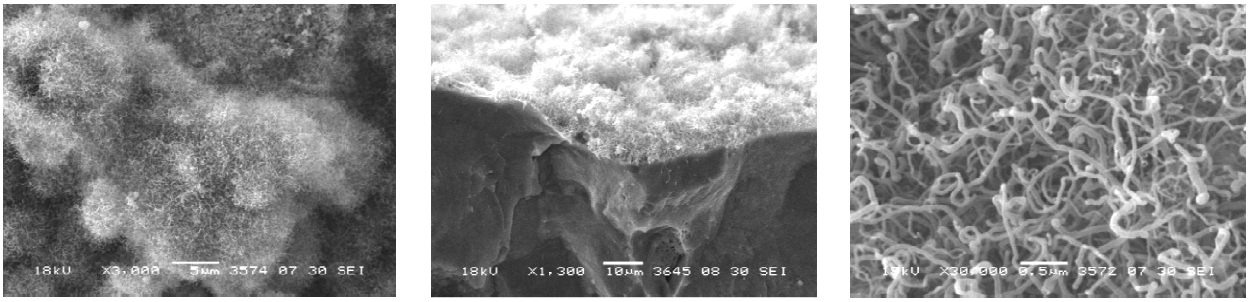
Для образцов, полученных с использованием предварительного нанесения слоя полимера (С2), наблюдается аналогичная картина. В результате каталитического осаждения на поверхности макропористой керамики происходит формирование равномерного слоя из монодисперсных углеродных нановолокон (рис. 10). Средний диаметр УНВ также составляет 80 нм, а толщина наноструктурированного углеродного слоя не превышает 10 мкм.

Адсорбционные свойства углерод-керамических материалов были изучены на примере токсичного органического загрязнителя – бензола. Пары бензола в значительном количестве образуются на производстве растворителей, лаков и красок, а также в покрасочных цехах и являются токсичными для человека, обладают канцерогенными свойствами [24, 25]. Адсорбционные характеристики образцов углерод-керамических материалов были изучены в режиме статической адсорбции паров бензола при температуре 22°С.



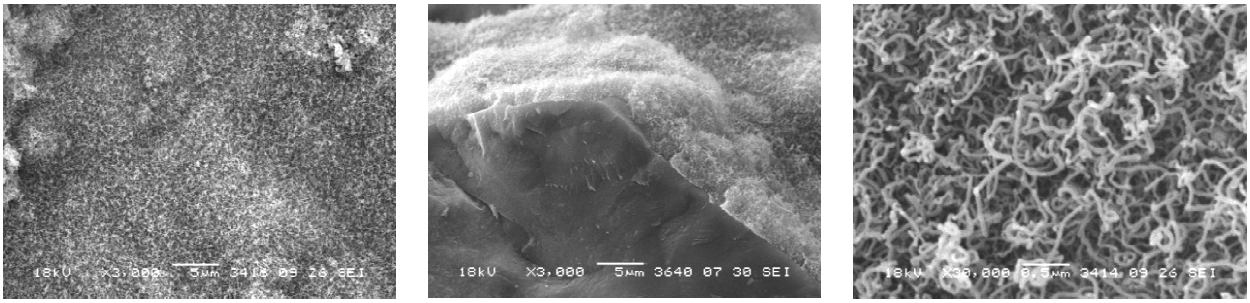
a b

Рис. 8. Морфология углеродного слоя, выращенного на поверхности керамики.



a b c

Рис. 9. Поверхность (a), скол углерод-керамических материалов (b) и структура углеродных нановолокон (c) для С1 системы.



a b c

Рис. 10. Снимки СЭМ поверхности (a), скола углерод-керамических материалов (b) и морфологии углеродных нановолокон (c) для С2 системы.

На рис. 11 представлены изотермы адсорбции бензола на образцах, полученных по методике С1 и С2. Как следует из рис. 11, адсорбция бензола не зависит от способа получения материалов и достигает предела в течение 2,5 ч. В пересчете на 1 г углеродного нановолокна сорбируется до 90 мг углеводорода. Преимуществом подобных сорбентов является то, что их можно использовать для очистки в проточных газовых системах, а также простота регенерации систем, путем термической десорбции или деструкции органических загрязняющих веществ.

Заключение

Таким образом, золь-гель методом получены наночастицы гидроксида никеля со средним размером 64 нм и нанесены на макропористую керамическую подложку кордиеритового состава. Использование вязкого золя и предварительное нанесение полимера позволяет добиться равномерного закрепления предшественника катализатора на поверхности керамики. Термическая обработка системы и дальнейшее восстановление позволяют получить эффективную каталитическую систему для процесса формирования углеродных нановолокон. Углерод-керамические материалы характеризуются равномерным и монодисперсным слоем, состоящим из углеродных волокнистых наноструктур со средним диаметром – 80 нм. Материалы были протестированы в процессе сорбции токсичных паров бензола, показано, что на 1 г углеродной поверхности сорбируется до 90 мг бензола. Одним из преимуществ полученных материалов является сочетание свойств термически и химически стабильной проницаемой, фильтрационной керамики и углеродных наноструктур, способных сорбировать или разделять гидрофобные, органические загрязнители.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН № 15-9-3-60.

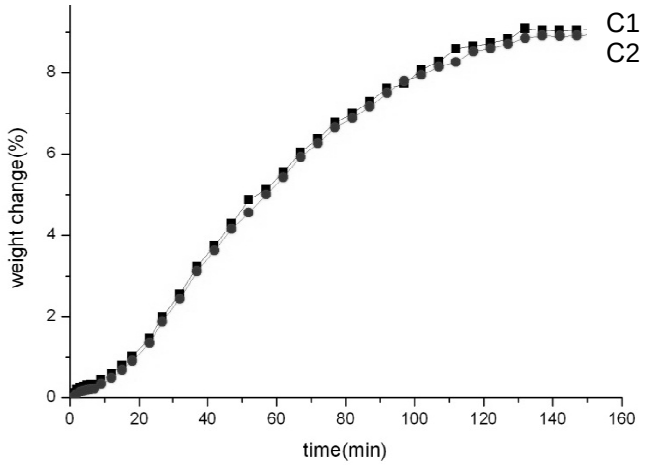


Рис. 11. Адсорбция бензола на углерод-керамических материалах.

Литература

1. Feng L., Xie N., Zhong J. (2014) Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications. Materials. Doi:10.3390/ma7053919.
2. Stout D.A., Basu B., Webster T.J. (2011) Poly (lactic–co-glycolic acid): Carbon nanofiber composites for myocardial tissue engineering applications. Acta Biomaterialia. Doi:10.1016/j.actbio.2011.04.028.
3. Zhang B.T., Zheng X., Li H.F., Lin J.M. (2013) Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. Analytica Chimica Acta. Doi:10.1016/j.aca.2013.03.054.
4. Tyson B., Abu Al-Rub R., Yazdanbakhsh A., Grasley Z. (2011) Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials. J. Mater. Civ. Eng. Doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000266.
5. Maitra T., Sharma S., Srivastava A., Cho Y.K., Madou M., Sharma A. (2012) Improved graphitization and electrical conductivity of suspended carbon nanofibers derived from carbon

nanotube/polyacrylonitrile composites by directed electrospinning. Carbon. Doi:10.1016/j.carbon. 2011.12.021.
6. Tang Z., Kang H., Wei Q., Guo B., Zhang L., Jia D. (2013) Incorporation of graphene into polyester/carbon nanofibers composites for better multi-stimuli responsive shape memory performances. Carbon. Doi:10.1016/j.carbon. 2013.07.103.
7. Neubauer E., Kitzmantel M., Hulman M., Angerer P. (2010) Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes. Composites Science and Technology. Doi:10.1016/j.compscitech. 2010.09.003.
8. Bal S. (2010) Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites. Materials & Design Doi:10.1016/j.matdes.2009.11.058.
9. Llobet E. (2013) Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. Sensors and Actuators B: Chemical. Doi:10.1016/j.snb. 2012.11.014.
10. Zhu C., Yu Y., Gu L., Weichert K., Maier J. (2011) Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline $LiFePO_4$ Nanowires. Angewandte Chemie International Edition. Doi:10.1002/anie.201005428.
11. Liu H., Cao C.Y., Wei F.F., Huang P.P., Sun Y.B., Jianga L., Song W.G. (2014) Flexible macroporous carbon nanofiber film with high oil adsorption capacity J. Mater. Chem. A. Doi: 10.1039/c3ta14468b.
12. Yang G.C.C., Yen C.H. (2013) The use of different materials to form the intermediate layers of tubular carbon nanofibers/carbon/alumina composite membranes for removing pharmaceuticals from aqueous solutions. Journal of Membrane Science. Doi:10.1016/j.memsci. 2012.09.011.
13. Yang G.C.C., Tsai C.M. (2008) Preparation of carbon fibers/carbon/alumina tubular composite membranes and their applications in treating Cu-CMP wastewater by a novel electrochemical process. Journal of Membrane Science. Doi:10.1016/j.memsci.2008.04.060.
14. Mishakov I.V., Bauman Y.I., Streltsov I.A., Korneev D.V., Vinokurova O.B., Vedyagin A.A. (2016) The regularities of the formation of carbon nanostructures from hydrocarbons based on the composition of the reaction mixture. Resource-Efficient Technologies. Doi:10.1016/j.reffit. 2016.06.004.
15. Poveda R.L., Gupta N. (2007) Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites. Springer Briefs in Materials. Doi:10.1007/978-3-319-23787-9_2.
16. Levy D., Zayat M. (2015) The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications. Willey.
17. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall BR (2015) Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. Proc. R.Soc.A. Doi:10.1098/rspa. 2014.0792.
18. Lin C., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. (2003) Thermal Treatment of Sol-Gel Derived Nickel Oxide Xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Doi:10.1023/A:1025653607374.
19. Soleimanpour A.M., Jayatissa A.H. (2012) Preparation of nanocrystalline nickel oxide thin films by sol–gel process for hydrogen sensor applications. Materials Science and Engineering. Doi:10.1016/j.msec.2012.06.007.
20. Hayat K., Gondal M.A., Khaled M.M., Ahmed S. (2011) Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol–gel method. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Doi:10.1016/j.molcata.2010.12.011.
21. Nalage S.R., Chougule M.A., Sen S., Joshi P.B., Patil V.B. (2012) Sol–gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. Thin Solid Films. Doi:10.1016/j.tsf.2012.02.072.
22. Krivoshapkina E.F., Vedyagin A.A., Krivoshapkin P.V., Desyatyh I.V. (2015) Carbon monoxide oxidation over microfiltration ceramic membranes. Petroleum Chemistry. Doi:10.1134/ S0965544115100096.
23. Mishakov I.V., Buyanov R.A., Zaikovskii V.I. (2008) Catalytic synthesis of nanosized feathery carbon structures via the carbide cycle mechanism. Kinet. Catal. Doi:10.1134/ S0023158408060116.
24. Yardley-Jones A., Anderson D., Parke D.V. (1991) The toxicity of benzene and its metabolism and molecular pathology in human risk assessment. Br. J. Ind. Med. Doi:10.1136/ oem.48.7.437.
25. Snyder R. (2000) Overview of the toxicology of benzene. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A. Doi: 10.1080/ 00984100050166334.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В Sc-, In-, Mg-СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТАХ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Краснов А.Г., Пийр И.В.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Материалы, обладающие протонной проводимостью при температуре ниже 600°С, перспективны к использованию в качестве компонентов электрохимических устройств: газовых сенсоров, электролитов ТОТЭ и пр. Согласно литературным данным, соединения со структурой типа пирохлора обладают протонной проводимостью в температурном диапазоне 200–500°С [1–3]. Титанат висмута со структурой типа пирохлора, благодаря возможной высокой степени дефектности в подрешетке висмута и кислорода O', является перспективным соединением, обладающим ионной проводимостью. Известная термическая нестабильность ограничивает его получение с помощью традиционных реакций твердофазного синтеза и дальнейшее применение [4, 5]. Допирование позволяет повысить термостабильность, а также влияет на свойства получаемых соединений.

Цель данной работы – изучение протонного транспорта в образцах $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* – Sc, In, Mg) в зависимости от природы, количества и распределения атомов допанта по катионным позициям.

Образцы Sc-, In-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора получали твердофазным способом. Mg-содержащие образцы синтезированы методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [6, 7]. Однофазные соединения со структурой типа пирохлора $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (где $0.2 \le x \le 0.6$ для *M* – Sc, In; $0.05 \le x \le 0.3$ для *M* –Mg); $Bi_{1.4}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (где $0.2 \le x \le 0.6$ для *M* – Sc; $0.4 \le x \le 0.6$ для *M* – In; $0.1 \le x \le 0.6$ для *M* –Mg), были спрессованы в виде цилиндрических таблеток толщиной 1–2 мм, диаметром 12–13 мм и прокалены при температуре 1150–1160°С в течение 5–6 ч с целью получения плотной керамики. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой методом вжигания. Электрические свойства изучены двухзондовым методом, используя мост переменного тока RLC MT-4090. Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь (*D*) снимали в интервале 200–750°С при частотах налагаемого поля ω = 1–200 кГц. Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Термостатирование в точке измерения проводили 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 $\lg\sigma - f(10^3/T)$.

Распределение атомов допантов (Sc, In, Mg,) по кристаллографическим позициям структуры пирохлора $A_2B_2O_7$ было изучено в ходе анализа рентгенограмм с использованием пакета программ *FullProf* [8], а также путем сопоставления пикнометрической и теоретической плотности соединений. Показано, что значения пикнометрической плотности образцов $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M = Sc, In, Mg) в концентрационном диапазоне до x = 0.4 совпадают со значениями плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов допанта в А–позиции структуры пирохлора. При $x > 0.4$, наряду с попаданием в А–позиции, возможно размещение части атомов допантов и в В–позиции. В случае соединений $Bi_{1.4}M_xTi_2O_{7-\delta}$, M = Sc, In, Mg (рис. 1.) атомы допанта находятся преимущественно в А–позициях до значения x = 0.6 (для Sc и In); x = 0.5 (для Mg), дальнейшее повышение количества магния (x = 0.6) приводит к попаданию части допанта (до 10%) в В–позиции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными полнопрофильной обработки рентгенограмм [6, 7].

По результатам исследования электрофизических характеристик (C_p, *D*) построены температурные зависимости удельной проводимости (рис. 2) в координатах $\lg\sigma - f(10^3/T)$.

Для образцов с большой дефектностью в позициях висмута $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$, $Bi_{1.4}M_xTi_2O_{7-\delta}$ *M* – Sc, In, Mg и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O', наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640°С (протонный транспорт).

Появление протонного транспорта в оксидных соединениях, обладающих кислородными вакансиями, вызвано образованием протонных дефектов в результате диссоциативной абсорбции воды. Вода из газовой фазы адсорбируется на поверхности оксида и диссоциирует

на гидроксильный ион и протон; гидроксильный ион входит в кислородную вакансию, а протон образует ковалентную связь с кислородом решетки. Квазихимическую реакцию образования двух положительно заряженных протонных дефектов ($OH_o^{\bullet}$) в символике Крёгера-Винка можно представить следующим образом [9]:

$$H_2O + V_o^{\bullet\bullet} + O_o^x \Leftrightarrow 2OH_o^{\bullet}.$$

Таким образом, полученные новые индий-, магнийсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора, обладающие кислородными вакансиями, можно отнести к классу высокотемпературных протонных проводников [10, 11].

Выводы

На основе анализа рентгенограмм и сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотности соединений предложен вариант распределения атомов Sc, In, Mg по кристаллографическим позициям структуры пирохлора $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}M_xTi_2O_{7-\delta}$. Для образцов с дефектностью в позициях висмута и, следовательно, вакансиями в подрешетке O' наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640°C (протонный транспорт). Полученные соединения можно отнести к классу высокотемпературных ионных проводников.

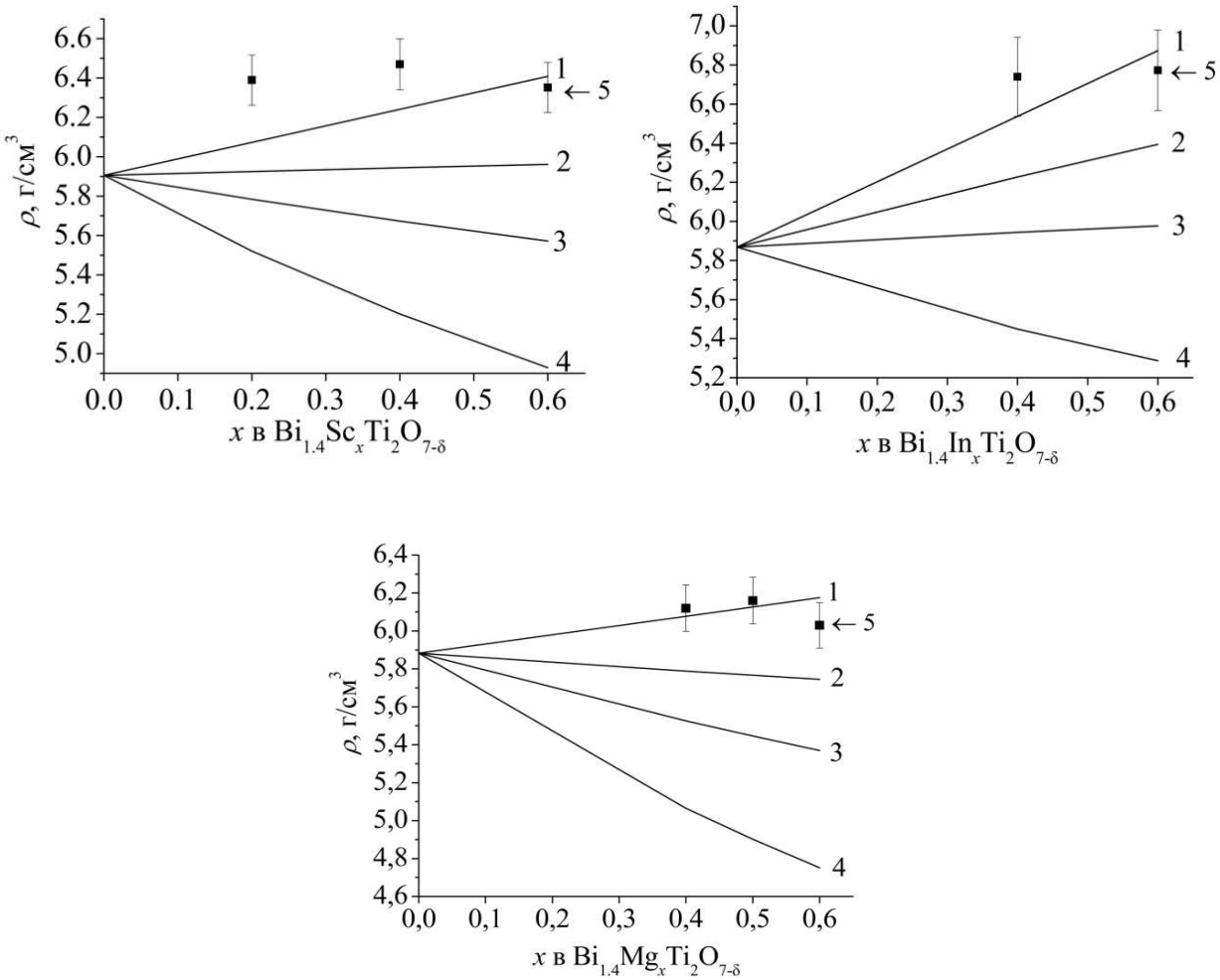
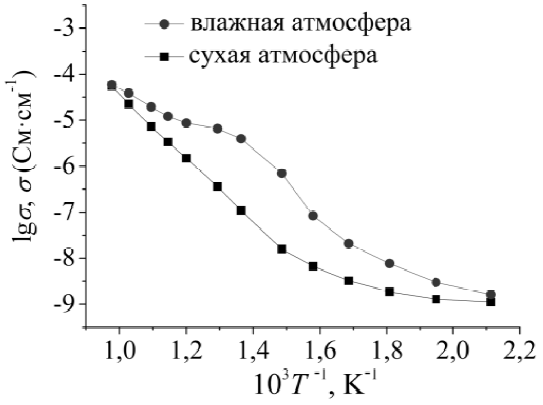
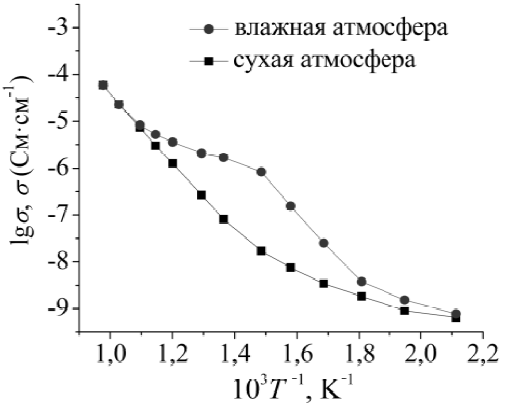


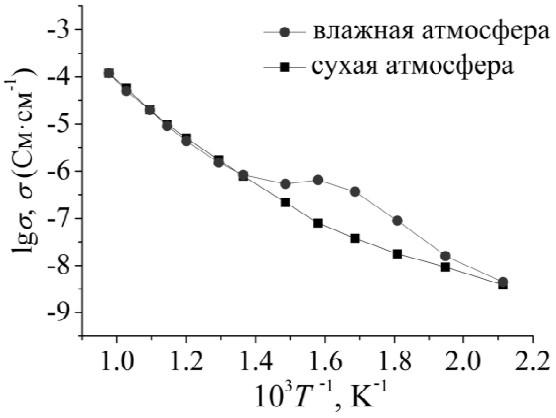
Рис. 1. Концентрационная зависимость пикнометрических и рентгенографических плотностей для различных вариантов распределения атомов допанта: (1) – все атомы допанта распределены в А–позиции; (2) – 75 % – в А–позициях, 25 % – в В–позициях; (3) – 50 % – в А–позициях, 50 % – в В–позициях; (4) – 100 % атомов допанта – в В–позициях; (5) – $\rho_{пикн.}$



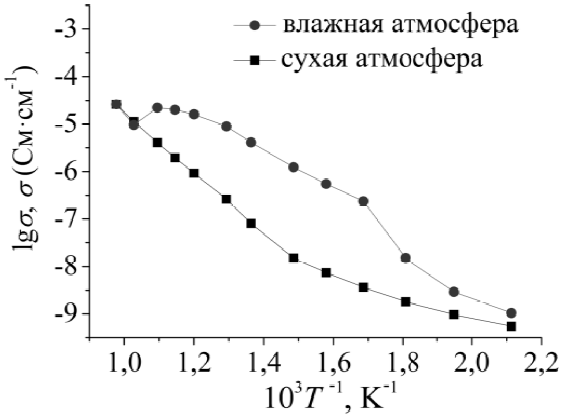
$Bi_{1.6}Sc_{0.2}\square_{0.2}Ti_2O_6O'_{0.7}$



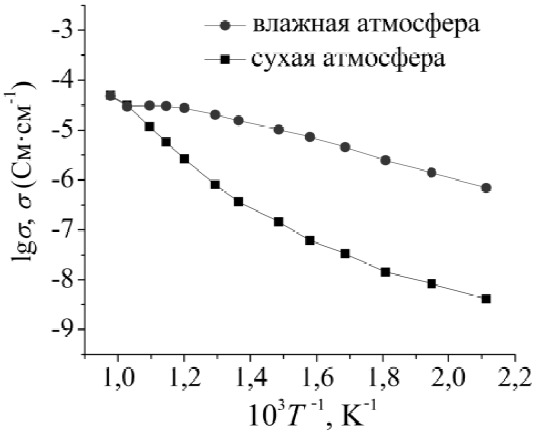
$Bi_{1.6}In_{0.2}\square_{0.2}Ti_2O_6O'_{0.7}$



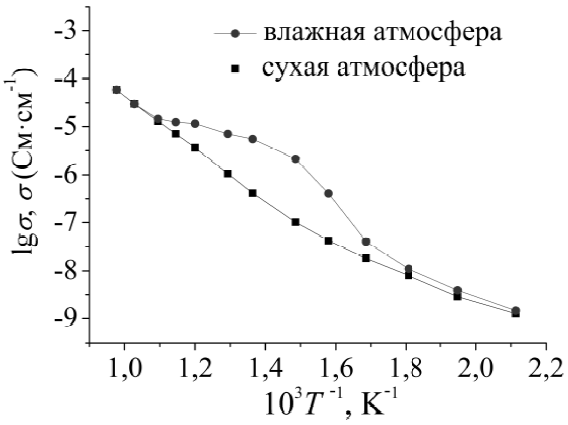
$Bi_{1.6}Mg_{0.05}\square_{0.35}Ti_2O_6O'_{0.45}$



$Bi_{1.4}Sc_{0.4}\square_{0.2}Ti_2O_6O'_{0.7}$



$Bi_{1.4}In_{0.4}\square_{0.2}Ti_2O_6O'_{0.7}$



$Bi_{1.4}Mg_{0.1}\square_{0.5}Ti_2O_6O'_{0.2}$

Примечание: □ – катионная вакансия.

Рис. 2. Температурные зависимости удельной проводимости образцов $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M*–Sc, In, Mg) при частоте 1 кГц.

Литература

1. Eurenius K.E.J., Ahlberg E., Knee C.S. Proton conductivity in $Ln_{1.96}Ca_{0.04}Sn_2O_{7-\delta}$ (Ln=La, Sm, Yb) pyrochlores as a function of the lanthanide size // Solid State Ionics. 2010. Vol. 181. № 27–28. P. 1258–1263.
2. Besikiotis V., Knee C.S., Ahmed I., Haugsrud R. Norby T. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $La_2Ce_2O_7$ // Solid State Ionics. 2012. Vol. 228. P. 1–7.
3. Chesnaud A., Braida M.D., Estradé S., Peiró F., Tarancón A., Morata A., Dezanneau, G. High-temperature anion and proton conduction in RE_2NbO_7 (RE=La, Gd, Y, Yb, Lu) compounds // Journal of the European Ceramic Society. 2015. Vol. 35. № 11. P. 3051–3061.
4. Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C. $Bi_2Ti_2O_7$: It Is Not What You Have Read // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. № 22. P. 4965–4974.
5. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $Bi_2Ti_2O_7$ pyrochlore // J. Solid State Chem. 2004. № 177. P. 139–145.
6. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пийр И.В. Синтез и свойства допированных Sc, Mg титанатов висмута со структурой пирохлора // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 2. С. 177–184.
7. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пийр И.В. Протонная проводимость в In, Mg-допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 5 (24). С. 687–692.
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. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33. P. 333–59.
10. Анимица И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 712–721.
11. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 2. С. 177–182.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ «ЦЕЛЛЮЛОЗА – ОКСИД ТИТАНА»

Мартаков И.С.[1], Торлопов М.А.[1], Михайлов В.И.[1], Кривошапкина Е.Ф.[1], Силантьев В.Е.[2]
Кривошапкин П.В.[1]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*
[2]*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток*

Получены гибридные дисперсные системы на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и наночастиц диоксида титана (НДТ) и изучена их устойчивость для широкого интервала соотношений компонентов. Проведена оценка влияния электроповерхностных свойств НКЦ и НДТ на морфологию и свойства гибридных частиц. Показано, что при определенном количестве частиц TiO_2 в гибридной дисперсии, они образуют структуру типа «ядро-оболочка» с нанокристаллической целлюлозой, покрывая ее поверхность. Обобщая полученные данные, можно судить о механизме взаимодействия частиц целлюлозы и диоксида титана – на первой стадии происходит притяжение частиц за счет дальнодействующих электростатических сил, на второй – образование водородных связей. Установлено, что контроль потенциала поверхности позволяет получать устойчивые коллоидные дисперсии (как с отрицательно-, так и с положительно-заряженными частицами) или гибридные системы с нейтральным поверхностным зарядом.

Введение

Наноструктурированные композиционные материалы имеют высокую значимость и широко применяются в различных областях промышленности. Нанокомпозиты получают из большого числа материалов – металлов, стекла, керамики, био- и синтетических полимеров и т.д. [1–4]. В рамках «зеленой химии» развивается направление бионанокомпозитов, получаемых из биоразлагаемых и экологически безопасных материалов. Такие материалы перспективны в качестве основы для получения катализаторов, магнитных частиц, систем доставки лекарств, материалов медицинского назначения [5–7]. Благодаря уникальным свойствам, которыми обладает нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ), возрастает интерес к таким материалам именно на ее основе [8]. Наиболее распространённым методом получения НКЦ является кислотный гидролиз целлюлозы [9], в результате чего получают ее гидрозоли, которые агрегативно и седиментационно устойчивы благодаря малым размерам частиц и силам электростатического отталкивания [10]. Использование НКЦ возможно в виде дисперсий либо в виде пленок, гидро- и аэрогелей.

Известно, что допирование полимеров неорганическими частицами позволяет регулировать их свойства: оптические, электрические, реологические, термические, механические, гидрофильность/гидрофобность и др. [13, 14]. Выяснение механизма взаимодействия частиц НКЦ с наночастицами оксидов металлов, исследование стабильности гибридных систем, влияние на нее заряда поверхности, а также размеров частиц позволит целенаправленно регулировать различные свойства перспективных наноструктурированных органо-неорганических композитов на основе НКЦ. В некоторых случаях, например, при получении мембран, необходимо добиться осаждения частиц в дисперсиях НКЦ [15]. Однако вопрос стабильности золей НКЦ в чистом виде и особенно в смесях с другими компонентами мало изучен. Гибридные системы НКЦ-TiO_2, сочетающие свойства биополимера и оксида металла, перспективны для применения в оптических и электронных устройствах, получения мембран и пленок для очистки воды от органических загрязнений, а также в качестве наполнителей полимерных матриц [16, 17].

Особый интерес вызывает способность НКЦ к формированию различных жидкокристаллических фаз (в основном, хиральной нематической), что позволяет получать материалы с анизотропией свойств. Данная особенность была использована в темплатном синтезе высокоорганизованных неорганических пленок SiO_2 [18] и TiO_2 [19] из алкоксидов металлов, сохраняющих хиральную нематическую фазу, сформированную НКЦ. Использование наночастиц для модификации НКЦ является малоизученным, но актуальным вопросом, так как в данном случае свойства получаемых материалов будут отличаться.

В работе исследована устойчивость дисперсий при варьировании соотношений компонентов, рассмотрен механизм взаимодействия

частиц диоксида титана и нанокристаллической целлюлозы и проведена оценка энергии парного взаимодействия межу частицами: TiO_2–TiO_2, TiO_2–НКЦ и НКЦ–НКЦ.

Методика эксперимента

Золь TiO_2 синтезировали по методу Йолдаса [20]. Для получения золя диоксида титана готовили смесь изопропиловый спирт–вода–азотная кислота (конц.) при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре. К полученной смеси добавляли тетраэтоксититан в соотношении $n(H_2O):n(HNO_3):(Ti(OC_2H_5)_4)$ = 2:0,16:1 и перемешивали в течение 1 ч. Количество изопропилового спирта (дисперсионной среды) определяли исходя из концентрации золя 1% в пересчете на TiO_2. Затем проводили замену растворителя на воду на ротационном испарителе под вакуумом для исключения влияния состава дисперсионной среды на процесс взаимодействия частиц. В результате получали гидрозоль диоксида титана с концентрацией 0,22±0,05.

НКЦ получали ацетолизом хлопковой целлюлозы в системе уксусная кислота/фосфорновольфрамовая кислота ($H_3PW_{12}O_{40}$). Выделение монодисперсной фракции осуществлялось центрифугированием. Очистка полученной водной дисперсии НКЦ проводилась диализом (размер пор - 12–14 кДа).

Изучение изменения дзета-потенциала и размеров частиц проводилось при различных массовых соотношениях компонентов. Брали фиксированное количество НКЦ (0,00254 г) в водной дисперсии и добавляли рассчитанное количество золя диоксида титана. Массовое соотношение компонентов в гибридной дисперсии варьировали в интервале концентраций TiO_2 от 0 до 100% в общей смеси. Общий объем смесей составлял 10 см^3.

Методы исследования

Значения дзета-потенциала получали с помощью измерения электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера; размер частиц в золях и гибридных системах определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (см. таблицу). Измерения проводили как в отсутствии электролита, так и в присутствии KCl 1 мМ (для использования в расчетах по теории ДЛФО). Все измерения проводились через 1 мин после смешивания компонентов и повторялись не менее трех раз.

Исследование морфологии образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460 LV фирмы «JEOL» в режиме обратно-рассеянных электронов. Образцы перед съемкой наносили на подложку в виде дисперсии, высушивали на воздухе и напыляли тонким слоем золота. Снимки просвечивающей электронной микроскопии получены на приборе ZEISS LIBRA 200FE при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы перед нанесением на медную сетку подвергали УЗ–обработке.

Для определения энергии парного взаимодействия TiO_2–TiO_2, TiO_2–НКЦ и НКЦ–НКЦ была использована обобщенная теория ДЛФО, учитывающая электростатическую (U_e) и молекулярную (U_m) составляющие:

$$U = U_e + U_m \qquad (1)$$

Расчет энергии парного взаимодействия частиц проводили в предположении их сферической формы. Электростатическая составляющая рассчитана по формуле (2) [21, 22]:

$$U_e = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_1 r_2(\varphi_1^2+\varphi_2^2)}{r_1+r_2}\left\{\frac{2\varphi_1\varphi_2}{\varphi_1^2+\varphi_2^2}\ln\left[\frac{1+\exp\{-\kappa h\}}{1-\exp\{-\kappa h\}}\right]+\ln\left[1+\exp\{-2\kappa h\}\right]\right\} \qquad (2),$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; r_i –радиусы частиц, м; φ_i – потенциалы взаимодействующих частиц, В; κ – параметр Дебая, нм$^{-1}$; h – расстояние между поверхностями частиц, нм. Значения размеров и электрокинетических потенциалов (ЭКП) частиц диоксида титана и НКЦ, использованные для расчета, приведены в таблице. Параметр Дебая был принят равным $3.3\cdot10^{-2}$ нм$^{-1}$.

Энергия молекулярного притяжения (U_m) частиц рассчитывалась по уравнению (3) [23]:

$$U_m = -\frac{A}{6}\left\{\frac{2r_1r_2}{h^2+2r_1h+2r_2h}+\frac{2r_1r_2}{h^2+2r_1h+2r_2h+4r_1r_2}+\ln\frac{h^2+2r_1h+2r_2h}{h^2+2r_1h+2r_2h+4r_1r_2}\right\} \qquad (3),$$

где A – константа Гамакера для частиц, взаимодействующих через прослойку воды. Для частиц TiO_2 значение константы A_{131} было принято равным $2.5\cdot10^{-20}$Дж [24], для частиц НКЦ – $1.2\cdot10^{-20}$Дж [25]. При расчете энергии парного взаимодействия TiO_2–НКЦ значение A_{132} определено по уравнению (4):

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}), \quad (4),$$

где A_{11}, A_{22} и A_{33} – константы Гамакера для частиц TiO_2 [24], целлюлозы [25] и воды [22] соответственно.

ИК-спектры образцов сняты на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 в средней инфракрасной области 4000–400 см$^{-1}$ с использованием приставки диффузного отражения.

Результаты и обсуждение эксперимента

Золь-гель процесс получения НДТ из алкоксида металла основан на реакции гидролиза титансодержащего прекурсора – $Ti(OC_2H_5)_4$ и реакции поликонденсации, протекающих в водно-спиртовой среде [20]:

$$\equiv Ti\text{-}OR + H_2O \rightarrow \equiv Ti\text{-}OH + R(OH) \quad (1)$$

$$\equiv Ti\text{-}OH + RO\text{-}Ti \rightarrow \equiv Ti\text{-}O\text{-}Ti \equiv + R(OH) \quad (2)$$

$$\equiv Ti\text{-}OH + OH\text{-}Ti \rightarrow \equiv Ti\text{-}O\text{-}Ti \equiv + H_2O \quad (3).$$

Представленные процессы приводят к формированию сферических наночастиц диоксида титана с мономодальным распределением по размерам (рис. 1), имеющих положительный заряд поверхности +39 мВ. В исходном золе НДТ размер частиц составлял 4±2 нм, т.е. в результате замены растворителя увеличивался гидродинамический размер частиц, по-видимому, в связи с появлением гидратной оболочки.

В результате контролируемой деструкции хлопковой целлюлозы в смеси уксусной и фосфорно-вольфрамовой кислот образуются частицы НКЦ со стержневидной морфологией [10]. По данным ДРС, средний гидродинамический размер частиц равен 244 нм (рис. 1), что подтверждается результатами электронной микроскопии: размеры частиц находятся в пределах 200–300 нм в длину и 10 нм в поперечном сечении (рис. 2). За счет диссоционного механизма [26] поверхность частиц НКЦ имеет отрицательный заряд – ζ-потенциал равен – 59 мВ.

Таблица

Размеры частиц и значения ζ-потенциала исходных золей

Образец	ζ-потенциал, мВ		Гидродинамический диаметр частиц, нм		pH
	Без KCl	KCl 1 мМ	Без KCl	KCl 1 мМ	
НДТ	+39.0±1.0	+36±3	29.0±1.3	78±5	2.05±0.03
НКЦ	-59±3	-43±1	244±10	227±3	4.42±0.02

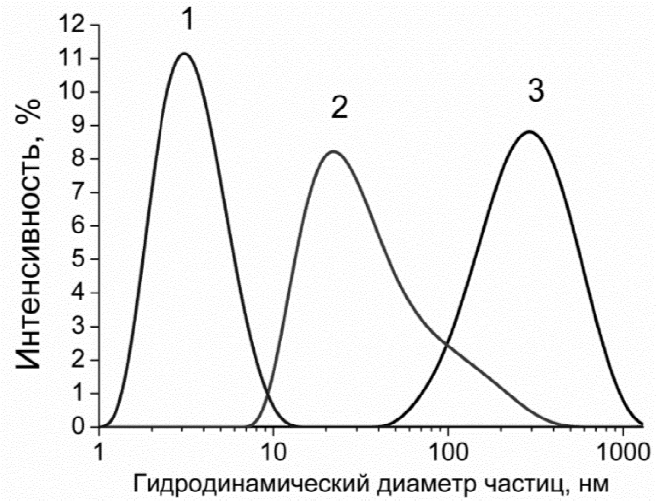
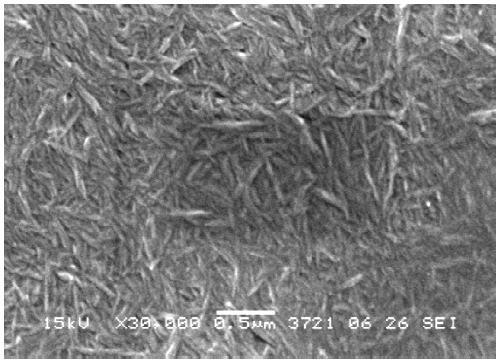
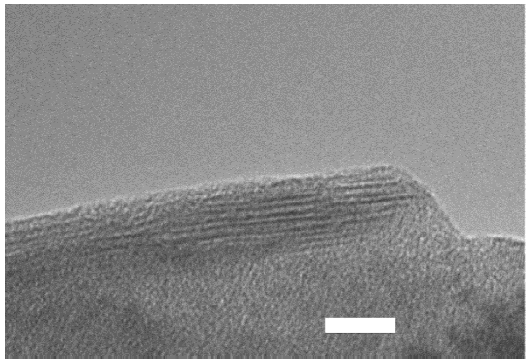


Рис. 1. Распределение исходного НДТ (1) НДТ в водной дисперсионной среде (2) и НКЦ (3) по размерам.



a



b

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) (шкала 10 нм) образца исходной НКЦ.

Смешивание противоположно заряженных частиц НКЦ и НДТ в водной дисперсионной среде приводит к сильным электростатическим взаимодействиям, в результате чего образуются гибридные системы. Варьирование количества одного из компонентов позволяет регулировать общий заряд поверхности гибридов и влиять на устойчивость дисперсий. Добавка индифферентного электролита позволяет влиять на характеристики двойного электрического слоя на поверхности индивидуальных частиц и регулировать процессы формирования гибридных систем. На рис. 3, 4 представлены концентрационные зависимости ζ-потенциала и размеров частиц в гибридных дисперсиях НКЦ-TiO_2 без электролита и в присутствии KCl 1 мМ. При содержании диоксида титана от 4 до 17 % в гибридной дисперсии наблюдается постепенное уменьшение значений ζ-потенциала и плавное увеличение гидродинамического размера частиц, по сравнению с исходной НКЦ. При данных соотношениях заряд поверхности НКЦ частично компенсирован положительным зарядом диоксида титана, гибридные системы остаются стабильными, и поверхность частиц имеет отрицательный заряд (>|25mV|) (см. рис. 1). Отмечено, что системы в присутствии электролита имели более низкие значения ζ-потенциала, что связано со сжатием двойного электрического слоя.

Увеличение концентрации НДТ до 30–40 % приводило к значительному росту размеров частиц от 600 нм до нескольких микрометров, без и в присутствии KCl соответственно (рис. 4). Процесс роста частиц приводит к тому, что гибридные системы теряют агрегативную устойчивость и быстро коагулируют. Рост количества наночастиц TiO_2 в гибридной системе приводил к полной компенсации заряда поверхности НКЦ и далее общий заряд гибридных частиц формируется только за счет диоксида титана. Системы НКЦ–TiO_2 с содержанием диоксида титана более 50 % представляли стабильные опалесцирующие золи, коагуляция не происходила. Для данных систем ζ-потенциал имел положительные значения (>30 мВ), гидродинамический диаметр частиц в этом интервале соотношений компонентов превышал размер частиц исходной НКЦ.

Приведенные результаты исследований гибридных систем, содержащих НКЦ и частицы НДТ, выявили, что влияние массовых соотношений компонентов на устойчивость данных гибридных систем определяется вкладом поверхностного заряда каждого из компонентов смеси.

Таким образом, для систем НКЦ–TiO_2 установлен интервал стабильности гибридных дисперсий. Гибридные системы нестабильны, когда концентрация диоксида титана находится в интервале от 33 до 50 %.

Гибридные частицы, содержащие 9 % TiO_2 (рис. 6а) отличаются размерами и рельефом поверхности по сравнению с исходной НКЦ (см. рис. 2), что свидетельствует о закреплении НДТ на поверхности НКЦ. Рост концентрации TiO_2 до 33 % приводит к формированию более крупных гибридных частиц с поперечными размерами 50–80 нм (рис. 6b). Избыточное количество частиц диоксида титана (67 %) приводило к получению систем без выраженной стержневидной морфологии (рис. 6с), система представляла собой пленку диоксида титана, в которой распределены частицы НКЦ.

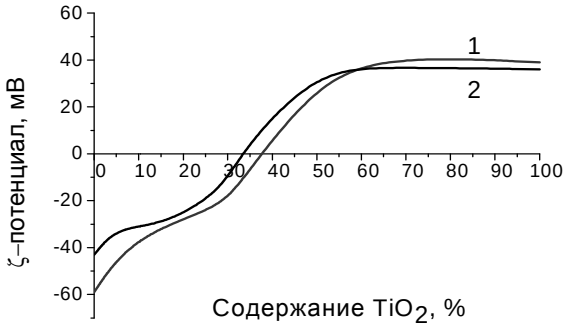


Рис. 3. Зависимость ζ-потенциала от содержания TiO_2 в системе НКЦ–TiO_2 (1 – без электролита; 2 – KCl 1 мМ).

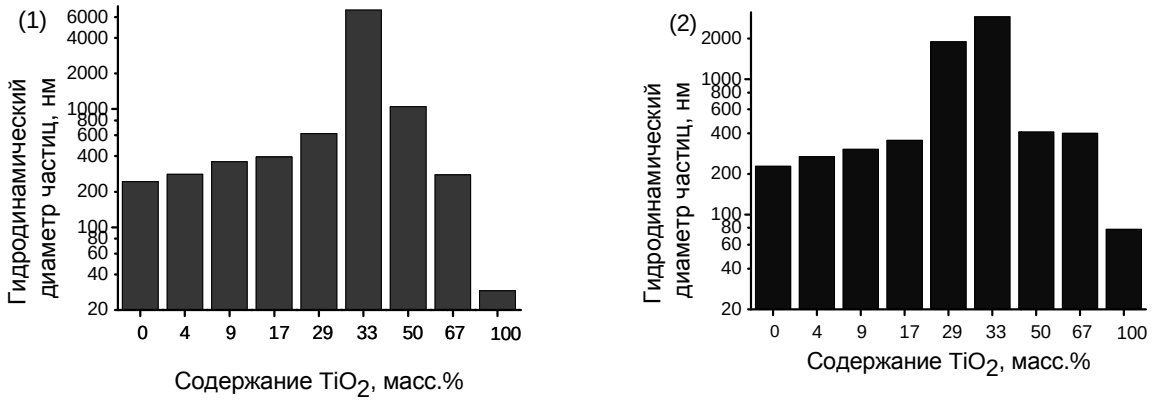


Рис. 4. Зависимость размеров частиц от содержания TiO_2 в системе НКЦ–TiO_2 (1 – без электролита; 2 – KCl 1 мМ).

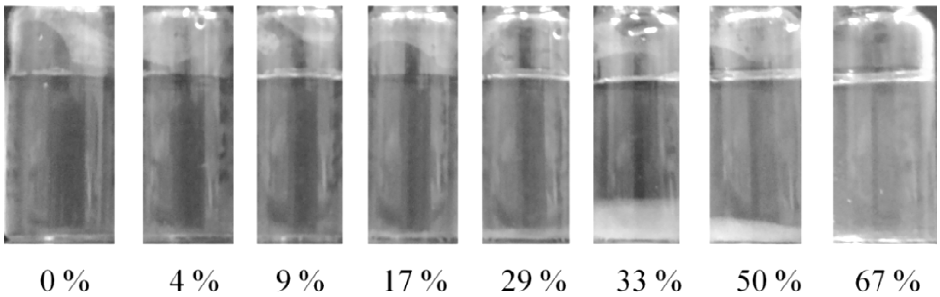


Рис. 5. Фотографии гибридных дисперсий с различным содержанием TiO_2 в системе НКЦ–TiO_2 без электролита.

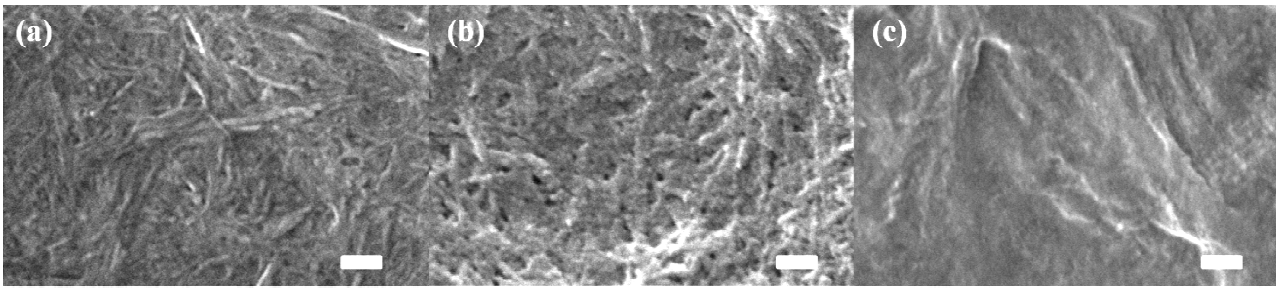


Рис. 6. Микрофотографии образцов НКЦ – TiO_2 при различном содержании диоксида титана: a – 9 %; b – 33 %, c – 67 % (шкала – 200 нм).

Закрепление частиц TiO_2 на НКЦ также подтверждается данными ПЭМ. При содержании диоксида титана 9 % частицы TiO_2 (темные точки, размер – 5–15 нм, что соответствует размеру частиц в исходном золе с изопропанолом в качестве дисперсионной среды) равномерно распределяются на поверхности нанокристаллов целлюлозы, состоящих из параллельных микрофибрилл (рис. 7a). Увеличение концентрации диоксида титана до 67 % приводит к формированию гибридных систем (темные области), которые близки по размерам к исходной НКЦ – длиной 200 нм и диаметром около 20 нм (рис. 7b). Кроме гибридной частицы на снимке ПЭМ наблюдаются отдельные частицы TiO_2, которые не закрепились на поверхности НКЦ в связи с их избыточным количеством. Следует отметить, что по данным ДРС, в случае с системой, содержащей электролит, гидродинамические размеры гибридной частицы составляли 400 нм (рис. 4), исходных НКЦ и TiO_2 – 227 и 78 нм соответственно (см. таблицу), т.е. гидродинамический размер гибридной частицы равен сумме размера одной частицы НКЦ и двух размеров НДТ. Это хорошо объяснимо, если предположить, что частицы TiO_2 закрепляются вокруг частицы НКЦ. На этом основании можно сделать вывод о формировании структуры НКЦ–TiO_2 типа core-shell, что также отмечено в работах [12, 27].

На рис. 8 приведены результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц, видно, что при взаимодействии частиц одинаковой природы (НКЦ – НКЦ (рис. 8, кривая *1*) или TiO_2 – TiO_2 (рис. 8, кривая *2*)) существует потенциальный барьер, препятствующий сближению частиц и коагуляции. При взаимодействии противоположно заряженных частиц TiO_2 и НКЦ (рис. 8, кривая *3*) на всех расстояниях преобладают силы притяжения. Это позволяет предположить, что взаимодействие частиц на данном этапе идет по механизму гетерогенной адгезионной коагуляции.

Монослойное покрытие НКЦ частицами НДТ подтверждается расчетами энергии парного взаимодействия частиц. При взаимодействии гибридной частицы (НКЦ/TiO_2) (частица с оболочкой из диоксида титана) и НДТ имеется потенциальный барьер, высота которого почти в два раза выше, по сравнению с системой TiO_2 – TiO_2. Следовательно, образование второго и последующих слоев из НДТ, покрывающих гибридную частицу, энергетически невыгодно (рис. 9).

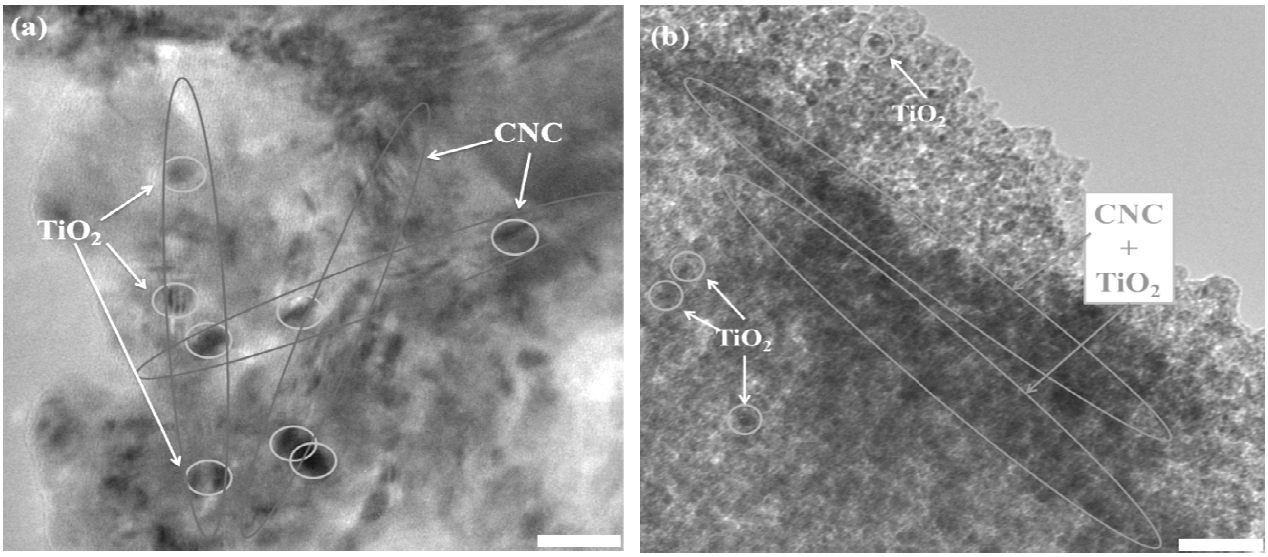


Рис. 7. Микрофотографии ПЭМ образцов НКЦ–TiO_2 при различном содержании диоксида титана: a – 9 %; b – 67 % (шкала – 20 нм).

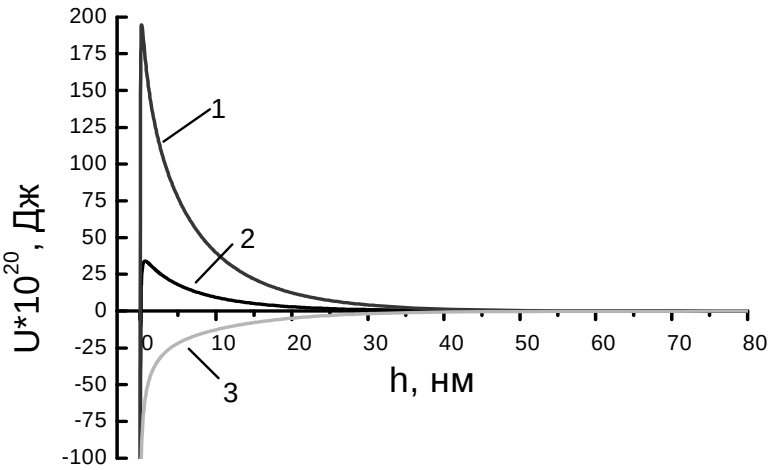


Рис. 8. Зависимость энергии взаимодействия частиц НКЦ–НКЦ (*1*), TiO_2–TiO_2 (*2*), TiO_2–НКЦ (*3*) от расстояния между ними.

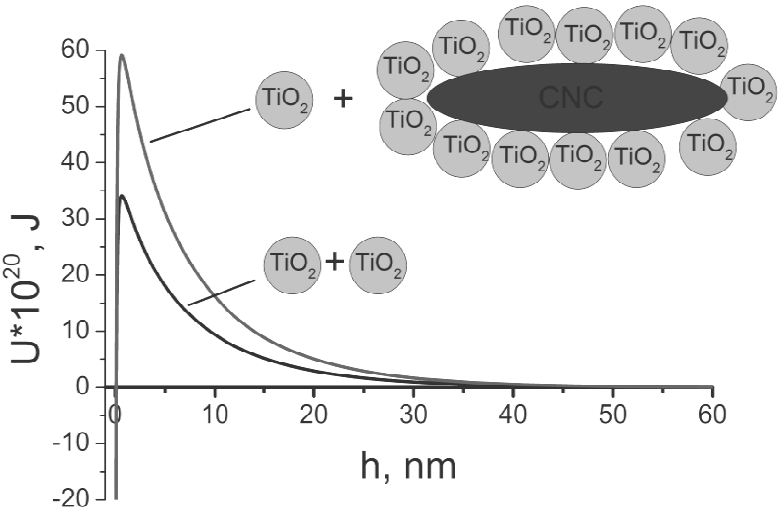


Рис. 9. Зависимость энергии взаимодействия частиц (НКЦ/TiO_2)–TiO_2 и TiO_2–TiO_2 от расстояния между ними.

Если предположить, что адсорбция управляется процессами компенсации заряда, то имеется возможность вычислить массовые доли компонентов в системе (TiO_2 и НКЦ), при которых достигается полная нейтрализация заряда. Расчет количества элементарных зарядов, приходящихся на каждую частицу, может быть произведен по формуле (5) [28]:

$$Z = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \frac{kT}{ze^2} \kappa r^2 \left[2\sinh\left(\frac{1}{2}\frac{ze\varphi}{kT}\right) + \frac{4}{\kappa r}\tanh\left(\frac{1}{4}\frac{ze\varphi}{kT}\right)\right] \quad (5),$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, z – валентность противоиона.

В расчете использованы данные ДРС и значений ЭКП для исходных систем TiO_2 и НКЦ с электролитом (см. таблицу). Исходя из полученных экспериментальных данных, число положительных элементарных зарядов, приходящихся на частицу TiO_2, составляет 422. Число отрицательных элементарных зарядов, приходящихся на частицу НКЦ, – 4437. Таким образом, для нейтрализации заряда на одну частицу НКЦ должны приходится 10 частиц

TiO_2. Массовые доли TiO_2 были рассчитаны с использованием формулы (6) [28]:

$$r_n = \frac{n(TiO_2)}{n(\text{НЦ})} = \frac{\rho(\text{НЦ})}{\rho(TiO_2)}\left(\frac{r(\text{НЦ})}{r(TiO_2)}\right)^3 \frac{m(TiO_2)}{m(\text{НЦ})}, \quad (6),$$

где r_n – отношение количества частиц TiO_2 ($n(TiO_2)$) к количеству частиц НКЦ (n(НКЦ)), ρ – плотность частиц, г/см^3 , r – радиус частиц, нм, m – масса частиц, г. Плотность частиц TiO_2 и НКЦ была принята равной 2,6 и 1,5 г/см^3 соответственно.

По результатам расчета для полной нейтрализации заряда в системах TiO_2–НКЦ необходима массовая доля диоксида титана 37 % соответственно, что коррелирует со значениями электрокинетического потенциала, которые близки к нулю при данном соотношении компонентов (см. рис. 3).

Несмотря на то, что при содержании TiO_2 37 % достигается нейтрализация заряда гибридных частиц, допустимо предположение, что поверхность индивидуальной частицы НКЦ покрывается лишь частично. В этом случае нейтрализация заряда будет идти за счет объединения нескольких гибридных частиц между собой, так как частица диоксида титана может быть адсорбирована двумя частицами НКЦ, не взаимодействующими друг с другом напрямую. Это предположение согласуется с образованием крупных агломератов, которые агрегативно- и седиментационно нестабильны (см. рис. 3–5).

ИК-спектры гибридных систем НКЦ–TiO_2 33 % содержат пики, характерные НКЦ, но не имеют выраженных пиков TiO_2 (рис. 10). ИК-спектр НКЦ-TiO_2 демонстрирует изменения в области колебаний гидроксильных групп 3000–3700 см$^{-1}$. Известно, что низкочастотная область полосы ν_{OH} ИК-спектра целлюлозы характеризует гидроксилы, включенные в более сильные водородные связи, а высокочастотная – в более слабые [29]. По ИК-спектрам можно оценить уширение пика валентных колебаний ОН-групп и рассчитать индекс асимметрии по соотношению ширины левой и правой частей пика на его полувысоте (a/b). Если количество гидроксильных групп, вовлеченных в слабые и сильные водородные связи одинаково, то коэффициент асимметрии близок к 1, что характерно для малоизмененных целлюлозных материалов [30, 31].

Для исходной нанокристаллической целлюлозы пик достаточно симметричен, но коэффициент асимметрии равен 1,16, что превышает 1 и не характерно для макроразмерных целлюлозных материалов (рис. 11(1)) [8, 32]. На спектрах образца НКЦ, содержащего частицы TiO_2 (рис. 10(2)), наблюдается увеличение асимметрии данного пика. Коэффициент асимметрии в данном случае составляет 0,56, т.е. происходит значительное его снижение. Это свидетельствует об образовании водородных связей между свободными гидроксильными группами целлюлозы и диоксидом титана с высокой энергией связи. Формирование гибридов за счет образования водородных связей наблюдалось также в работах [33–35], что, по-видимому, является характерным для систем полисахарид–неорганические наночастицы.

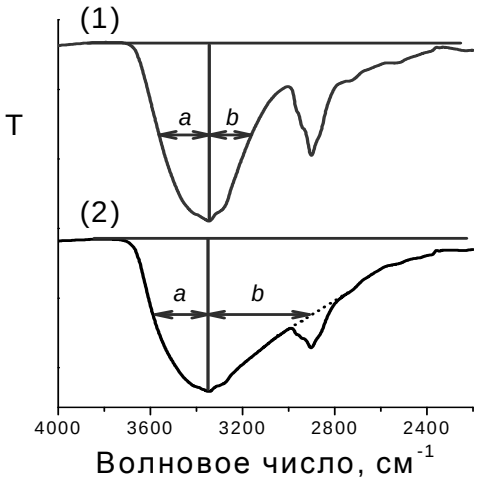


Рис. 10. ИК-спектры исходной НКЦ (1) и НКЦ-TiO_2 (2).

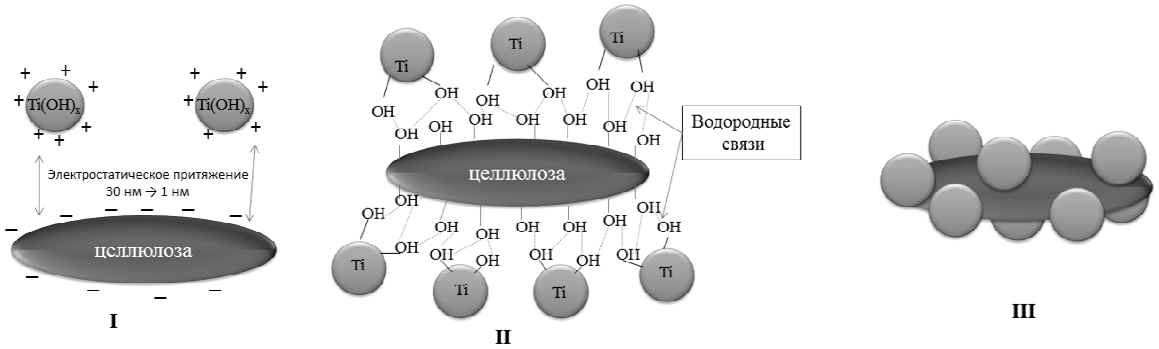


Рис. 11. Стадии формирования гибридной частицы НКЦ–TiO_2.

Схематически механизм формирования гибридной частицы НКЦ-TiO_2 представлен на рис. 11. На стадии I происходит электростатическое притяжение гетерочастиц (начиная с расстояния 30 нм), и при их столкновении формируются водородные связи между диоксидом титана и НКЦ (стадия II), которые обуславливают прочное сцепление частиц между собой. Формирование гибридной частицы идет до тех пор, пока поверхность НКЦ не будет полностью заполнена слоем частиц диоксида титана (при условии достаточного их количества) (стадия III), либо когда не останется свободных частиц TiO_2, тогда поверхность НКЦ будет покрыта лишь частично. В последнем случае возможны два варианта, в зависимости от количества НДТ – получение осажденных агрегатов с нейтральным зарядом (содержание $TiO_2 \approx 33–50$ %) либо устойчивых гибридных дисперсий с отрицательным зарядом частиц (содержание $TiO_2 < 33$ %).

Заключение

Таким образом, были получены и исследованы гибридные системы, содержащие нанокристаллическую целлюлозу и наночастицы диоксида титана, выявлен диапазон ζ-потенциала, определяющий устойчивость получаемых дисперсий. Влияние массовых соотношений компонентов на устойчивость данных гибридных систем определяется вкладом поверхностного заряда каждого из компонентов смеси. Показана возможность получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных коллоидных дисперсий, так и гибридных систем в виде осадков с нейтрализованным поверхностным зарядом. Определение электрокинетических свойств позволило провести расчеты по обобщенной теории ДЛФО, что, в свою очередь, дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и наночастиц диоксида титана на морфологию и свойства гибридных частиц. Предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции частиц НКЦ и TiO_2. На следующей стадии взаимодействия образуются химические связи между НКЦ и TiO_2, обуславливающие прочное закрепление неорганических частиц на целлюлозе. Морфология полученных гибридных частиц подобна структуре ядро-оболочка, с монослойным покрытием частицами TiO_2 поверхности НКЦ. Гибридные материалы на основе нанокристаллов целлюлозы и оксидов металлов перспективны в области катализа в качестве анизотропного наполнителя композитов, биосовместимых материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а. Исследования выполнены частично с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. Springer Netherlands. 2014. 460 p.
2. Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y. Hybrid polysaccharide-silica nanocomposites prepared by the sol-gel technique // Langmuir. 2004. V. 20. № 10. P. 3882–3887.
3. Sevostyanov M.A., Fedotov A.Yu., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Yu., Nasakina E.O., Leonova Yu.O., Leonov A.V. Mechanical Properties of Nanostructured Nitinol/Chitosan Com-

posite Material // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. V. 5. № 4. P. 344–346.
4. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К.А., Кручинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов эффективные в процессах разделения жидкостей // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 6. С. 966–972.
5. Zhou Z., Lu C., Wu X., Zhang X. Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction // RSC Adv. 2013. V. 3. № 48. P. 26066–26073.
6. Lin N., Dufresne A. Nanocellulose in Biomedicine: Current Status and Future Prospect // European Polymer Journal. 2014. V. 59. P. 302–325.
7. Романов Д.П., Баклагина Ю.Г., Губанова Г.Н., Уголков В.Л., Лаврентьев В.К., Ткаченко А.А., Синяев В.А., Суханова Т.Е., Хрипунов А.К. Формирование органо-неорганических композитных материалов медицинского назначения на основе целлюлозы Acetobacter Xylinum и фосфатов кальция // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 604–615.
8. Salas C., Nypelö T., Rodriguez-Abreu C., Carrillo C., Rojas O.J. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2014. V. 19. № 5. P. 383–396.
9. Wei H., Rodriguez K., Renneckar S., Vikesland P.J. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites // Environmental Science: Nano. 2014. V. 1. № 4. P. 302–316.
10. Han J., Zhou C., Wu Y., Liu F., Wu Q. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge // Biomacromolecules. 2013. V. 14. № 5. P. 1529–1540.
11. Liu S., Tao D., Bai H., Liu X. Cellulose-Nanowhisker-Templated Synthesis of Titanium Dioxide/Cellulose Nanomaterials with Promising Photocatalytic Abilities // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V. 126. № S1. P. E282–E290.
12. Fu G., He A., Jin Y., Cheng Q., Song J. Fabrication of Hollow Silica Nanorods Using Nanocrystalline Cellulose as Templates // BioResources. 2012. V. 7. № 2. P. 2319–2329.
13. Wei H., Rodriguez K., Renneckar S., Vikesland P.J. (2014). Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. Environmental Science: Nano 1(4). P. 302–316.
14. Shi Z., Phillips G.O., Yang G. (2013). Nanocellulose electroconductive composites. Nanoscale 5(8). P. 3194–3201.
15. Mautner A., Lee K.Y., Tammelin T., Mathew A.P., Nedoma A.J., Li K., Bismarck A. Cellulose nanopapers as tight aqueous ultrafiltration membranes // Reactive and Functional Polymers. 2015. V. 86. P. 209–214.
16. Shopsowitz K.E., Qi H., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. (2010). Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures. Nature, 468(7322). P. 422–425.
17. Ivanova A., Fattakhova-Rohlfing D., Kayaalp B.E., Rathouský J., Bein T. (2014). Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose. Journal of the American Chemical Society, 136(16). P. 5930–5937.
18. Ситников П.А., Белых А.Г., Федосеев М.С., Васенева И.Н., Кучин А.В. Модифицирование эпоксиангидридных полимеров оксидом алюминия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С. 789–792.
19. De Salvi D.T., Barud H.S., Caiut J.M.A., Messaddeq Y., Ribeiro S.J. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films // Journal of sol-gel science and technology. 2012. V. 63. № 2. P. 211–218.
20. Yoldas B.E. (1986). Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. Journal of Materials Science, 21(3). P. 1087–1092.
21. Hogg R., Healy T.W., Furstenau D.W. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1638–1651.
22. Голикова Е.В., Бурдина Н.М., Высоковская Н.А. Исследование агрегативной устойчивости золей SiO_2, FeOOH, ZrO_2, CeO_2, природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах SiO_2–FeOOH, SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-CeO_2,. CeO_2-ПА в растворах KCl // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 2. С. 163–169.
23. Particle Deposition and Aggregation Measurement, Modelling and Simulation /

Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A. Elsevier: Butterworth-Heinemann. 1995. 443 p.
24. Lu S., Pugh R.J., Forssberg E. Interfacial Separation of Particles // Studies in Interface Science Series. Elsevier: Amsterdam. V. 20. 2005. 694 p.
25. Baturenko D.Yu., Chernoberezhskii Yu.M., Lorentsson A.V., Zhukov A.N. Effect of pH on the Aggregation Stability of Microcrystalline Cellulose Dispersions in Aqueous 0.1 M NaCl Solutions // Colloid Journal. 2003. V. 65. № 6. P. 666–671.
26. Mahmoud K.A. et al. Effect of surface charge on the cellular uptake and cytotoxicity of fluorescent labeled cellulose nanocrystals //ACS applied materials & interfaces. 2010. Т. 2. № 10. С. 2924–2932.
27. Mashkour M., Kimura T., Kimura F., Mashkour M., Tajvidi M. One-dimensional core–shell cellulose-akaganeite hybrid nanocrystals: synthesis, characterization, and magnetic field induced self-assembly // RSC Advances 2014. V. 4(94). P. 52542–52549.
28. Cerbelaud M., Videcoq A., Abelard P., Pagnoux C., Rossignol F., Ferrando R. Heteroaggregation between Al_2O_3 Submicrometer Particles and SiO_2 Nanoparticles: Experiment and Simulation // Langmuir. 2008. V. 24. P. 3001–3008.
29. Zhbankov R.G. Hydrogen bonds and structure of carbohydrates. Journal of molecular structure. 1992. V. 270. P. 523–539.
30. Levdik I.Y., Nikitin V.N., Petropavlovskii G.A., Vasil'Eva G.S. IR study of analytical and structural characteristics of low-substituted methylcellulose films // Journal of Applied Spectroscopy. 1965. V. 3(4). P. 269–272.
31. Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. (2004). General considerations on structure and reactivity of cellulose: section 2.1–2.1.4 (pp. 9–29). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
32. Khoshkava V., Kamal M.R. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites // Powder Technology. 2014. V. 261. P. 288–298.
33. De Salvi D.T., Barud H.S., Caiut J.M.A., Messaddeq Y., Ribeiro S.J. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films // Journal of sol-gel science and technology. 2012. V. 63. № 2. P. 211–218.
34. He M., Duan B., Xu D., Zhang L. Moisture and solvent responsive cellulose/SiO_2 nanocomposite materials // Cellulose. 2015. V. 22. № 1. P. 553–563.
35. Khan R., Dhayal M. Nanocrystalline bioactive TiO_2-chitosan impedimetricimmunosensor for ochratoxin-A // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. P. 492–495.

СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Ti_3SiC_2/SiC С МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

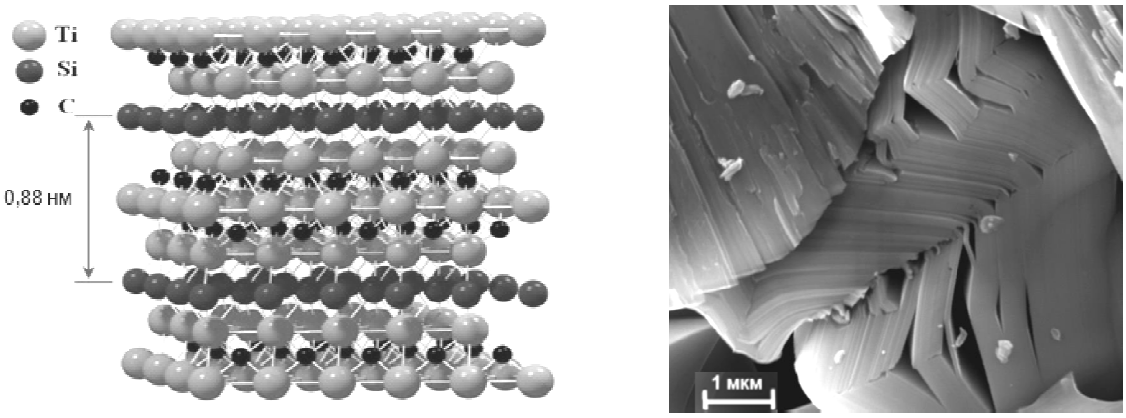
Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Истомина Е.И.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Ужесточение условий эксплуатации узлов и агрегатов технических систем является устойчивым мировым трендом, требующим создания материалов с повышенным эксплуатационным ресурсом, способных длительное время противостоять комбинированному действию высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Достижение высокого уровня эксплуатационных характеристик может быть реализовано в композиционном материале за счёт формирования микропластичных трещино- и термостойких керамических матриц на основе MAX фаз. Известно [1–3], что MAX фазы представляют собой сложные карбиды и нитриды переходных металлов со слоистой кристаллической решёткой (рис. 1a), частицы которых имеют выраженное наноламинатное строение (см. рис. 1b). Это придаёт матрицам на основе MAX фаз способность эффективно рассеивать энергию механического разрушения и локализовывать повреждения на наноразмерных элементах структуры без макроскопического разрушения материала. Как следствие, MAX фазы, подобно металлам, демонстрируют высокую трещиностойкость, нечувствительность к термоудару, хорошую механическую обрабатываемость. С другой стороны, как и большинство тугоплавких карбидов и нитридов, MAX фазы проявляют прекрасную термическую и химическую стойкость, значительно превосходящую таковую в металлах и сплавах. В целом, техническая привлекательность MAX фаз заключается в уникальном сочетании важных эксплуатационных характеристик, каждая из которых по отдельности не является рекордно высокой.

Из всех соединений семейства MAX фаз Ti_3SiC_2 является наиболее изученным и "подготовленным" для внедрения в сферу практического использования. Керамические материалы с трещиностойкими матрицами на основе Ti_3SiC_2 способны длительно работать в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Перспективным является использование таких материалов в технических системах, предполагающих работу с горячими газовыми и жидкими средами. В частности, они могут быть востребованы в качестве материала для химических микрореакторов [4, 5], компактных высокотемпературных теплообменников [6–14], систем фильтрации топочных газов [15, 16] и расплавов металлов [17, 18]. Для этих целей материал должен иметь мультиканальную структуру, т.е. включать регулярную систему протяжённых изолированных полых каналов, обеспечивающих направленное течение газов и жидких сред.

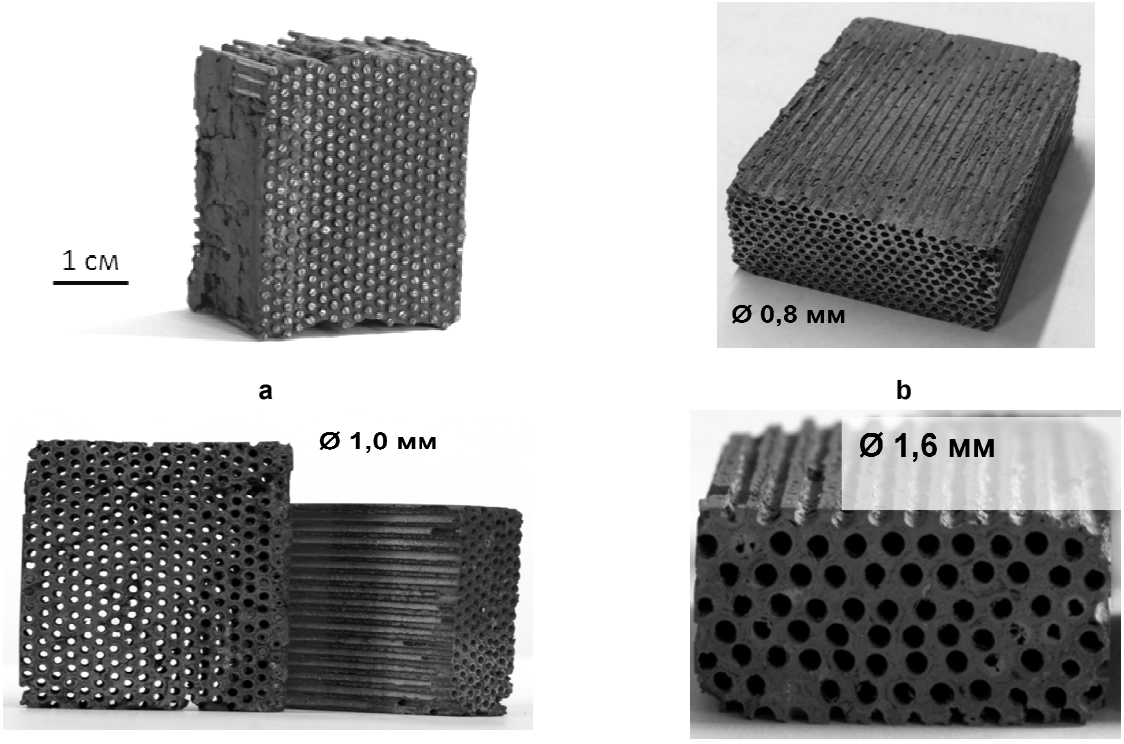
Формирование каналов малого диаметра в керамических материалах является крайне сложной проблемой с технической и технологической точки зрения. Известны несколько подходов к её решению, включая методы экструзии [19–22], химического травления [23], механической микрообработки [5], лазерной резки [24], а также аддитивные технологии [25–29]. Каждый из этих подходов имеет существенные ограничения, что препятствует их широкому практическому использованию. Это стимулирует поиск новых, более эффективных, решений.

Нами разработан метод синтеза керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой, в основе которого лежит использование реакционных композиций, составленных из протяжённых титановых элементов в форме стержней, уложенных регулярным образом, и керамической массы на основе SiC, заполняющей пространство между ними. Помимо SiC, керамическая масса содержит технологическую связку, обеспечивающую дообжиговую прочность композиций, а также в её состав могут входить модифицирующие добавки углерода и карбида титана. В качестве титановых элементов использовались круглые стержни титана марки ВТ 1-0 диаметром 0,8–1,6 мм, либо полосы с поперечным сечением 1,45 x 0,45 мм, полученные путём холодной прокатки титановых стержней. Термическая обработка образцов проводилась в условиях вакуума при 1400–1450°C в течение 10 мин. Полученные образцы (см. рис. 2), имели мультиканальную структуру, в которой форма и размер каналов соответствовали геометрическим параметрам исходных титановых элементов. Межканальные стенки, в полученных образцах, представляют собой керамический композит, образованный матрицей Ti_3SiC_2–$TiSi_2$ и армирующими частицами SiC. Микроструктура межканальных стенок представлена на рис. 3.



a b

Рис. 1. Кристаллическая структура MAX фаз для случая Ti_3SiC_2 (a); наноламинатное строение частиц MAX фаз (b).



a b

c d

Рис. 2. Заготовка для получения мультиканальной керамики (a); образцы мультиканальной керамики (b–d).

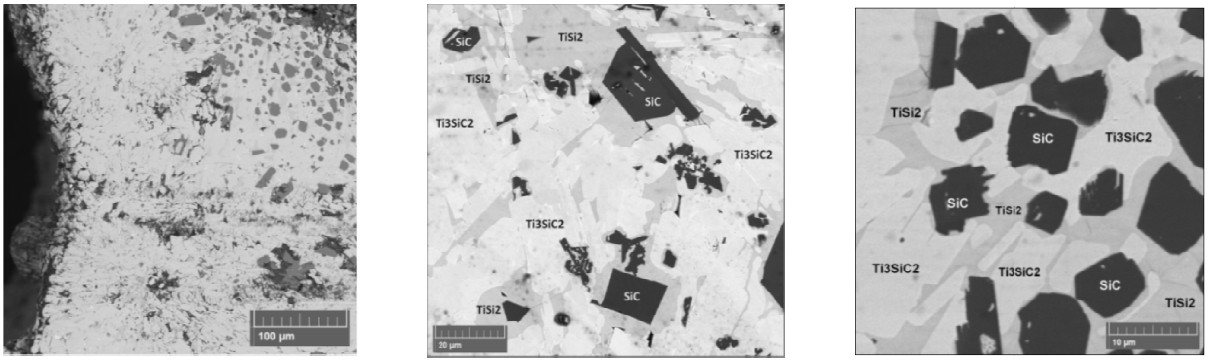


Рис. 3. Микроструктура межканальных стенок в образцах мультиканальной керамики.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что механизм фазообразования и формирования микроструктуры керамического тела в целом совпадает с изученным ранее для порошковых смесей и слоевых композиций системы Ti–SiC–C [30, 31]. Однако имеется ряд важных отличий, обусловленных морфологическими особенностями используемых титановых реагентов. Последовательность процессов фазо- и структурообразования может быть представлена схемой, приведённой на рис. 4, и включает в себя следующие стадии:

- стадия 1: при температурах выше 1100°C происходит первичное взаимодействие исходных реагентов, которое приводит к формированию слоя продуктов TiC и Ti_5Si_3, согласно уравнению реакции: 8Ti + 3SiC = 3TiC + Ti_5Si_3.

- стадия 2: при 1330°C в местах контакта металлического титана и Ti_5Si_3 происходит образование эвтектического расплава, что приводит к резкому ускорению химических реакций за счёт более интенсивного тепло- и массопереноса. В результате процесс переключается в режим СВС, приводя к интенсивному плавлению титана.

- стадия 3: за счёт смачивания, титановый расплав растекается в области, заполненные частицами SiC, таким образом, происходит инфильтрация карбидкремниевой преформы расплавом. При этом на месте исходных титановых элементов образуются полые каналы, форма которых полностью повторяет форму титановых элементов.

- стадия 4: по мере инфильтрации расплав насыщается кремнием и углеродом за счёт растворения углеродсодержащих фаз (SiC, TiC и C). Это приводит к кристаллизации из расплава сначала Ti_3SiC_2, а затем $TiSi_2$. В результате формируется керамоматричный композит, состоящий из двухфазной матрицы Ti_3SiC_2–$TiSi_2$ и армирующих частиц SiC, равномерно распределённых в матрице. Этот композит образует межканальные стенки.

Фазовый состав конечного продукта определяется количественным соотношением компонентов исходной композиции в соответствии с уравнением суммарной реакции:

$$(3+y-z)\mathrm{Ti} + (1+2y+x)\mathrm{SiC} + (1-2y-z)\mathrm{C} + z\mathrm{TiC} = [\mathrm{Ti_3SiC_2} + y\mathrm{TiSi_2}]_{\text{матрица}} + x\mathrm{SiC},$$

где параметр (x) позволяет варьировать содержание дисперсной фазы в композите; параметр (y) регулирует содержание $TiSi_2$ в матрице вплоть до её полного отсутствия при y = 0; параметр (z) влияет на тепловой эффект реакции и кинетику кристаллизации расплава, но не изменяет конечный состав композита.

Таким образом, предложен новый способ получения керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой, который предполагает использование реакционных композиций, содержащих титановые реагенты в форме стержней. Можно ожидать, что данный подход станет основой для развития принципиально новой технологии получения керамических материалов с мультиканальной структурой.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

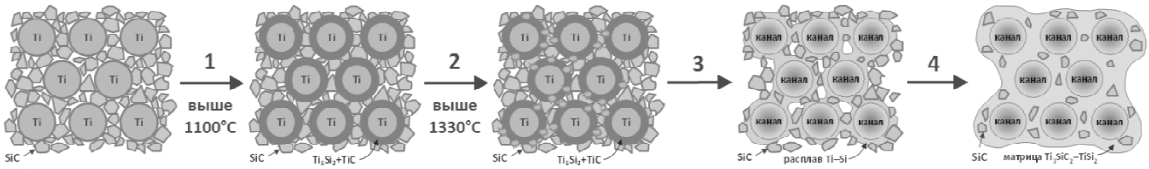


Рис. 4. Схема фазо- и структурообразования при получении мультиканальной керамики.

Литература

1. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. 2000. V. 28. P. 201–281.
2. 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. V. 25. P. 1–38.
3. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. P. 143–166.
4. Takeda T., Kunitomi K., Horie T., Iwata K. Feasibility study on the applicability of a diffusion-welded compact intermediate heat exchanger to next-generation high temperature gas-

cooled reactor // Nucl. Eng. Des. 1997. V. 168. P. 11–21.
5. Kee R.J., Almand B.B., Blasi J.M., Rosen B.L., Hartmann M., Sullivan N.P., Zhu H., Manerbino A.R., Menzer S., Grover Coors W., Martin J.L. The design, fabrication, and evaluation of a ceramic counter-flow microchannel heat exchanger // Appl. Therm. Eng. 2011. V. 31. P. 2004–2012.
6. Aquaro D., Pieve M. High temperature heat exchangers for power plants: Performance of advanced metallic recuperators // Appl. Therm. Eng. 2007. V. 27. P. 389–400.
7. Min J.K., Jeong J.H., Ha M.Y., Kim K.S. High temperature heat exchanger studies for applications to gas turbines // Heat Mass. Transfer. 2009. V. 46. P. 175–186.
8. McDonald C.F. Recuperator considerations for future higher efficiency microturbines // Appl. Therm. Eng. 2003. V. 23. P. 1463–1487.
9. Reay D.A. Compact heat exchangers, enhancement and heat pumps // Int. J. Refrig. 2002. V. 25. P. 460–470.
10. Kandlikar S.G. A roadmap for implementing minichannels in refrigeration and air-conditioning systems – Current status and future directions // Heat Trans. Eng. 2007. V. 28. P. 973–985.
11. Lee S., Mudawar I. Investigation of flow boiling in large micro-channel heat exchangers in a refrigeration loop for space applications // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. V. 97. P. 110–129.
12. Li Q., Flamant G., Yuan X., Neveu P., Luo L. Compact heat exchangers: A review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers // Renew. Sustain. Energy Rev. 2011. V. 15. P. 4855–4875.
13. Besarati S.M., Yogi Goswami D., Stefanakos E.K. Development of a solar receiver based on compact heat exchanger technology for supercritical carbon dioxide power cycles // J. Sol. Energy Eng. 2015. V. 137. DOI: 031018-031018-8.
14. Mihai I. Heat transfer in minichannels and microchannels CPU cooling systems / Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems, ed. A. Belmiloudi, InTech (2011). P. 51–76.
15. Dou B., Wang C., Chen H., Song Y., Xie B., Xu Y., Tan C. Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: A review // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. P. 1901–1917.
16. Zhong Z., Xing W., Li X., Zhang F. Removal of organic aerosols from furnace flue gas by ceramic filters // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 5455–5461.
17. Matthews A. L. Ceramic filters for the cast metal industry // Key Eng. Mater. 1996. V. 122–124. P. 293–304.
18. Taslicukur Z., Balaban C., Kuskonmaz N. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 637–640.
19. Bower C., Ortega A., Skandakumaran P., Vaidyanathan R., Phillips T., Heat transfer in water-cooled silicon carbide milli-channel heat sinks for high power electronic applications // J. Heat Trans. 2005. V. 127. P. 59–65.
20. Fend T., Volker W., Miebach R., Smirnova O., Gonsior D., Schollgen D., Rietbrock P. Experimental investigation of compact silicon carbide heat exchangers for high temperatures // Int. J. Heat Mass Trans. 2011. V. 54. P. 4175–4181.
21. Fang X., Wang X., Zhang H., Li Z., Li J., Zhou Y. A cost-efficient fabrication strategy for conductive Ti_2AlC honeycomb monolith using elemental powders // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 1344–1350.
22. Tuchinskiy L. Novel manufacturing process for metal and ceramic microhoneycombs // Adv. Eng. Mater. 2008. V. 10. P. 219–222.
23. Nika P., Bailly Y., Jeannot J.C., De Labachelerie M. An integrated pulse tube refrigeration device with micro exchangers: design and experiments // Int. J. Therm. Sci. 2003. V. 42. P. 1029–1045.
24. Schmitt C., Agar D.W., Platte F., Buijssen S., Pawlowski B., Duisberg M. Ceramic plate heat exchanger for heterogeneous gas-phase reactions // Chem. Eng. Technol. 2005. V. 28. P. 337–343.
25. Alm B., Imke U., Knitter R., Schygulla U., Zimmermann S. Testing and simulation of ceramic micro heat exchangers // Chem. Eng. J. 2008. V. 135S. P. 179–184.
26. Liu H.-C., Tsuru H., Cooper A.G., Prinz F.B. Rapid prototyping methods of silicon carbide micro heat exchangers // Proc. Inst. Mech. Eng., Part B: J. Eng. Manufact. 2005. V. 219. P. 525–538.
27. Lewis J.A., Smay J.E., Stuecker J., Cesarano J. Direct ink writing of three-dimensional ce-

ramic structures // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3599–3609.
28. Cai K., Roman-Manso B., Smay J.E., Zhou J., Osendi M.I., Belmonte M., Miranzo P. Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 2660–2666.
29. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B., Fey T., Filbert-Demut I., Schlier L., Schlordt T., Greil P. Additive manufacturing of ceramic-based materials // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 729–754.
30. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E. Effect of heating schedule on fabrication of Ti_3SiC_2-based composites from Ti–SiC powder mixture // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2012. V. 9. P. 991–997.
31. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E. Fabrication of Ti_3SiC_2-based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 3663–3667.

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ γ-AlOOH/α-Fe_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Михайлов В.И.[1], Масленникова Т.П.[2], Кривошапкин П.В.[1]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*
[2]*Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург*

Введение

Интерес к материалам, состоящим из частиц с развитой морфологией, постоянно возрастает. Это связано, в частности, с наличием тесной связи между размером, формой частиц и свойствами конечного продукта. Гидротермальный метод является удобным и широко используемым методом для синтеза кристаллических веществ. Возможность контролировать температуру, давление паров и время синтеза делает гидротермальный метод наиболее подходящим для синтеза нано- и микроразмерных частиц с заданными характеристиками [1].

Бемит (γ-AlOOH) с развитой морфологией используется 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]. Оксид железа (III) проявляет превосходные каталитические и фотокаталитические свойства в широком спектре процессов [3]. Также широко исследуются газочувствительные [4–6], магнитные [7], сорбционные [8] и другие свойства оксида железа, а также его применение в качестве анодного материала для высокопроизводительных литий-ионных батарей [9]. Материалы на основе системы «оксид алюминия – оксид железа» в основном исследуются в каталитических [10–13] и сорбционных [14, 15] приложениях. Так, авторы [14] с использованием золь-гель и гидротермального методов получили сорбенты составов $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ и $Fe_2O_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot xH_2O$ и изучили влияние различных факторов на кинетику сорбции фосфат-ионов. В работе [15] гидротермальным способом был получен оксидный композит с молярным соотношением Al:Fe (1:1); авторы исследовали сорбцию конго красного как необожженными образцами, так и обожженными при 500 и 1000°C. Было показано, что гамма фаза, полученная при 500°C, является очень хорошим адсорбентом и удаляет 100 % конго красного из раствора.

Соединения хрома являются распространенными загрязнителями природных вод, представляющими собой серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Так, соединения Cr^{VI} обладают выраженным канцерогенным эффектом [16], способны проникать через мембрану и реагировать с внутриклеточным материалом [17], вызывают кожную аллергию, респираторные заболевания, гемолиз, острую почечную недостаточность, ослабление иммунной системы, изменение генетического материала, рак и фиброз легких [18]. Наличие хрома в окружающей среде обусловлено как антропогенными (использование в деревообрабатывающей, кожевенной промышленности и металлургии), так и неантропогенными факторами [19].

Имеется ряд работ, посвященных сорбции Cr^{VI} на поверхности оксигидроксидов алюминия и железа [16, 20, 21]. Тем не менее, встречается ограниченное число работ по гидротермальному синтезу и изучению свойств смешанных оксидов алюминия и железа. В работе [22] нами были проведены исследования состава, физико-химических и сорбционных свойств продуктов гидротермального синтеза, полученных с использованием в качестве прекурсоров хлоридов алюминия и железа (III).

Цель данной работы – исследование влияния соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ на фазовый состав, текстурные характеристики, морфологию, термические эффекты и сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза с исполь-

зованием в качестве прекурсоров растворов нитратов алюминия и железа (III) в присутствии карбамида $Co(NH_2)_2$.

Экспериментальная часть

Для получения материалов на основе оксидов алюминия и железа готовили серию водных растворов нитратов алюминия и железа с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ (табл. 1). Концентрация ионов металлов в растворах составляла 0.13–0.20 моль/дм^3. Во всех полученных растворах растворяли стехиометрическое количество карбамида $Co(NH_2)_2$. Полученные растворы помещали в стальные автоклавы с тефлоновыми вкладышами. 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.

Для построения изотерм адсорбции к 0.02 г адсорбента приливали 10 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ с массовой концентрацией Cr^{VI} от 5.0 до 15.0 мг/дм^3 и перемешивали в течение 60 мин. Значение pH стандартных растворов составляло 5.4±0.2. После проведения экспериментов суспензию отфильтровывали через шприцевые мембранные тефлоновые фильтры с размером пор 0.2 мкм. Концентрацию Cr^{VI} в фильтрате определяли фотометрическим методом с дифенилкарбазидом [23]. Для маскировки ионов Fe^{3+}, мешающих фотометрическому определению, использовали NaF, который связывает Fe^{3+} в бесцветный устойчивый комплекс $[FeF_4]^-$.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с излучением Co $K\alpha$ (λ = 0,178892 нм) в интервале углов отражения 2θ = 10–90°. Идентификацию пиков на дифрактограмме и расчет параметров элементарной ячейки – 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. Термический анализ образцов – на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH STA 409 PC/PG. Нагрев производился в интервале от 25 до 1200°C со скоростью 20°/мин. Удельную поверхность и размер пор продуктов гидротермального синтеза определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova. Концентрацию ионов Cr^{VI} в растворах – при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-1700 при длине волны 540 нм с использованием 1,5-дифенилкарбазида. Значение гидродинамического диаметра и электрокинетического потенциала частиц в суспензиях определяли на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермального синтеза. Как можно заметить, в результате гидротермальной обработки растворов, содержащих $Al(NO_3)_3$ (образцы A1–A4), кристаллизуется фаза бемита (γ-AlOOH, JCPDS 21–1307). На дифрактограммах образцов A2–A5, полученных при гидротермальной обработке растворов, содержащих $Fe(NO_3)_3$, присутствуют рефлексы фазы гематита (α-Fe_2O_3, JCPDS 13-534). Других алюминий- и железосодержащих фаз в образцах не обнаружено. Отсутствие в продуктах синтеза побочных железосодержащих фаз связано с длительной выдержкой при конечной температуре, а также отсутствием посторонних ионов (например, Cl^--ионов), стабилизирующих оксигидроксидные фазы (такие как акаганеит β-FeO(OH, Cl)).

Таблица 1

Результаты рентгенофазового и энергодисперсионного анализов порошков

Образец	$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Содержание фазы, об. %		Состав, ат. %		
		γ-AlOOH	α-Fe_2O_3	O	Al	Fe
A1	1:0	100	0	76.2±1.1	23.8±1.1	-
A2	6:1	81.6	18.4	72.9±1.2	22.9±0.7	4.2±0.6
A3	1:1	22.0	78.0	75.1±2.4	10.1±2.0	14.8±0.4
A4	1:6	4.2	95.8	67.2±4.8	3.0±0.3	29.8±5.1
A5	0:1	0	100	67.0±3.4	-	33.0±3.4

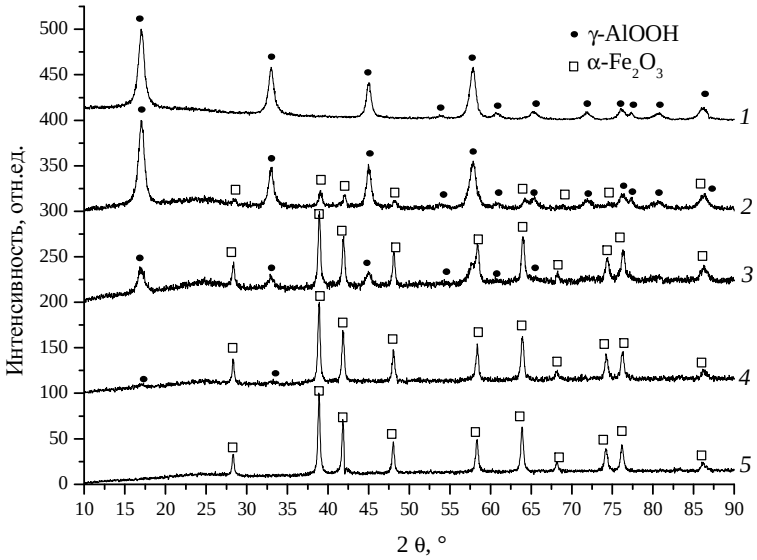


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков: *1* – А1; *2* – А2; *3* – А3; *4* – А4; *5* – А5.

Механизм формирования частиц может быть описан следующим образом. При нагревании исходного раствора в гидротермальных условиях карбамид начинает разлагаться на аммиак и углекислый газ (1), вследствие чего в автоклаве повышается давление. В результате диссоциации аммиака в воде (2) образуется гидроксид-анион, который далее взаимодействует с катионами Al^{3+} и Fe^{3+} с образованием коллоидных частиц соответствующих гидроксидов (3, 4). Далее в результате процессов дегидратации, перекристаллизации и Оствальдовского созревания образуются частицы γ-AlOOH (5) α-Fe_2O_3 (6) [8, 24, 25].

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2\uparrow \quad (1)$$
$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad (3)$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (4)$$
$$Al(OH)_3 \rightarrow \gamma\text{-}AlOOH + H_2O \quad (5)$$
$$2Fe(OH)_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3 + 3H_2O \quad (6)$$

Таким образом, продукты, полученные из совместных растворов нитратов алюминия и железа (III), представляют собой композиционные порошки состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3. Относительные содержания фаз в продуктах приведены в табл. 1.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) был определен по уравнению Шеррера (D=0.90$\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного максимума на полувысоте) [26]. Средний размер ОКР фазы γ-AlOOH в зависимости от состава изменяется незначительно и составляет 13–15 нм. Тем не менее, размер кристаллитов α-Fe_2O_3 уменьшается при увеличении [Al^{3+}]:[Fe^{3+}] с 35 (А5) до 17 (А2) нм. Данный факт свидетельствует о замедлении кристаллизации α-Fe_2O_3 в присутствии ионов Al^{3+}. Параметры *a* и *c* элементарной ячейки гематита в образцах А3–А5 совпадают (5.01 и 13.69 Å), но снижаются в образце А2 (*a* 5.00, *c* 13.62 Å). Последнее вызвано, вероятно, замещением ионов Fe^{3+} в решетке α-Fe_2O_3 на более мелкие по размеру ионы Al^{3+}. Аналогичный эффект был замечен и в случае γ-AlOOH: при практически неизменных параметрах *a* и *c* (2.86 и 3.70 Å) параметр *b* увеличивается с 12.070 (А1) до 12.124 (А3). Однако изменение параметра *b* при неизменных *a* и *c,* вероятно, является следствием увеличения содержания воды между слоями бемита [27].

На рис. 2 приведены кривые теплового потока и ТГ для образцов А1–А3 в интервале нагревания от 25 до 1200°С. Кривые для образцов А4 и А5 не приведены, так как показывают лишь очень слабые термические эффекты и незначительную потерю массы.

У всех исследованных образцов в диапазоне температур 50–150°С происходит потеря массы 1.5–2.5 % (рис. 2а), соответствующая удалению адсорбированной (физически связанной) воды с поверхности твердых частиц. Данный эффект сопровождается широким эндоэффектом на кривых теплового потока (рис. 2б). В железосодержащих образцах (А2 и А3) в диапазоне 150–350°С появляется ряд слабых экзо- и эндотермических эффектов, сопровождающихся незначительными потерями массы. Данные эффекты могут быть связаны с кри-

сталлизацией аморфного гидроксида железа или слабоокристаллизованного гематита, а также с разложением остатков нитратов аммония, алюминия и железа. На кривых теплового потока всех образцов наблюдается интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 450–470°С, соответствующий фазовому переходу γ-AlOOH → γ-Al_2O_3. Потеря массы образца А1 в интервале температур 300–500°С близка к теоретической потере воды для данного процесса (15 %). При температурах выше 500°С имеет место потеря массы 2.0–2.5 %, которая может быть связана с дальнейшим удалением структурной воды и незначительным улетучиванием самого образца. Общая потеря массы уменьшается при переходе от А1 к А3, что связано с увеличением массовой доли α-Fe_2O_3 в образцах.

На кривых теплового потока железосодержащих образцов также можно заметить экзотермический эффект при температуре 1100°С, связанный с кристаллизацией корунда α-Al_2O_3. Данный эффект отсутствует для образца А1. Таким образом, наночастицы α-Fe_2O_3 выступают в качестве центров кристаллизации корунда вследствие их изоморфности. Следствием этого является снижение температуры кристаллизации α-Al_2O_3.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции азота и кривые распределения пор по размеру для некоторых образцов.

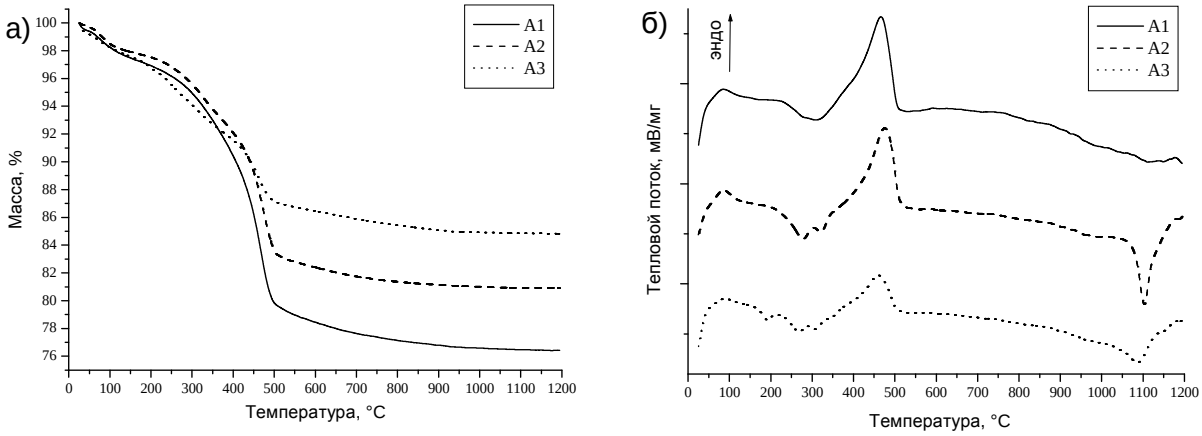


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и теплового потока (б) порошков А1–А3.

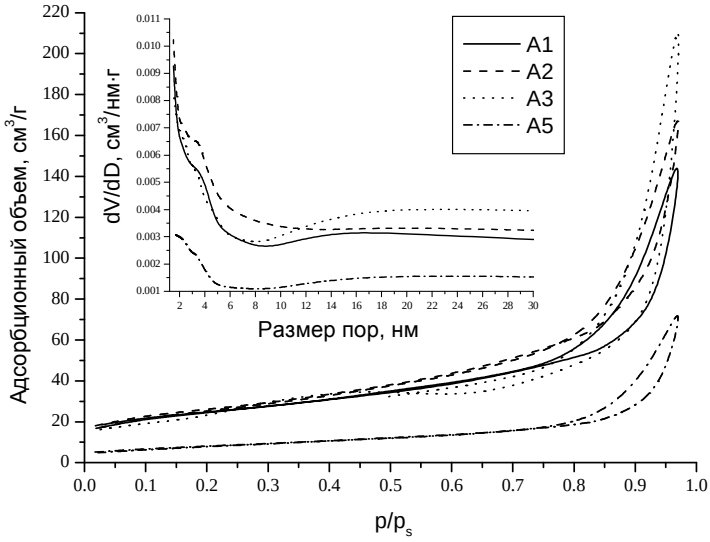


Рис. 3. Изотермы физической адсорбции азота и кривые распределения пор по размерам.

Изотермы всех образцов относятся к IV типу, характерному для мезопористых тел. Ход петли гистерезиса можно отнести к типу Н3, соответствующему материалам, состоящим из агрегатов пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры [28]. Все образцы также имеют близкий ход кривых распределения пор по размеру: наибольший объем принадлежит малым мезопорам диаметром 2–5 нм. В табл. 2 приведены значения удельной поверхности образцов.

Средний диаметр частиц при условии их сферической формы может быть рассчитан по формуле $d = 6/S\rho$ [29], где d – средний размер частиц [м], S – удельная поверхность [м^2/г], ρ – плотность материала [г/м^3]. Для частиц α-Fe_2O_3 (при плотности 5.24 г/см^3) в образце А5 значение среднего диаметра составляет 39.4 нм, что близко к результату, полученному из формулы Шеррера (35 нм, см.п. 3.1.1). Данный факт говорит о том, что частицы в данном образце имеют небольшую степень агрегированности [30]. Для частиц бемита γ-AlOOH (плотность 3.02 г/см^3) в образце А1 средний диаметр составляет 23.4 нм, что несколько выше, чем размер ОКР (13–15 нм). Теоретически, при близком размере частиц обеих фаз удельная поверхность должна уменьшаться при увеличении содержания α-Fe_2O_3 в образце вследствие значительно отличающейся плотности соединений. Тем не менее, в изучаемой системе наблюдается иной случай. Из табл. 2 видно, что при уменьшении соотношения [Al^{3+}]:[Fe^{3+}] в исходном растворе до эквимолярного происходит постепенный рост удельной поверхности продуктов синтеза, а затем снижение. Наибольшее значение удельной поверхности соответствует образцу А3, полученному гидротермальной обработкой раствора с соотношением [Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1. Таким образом, композиционные образцы состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3 с соотношением [Al^{3+}]:[Fe^{3+}] > 1 проявляют повышенные текстурные характеристики по сравнению с образцами чистых γ-AlOOH или α-Fe_2O_3.

На рис. 4 приведены микрофотографии СЭМ синтезированных образцов. В результате гидротермальной обработки раствора $Al(NO_3)_3$ в присутствии карбамида образуются частицы γ-AlOOH в форме «вытянутых пучков» длиной до 2 мкм (рис. 4 а, б). Частицы данной морфологии были получены ранее в работах [1, 24, 31, 32]. Авторами показано, что такие частицы представляют собой агрегаты сросшихся пластин. Подробно изучен механизм их формирования. Сопоставляя размеры частиц, определенные методом СЭМ, и значения ОКР, можно сделать вывод о поликристаллическом характере полученных частиц.

На остальных микрофотографиях видны более мелкие частицы, морфологию которых определить методом СЭМ проблематично. Уменьшение размеров частиц подтверждается результатами исследования продуктов синтеза методом ДРС. На рис. 5 видно, что наибольшими гидродинамическими диаметрами в воде обладают частицы γ-AlOOH образца А1 (717 нм) и α-Fe_2O_3 образца А5 (506 нм). Совместное присутствие нитратов железа и алюминия в исходных растворах приводит в результате их гидротермальной обработки к значительному снижению размера образующихся частиц. Так, продукты состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3 (А2-А4) имеют средний гидродинамический диаметр частиц в пределах 240–280 нм.

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов различного состава

Образец	Удельная поверхность (БЭТ), (м^2/г)
А1	84.9
А2	90.1
А3	98.1
А4	64.5
А5	29.1

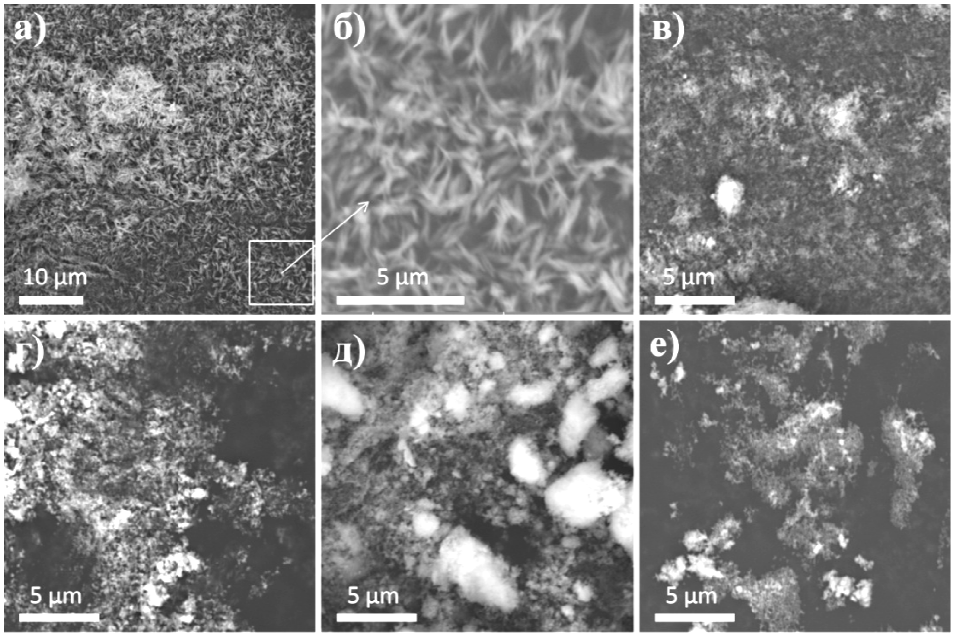


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образцов: (а, б) А1, (в) А2, (г) А3, (д) А4, (е) А5.

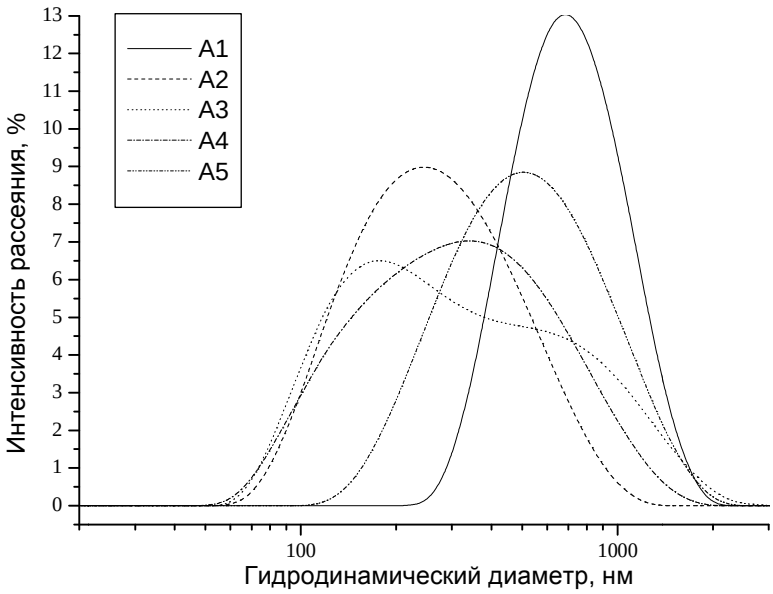


Рис. 5. Кривые распределения частиц в суспензиях по размерам.

Широко известно, что значение pH системы значительно влияет на адсорбционную емкость вследствие влияния на поверхностные свойства сорбента. В нашем случае pH стандартных растворов (5.2–5.6) ниже, чем значения $pH_{ИЭТ}$ для α-Fe_2O_3 (7.5–8.8) и γ-AlOOH (8.6) [33], поэтому поверхность частиц образцов заряжена положительно:

$$S\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow S\text{-}OH_2^+.$$

Наличие положительного заряда на поверхности частиц каждого образца подтверждается результатами электрофореза (табл. 3). В присутствии Cr^{VI} происходит снижение дзета-потенциала частиц вследствие адсорбции анионных форм ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$) на положительно заряженной поверхности за счет электростатического притяжения:

$$S\text{-}OH_2^+ + HCrO_4^- \leftrightarrow SHCrO_4 + H_2O.$$

На рис. 6 приведены изотермы сорбции синтезированных образцов. Ход изотерм для всех исследованных образцов различен, что является следствием различий в составе и текстурных характеристиках образцов.

Таблица 3

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

Адсорбент	ζ-потенциал, мВ	
	Дистиллированная вода	Водный раствор 10 мг/дм^3 $K_2Cr_2O_7$
A1	36.1±0.5	24.5±0.2
A2	37.3±0.7	23.3±0.2
A3	45.6±0.4	23.2±0.2
A4	40.4±0.9	7.6±0.4
A5	2.4±0.4	-1.1±0.3

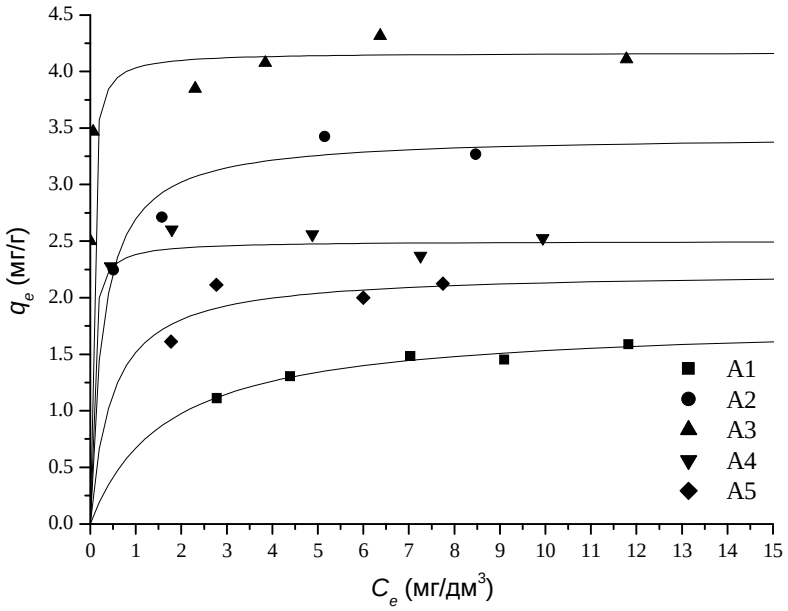


Рис. 6. Изотермы адсорбции Cr(VI) на образцах A1–A5 (линии соответствуют модели Ленгмюра).

Полученные изотермы были проанализированы с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Линейная форма изотермы Ленгмюра имеет вид [34]:

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

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

Линейная форма изотермы Фрейндлиха имеет вид [34]:

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

где K_F и n – константы Фрейндлиха.

Для определения характера адсорбции (химическая или физическая) изотермы были проанализированы с использованием модели Дубинина-Радушкевича, линейная форма которой имеет следующую форму [20]:

$$\ln C_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2,$$

где β – коэффициент, связанный со средней энергией адсорбции, ε – потенциал Поляни, равный $RT\ln(1 + 1/C_e)$. Средняя энергия адсорбции E (кДж/моль) рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}.$$

Параметры и корреляционные коэффициенты, определенные с использованием различных моделей, приведены в табл. 4.

Таблица 4

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

Адсорбент	Лэнгмюр			Фрейндлих			Дубинин-Радушкевич		
	q_m (мг/г)	K_L (дм^3/мг)	R^2	K_F (мг/г(дм^3/мг)$^{1/n}$)	n	R^2	q_m (мг/г)	E (кДж/моль)	R^2
A1	1.79	0.60	0.994	0.88	4.03	0.957	1.55	0.91	0.980
A2	3.44	3.64	0.997	2.52	6.76	0.931	2.81	4.02	0.994
A3	4.17	30.00	0.998	3.84	26.32	0.864	4.36	2.36	0.927
A4	2.50	20.00	0.996	2.36	27.03	0.900	2.61	5.77	0.949
A5	2.23	2.11	0.991	1.61	7.25	0.521	2.12	1.49	0.972

Исходя из значений корреляционных коэффициентов, очевидно, что модель Ленгмюра лучше описывает все полученные изотермы, чем модель Фрейндлиха. Изменение значений предельной адсорбции q_m всех образцов коррелирует с изменением удельной поверхности определенными методом низкотемпературной физической сорбции азота (см. табл. 2). Тем не менее, несмотря на незначительный рост удельной поверхности при переходе от A1 к A3, сорбционная емкость увеличивается значительно. Подобный синергетический эффект был зафиксирован ранее в работе [35] в отношении сорбции ионов $H_2PO_4^-$ композицией Fe_2O_3/Al_2O_3. Авторами показано, что в отличие от чистых образцов композиции проявляют лучшую сорбционную способность, вероятно, вследствие структурных напряжений, возникающих в результате внедрения ионов Al^{3+} в Fe_2O_3.

Стоит отметить, что значение предельной адсорбции q_m, определенного 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, Sуд=224 м^2/г, общий объем пор 0.1527 см^3/г). Это может быть связано с большим количеством микропор в золь-гель бемите, недоступных для хромат-ионов.

Значения средней энергии адсорбции на всех образцах не превышают 8 кДж/моль (табл. 4), что соответствует физическому характеру адсорбции Cr(VI) на исследуемых образцах [36]. Это, в свою очередь, предполагает возможность десорбции Cr(VI) и регенерацию адсорбента.

Выводы

Гидротермальным методом с использованием в качестве прекурсоров растворов нитратов алюминия и железа (III) в присутствии карбамида получены композиционные порошки состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3. Установлено, что порошки смешанного состава имеют более высокую дисперсность, удельную поверхность и сорбционную емкость по сравнению с чистыми γ-AlOOH и α-Fe_2O_3, полученными тем же методом. Наиболее высокими значениями удельной поверхности и сорбционной емкости обладает образец, полученный с использованием раствора с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ = 1. Сорбционные эксперименты показали, что изотермы сорбции всех исследованных образцов хорошо описываются уравнением Ленгмюра, а процесс адсорбции имеет физический характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-33-00066 мол_а. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

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. V. 202. P. 305–314.
2. Rani G., Sahare P.D. Effect of phase transitions on thermoluminescence characteristics of nanocrystalline alumina // Nucl. Instr. Meth. 2013. V. 311. P. 71–77.
3. Park H., J. Kim Iron Oxide Nanoparticle-Impregnated Alumina for Catalytic Ozonation of para-Chlorobenzoic Acid in Aqueous Solution // Water, Air, Soil Pollut. 2014. V. 225. P. 1975.
4. 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. V. 173. P. 52–57.

5. 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. V. 156. P. 368–374.
6. 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. V. 107. P. 228–230.
7. 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. V. 555. P. 74–81.
8. Cao C.-Y. Low-Cost Synthesis of Flowerlike α-Fe 2 O 3 Nanostructures for Heavy Metal Ion Removal: Adsorption Property and Mechanism // Langmuir. 2012. T. 28. № 9. C. 4573–4579.
9. 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. V. 93. P. 131–136.
10. Park 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. V. 323. P. 84–90.
11. 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. V. 47. P. 4019–4021.
12. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F. Mesoporous Fe–alumina films prepared via sol–gel route // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 204. P. 276–281.
13. Alexiadis V.I., Verykios X.E. Influence of structural and preparation parameters of Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 117. P. 528–535.
14. Chubar N.I., Kanibolotskyy 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 V. 255. P. 55–63.
15. Mahapatra A., Mishra B.G., Hota G. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 5443–5451.
16. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration // J. Hazard. Mater. 2010 V. 174. P. 616–622.
17. Tripathi D.K., Singh V.P., Prasad S.M., Chauhan D.K., Dubey N.K., Rai A.K. Silicon-mediated alleviation of Cr(VI) toxicity in wheat seedlings as evidenced bychlorophyll florescence, laser induced breakdown spectroscopy and anatomical changes // Ecotox. Environ. Safe. 2015. V. 113. P. 133–144.
18. Lakherwal D. Adsorption of Heavy Metals: A Review // Int. J. Environ. Res. Dev. 2014 P. 41–48.
19. Johnston C.P., Chrysochoou M. Mechanisms of chromate adsorption on hematite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 138. P. 146–157.
20. Granados-Correa F., Jimenez-Becerril J. Chromium (VI) adsorption on boehmite // J. Hazard. Mater. 2009. V. 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. V. 58. P. 65–73.
22. Mikhaylov V.I., Maslennikova T.P., Ugolkov V.L., Krivoshapkin P.V. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide–oxyhydroxide composite powders // Adv. Powder.
23. Жук Н.А., Ванчикова Е.В., Кондратенок Б.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. Сыктывкар, 2011. 203 с.
24. Wu X., Zhang B., Hu Z. Morphology-controlled hydrothermal synthesis of boehmite via an anions competition method // Powder Technol. 2013. V. 239. P. 272–276.
25. Zhu Y. Hou H., Tang G., Hu Q. Synthesis of Three-Quarter-Sphere-Like γ-AlOOH Superstructures with High Adsorptive Capacity // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. P. 872–878.
26. Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-ray diffraction, 3rd edition // Prentice Hall. 2001. C. Chapter 1.
27. Shefer K.I. и др. Features of the real structure of pseudoboehmites: Violations of the structure and layer packing caused by crystallization water // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. P. 132–141.
28. Kruk M., Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organicinorganic nanocomposite materials // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3169–3183.
29. Irani R.R., Callis C.F. Particle Size, Measurements, Interperation and Applications 125 (John Wiley, NY, 1963).

30. Tsuzuki T. Nanotechnology Commercialisation. Singapore: Pan Stanford Publishing; 2013.
31. Chen X.Y., Huh H.S., Lee S.W. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ-AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies, Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 1–5.
32. Xu B., Wang J., Yu H., Gao H. Large-scale synthesis of hierarchical flowerlike boehmite architectures // J. Environ. Sci. 2011. V. 23. P. 49–52.
33. Nordin J., Persson P., Laiti E., Sjoberg S. Adsorption of o-phthalate at the water–boehmite (γ-AlOOH) interface: evidence for two coordination modes // Langmuir. 1997. V. 13 (15). P. 4085–4093.
34. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review // Open Colloid Sci. J. 2010. V. 4. № 1. P. 19–31.
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. V. 169. P. 697–702.
36. Ibrahim M.B., Sani S. Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves // Open J. Phys. Chem. 2014. V. 4. P. 139–146.

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Королева М.С.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Введение

Титанат висмута $Bi_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора является диэлектриком и обладает комплексом необходимых свойств: высокой диэлектрической константой, малыми диэлектрическими потерями и низким температурным коэффициентом емкости. Это позволяет использовать его в качестве материала конденсаторов. Однако в работах [1, 2] установлена его термодинамическая нестабильность, при t > 650°C $Bi_2Ti_2O_7$ разлагается, что затрудняет его практическое использование. Одним из способов повышения термической стабильности титаната висмута, а также изменения электрофизических свойств является допирование этих соединений атомами разных элементов. В работах [3–6] нами были получены составы $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Cr, Fe, Cu, Mn), которые обладают полупроводниковыми свойствами и наличием смешанной проводимости. Атомы хрома и железа в структуре распределяются преимущественно в позициях висмута, при x(Fe) > 0,3 атомы железа частично распределяются в позициях титана, что приводит к возникновению антиферромагнитного типа взаимодействия между его атомами [3, 4]. Нестехиометрия по кислороду, связанная с различным распределением атомов допантов, влияет на проводимость. Проводимость увеличивается при распределении в позициях висмута, и изменения проводимости отсутствуют при распределении в позиции титана. Таким образом, получение новых допированных атомами кобальта титанатов висмута позволяет получить первичную характеристику электрических и транспортных свойств в широком диапазоне температур.

Экспериментальная часть

В настоящей работе получены кобальтсодержащие титанаты висмута $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ (0,08 ≤ x ≤ 0,23) со структурой типа пирохлора, твердофазной реакцией и методом сжигания геля. Для твердофазного синтеза образцов $Bi_{2-y}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ использовали исходные оксиды: Bi_2O_3 (х.ч.), TiO_2 (о.с.ч., анатаз), Co_3O_4 (о.с.ч.). Оксиды в стехиометрических количествах перетирали в яшмовой ступке, прессовали в таблетки и подвергали постадийной термообработке при 650, 850, 950, 1000, 1050° С по 6 ч с промежуточным перетиранием. Для достижения однофазности для некоторых кобальтсодержащих составов было проведено дополнительное прокаливание при 1100° (5 ч) и 1140°С (5 ч). Для ряда образцов $Bi_{2-y}Co_xTi_2O_{7-\delta}$, где при y = 0,4, значения x = 0,32; 0,40; 0,48, и при y = x = 0,5; 0,6; 0,8 проведен синтез методом сжигания геля. В качестве исходных компонентов взяты нитраты ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (х.ч.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.)) и TiO_2 (анатаз, 50-100 нм по СЭМ). В качестве органической добавки использовали лимонную кислоту $C_6H_8O_7$ (х.ч.) в соотношении $n(C_6H_8O_7):n(TiO_2)$ = 1:1. Температурный режим последовательного прокаливания t(°C): 650 (6 ч), 850 (5 ч), 1000 (5 ч) одинаков для всех составов.

Фазовый состав и структура синтезированных соединений исследованы методом рентгеновской дифракции (РФА) с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 на $Cu_{K\alpha}$ - излучении с λ =1,54056 нм, в угловом интервале от 10 до 80° (шаг – 0,05°) и временем экспозиции 2 с. Химическая аттестация полученных образцов проведена методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС ИСП) на спектрометре SPECTRO CIROS. Электронно-микроскопическое исследование (СЭМ) морфологии поверхности шлифов керамики проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, локальный состав керамики – с помощью EDX-анализатора. Стабильность полученных соединений определена методом ДСК на воздухе на приборе Netzsch sta 409 PS/PG в режиме нагревания 25–1300°С и охлаждения 1300–600°С, скорость нагрева составляла 5°С/мин. Проводимость определялась двухзондовым методом (измеритель LCR MT-4090) в разных газовых средах (аргоне, воздухе, кислороде) при частотах (1, 10, 100, 200 кГц) в температурном интервале (160 ≤ t, °C ≤ 750) и методом импеданс-спектроскопии на импедансметре фирмы Elins (4 Гц ≤ f ≤ 1 МГц, 300–600°С). В качестве электродов использованы серебряные электроды. Измерения проведены на керамике пористостью не более 5 %.

Результаты и обсуждение

Результаты проведенного количественного анализа показали, что содержание элементов в анализируемых образцах после термообработки практически соответствует заданному, а расхождения входят в погрешность пробоподготовки.

С помощью РФА и СЭМ установлено, что однофазные образцы $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ со структурой пирохлора образуются при $0,08 \le x \le 0,23$ (рис. 1, 2). При x(Co) < 0,08 в образцах, кроме основной фазы пирохлора, присутствует фаза $Bi_4Ti_3O_{12}$ со слоистой структурой, при x(Co) ≥ 0,31 – фазы $Bi_4Ti_3O_{12}$ и Co_2TiO_4. В составах $Bi_{1.2}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = 0.4; 0.6; 0.8) и $Bi_{1.4}Co_{0.4}Ti_2O_{7-\delta}$ по результатам микроанализа присутствует примесь $CoTiO_3$ до 5 %, в составах $Bi_{1.4}Co_{0.6}Ti_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Co_{0.5}Ti_2O_{7-\delta}$ – фаза Co_2TiO_4, а состав основной фазы соответствует соотношению висмута и титана 0,8:1.

Рассчитанные по соответствующим рентгенограммам параметры элементарных ячеек для однофазных $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ меньше, чем для $Bi_2Ti_2O_7$ a = 10,354 Å [1], а с увеличением содержания M практически не меняется и остается равным 10,335(4) Å (табл. 1). Данные параметры использовались при расчете рентгенографических плотностей соединений.

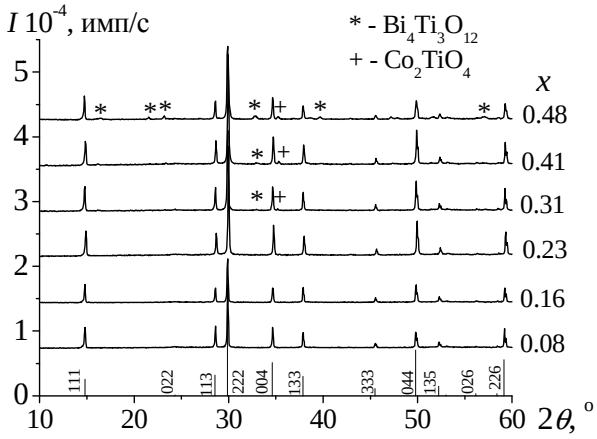


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$.

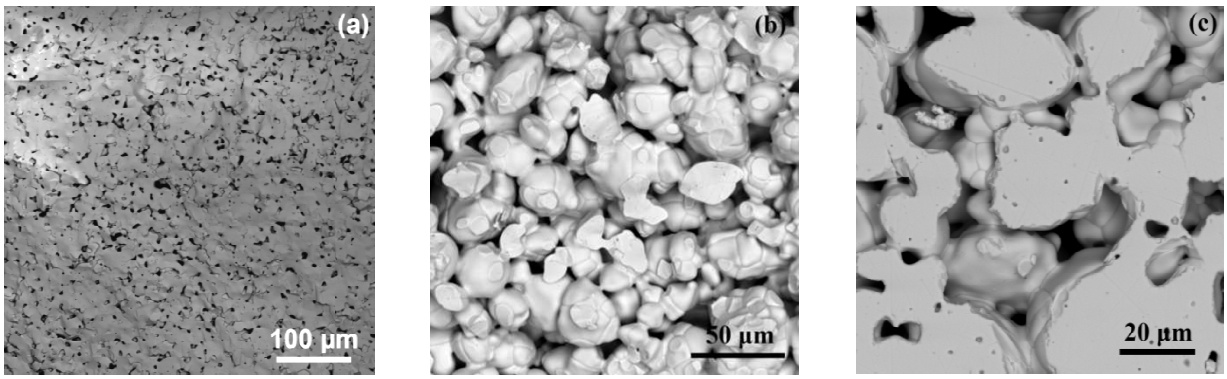


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (BSE режим) шлифов керамики (a) $Bi_{1,6}Co_{0,08}Ti_2O_{7-\delta}$ (EDX – $Bi_{1,6}Co_{0,05}Ti_2O_{7-\delta}$) и (b, c) $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (EDX – $Bi_{1,6}Co_{0,15}Ti_2O_{7-\delta}$).

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ ($Fd\bar{3}m$, t = 25°C)

Состав	a, Å	Состав	a, Å
$Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,08}O_{7-\delta}$	10,344(4)	$Bi_{1,60}Ti_2Co_{0,41}O_{7-\delta}$	10,331(3)
$Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,16}O_{7-\delta}$	10,338(3)	*$Bi_{1,64}Ti_2Co_{0,32}O_{7-\delta}$	10,321(3)
$Bi_{1,55}Ti_2Co_{0,31}O_{7-\delta}$	10,333(5)	*$Bi_{1,60}Ti_2Co_{0,41}O_{7-\delta}$	10,328(4)

* – образцы синтезированы из шихты, приготовленной по методу сжигания геля.

Для определения распределения атомов кобальта в $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ по *A*- и *B*-позициям рассчитаны рентгенографические и определены пикнометрические плотности (ГОСТ 2211-65). В табл. 2 показаны кристаллографические формулы экспериментально полученных составов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ при разной степени заселенности позиций висмута и титана, рассчитанные величины рентгенографических плотностей и экспериментально полученные пикнометрические плотности. Рентгенографические плотности рассчитаны с учетом присутствия атомов кобальта в структуре в виде Co^{2+} (по результатам NEXAFS спектроскопии).

Проведен анализ профиля рентгенограммы $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf. Заселенности атомных позиций фиксировали, исходя из количественного определения содержания металлов. Рассмотрена идеальная структура пирохлора $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ с тремя вариантами распределения атомов кобальта, описанные выше: (1) – все атомы Co в позициях висмута $(Bi_{1,6}Co_x)Ti_2O_{7-\delta}$, (2) – 80% атомов Co в позициях висмута и 20% в позициях титана: $(Bi_{1,6}Co_{0,8x})(Ti_2Co_{0,2x})O_{7-\delta}$, (3) – атомы Co в равных долях в позициях висмута и титана $(Bi_{1,6}Co_{0,5x})(Ti_2Co_{0,5x})O_{7-\delta}$. Также рассмотрены варианты со смещениями атомов в позициях висмута (позиции 96*h*). Лучшие факторы согласия получены, когда атомы кобальта попадают в позиции висмута $(Bi_{1,6}Co_{0,16})Ti_2O_{6,56}$ R_p = 4,56%, R_{wp} = 6,07%, χ^2 = 2,49, *a* = 10,3296(7) Å с учетом смещений атомов в позициях висмута (позиции 96*h*). Экспериментальная, теоретическая рентгенограммы и их разностный профиль соединения $(Bi_{1,6}Co_{0,16})Ti_2O_{6,56}$ показаны на рис. 3.

Таблица 2

Результаты определения пикнометрической плотности $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$

Формула соединения*	□ (Co/Bi), %	Кристаллографическая формула	$\rho_{теор}$, (г/см^3)	$\rho_{пикн}\pm\Delta$, (г/см^3)
$Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,16}O_{7-\delta}$	100 75	$(Bi_{1,58}Co_{0,16}\square_{0,26})Ti_2O_6O'_{0,53}\square_{0,47}$ $(Bi_{1,55}Co_{0,12}\square_{0,33})(Co_{0,04}Ti_{1,96})O_6O'_{0,40}\square_{0,60}$	6,49 6,37	6,57 ± 0,06
$Bi_{1,60}Ti_2Co_{0,24}O_{7-\delta}$	100 79	$(Bi_{1,60}Co_{0,24}\square_{0,16})Ti_2O_6O'_{0,64}\square_{0,36}$ $(Bi_{1,56}Co_{0,19}\square_{0,25})(Co_{0,05}Ti_{1,95})O_6O'_{0,48}\square_{0,52}$	6,62 6,46	6,46 ± 0,11
$Bi_{1,55}Ti_2Co_{0,31}O_{7-\delta}$	100 75	$(Bi_{1,55}Co_{0,31}\square_{0,14})Ti_2O_6O'_{0,64}\square_{0,36}$ $(Bi_{1,49}Co_{0,22}\square_{0,28})(Co_{0,08}Ti_{1,92})O_6O'_{0,39}\square_{0,61}$	6,55 6,30	6,57 ± 0,06

* – формула представлена на основе данных элементного анализа;
□ – знак вакансии.

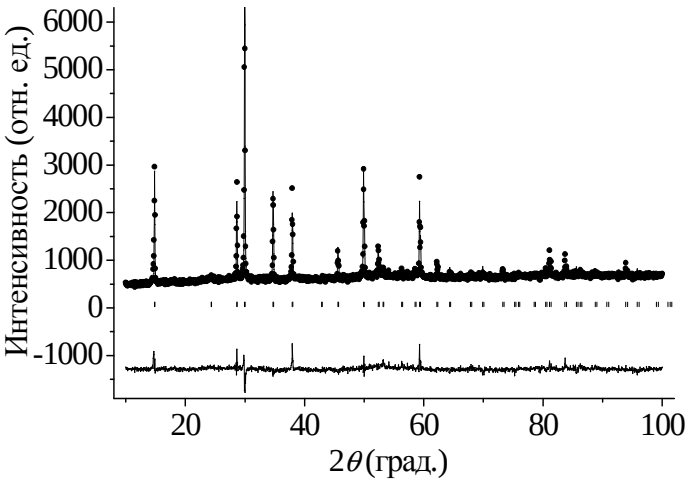


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы и их разностный профиль для $(Bi_{1,6}Co_{0,16})Ti_2O_{6,56}$.

Исследована термическая стабильность образцов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$. По мере увеличения содержания допанта в титанатах висмута пирохлорах температура плавления уменьшается: 1251°C ($Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,08}O_{7-\delta}$), 1230°C ($Bi_{1,55}Ti_2Co_{0,31}O_{7-\delta}$) (рис. 4). При охлаждении кобальтсодержащего состава с x = 0,08 регистрируется один эндотермический эффект (1249°C) в области температур плавления образца (1251°C), что связано с кристаллизацией фазы пирохлора, при охлаждении состава $Bi_{1,55}Ti_2Co_{0,31}O_{7-\delta}$ кристаллизуется фаза пирохлора (1226°C) и также, как примесь, присутствует фаза твердого раствора слоистой фазы $Bi_2Ti_4O_{11}$ (1270°C). Потеря массы образца (-0,29%) до 400°C связана с потерей структурной воды, ассоциированной с вакансиями кислородной подрешетки O'.

Исследована проводимость образцов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$. Согласно рис. 5, проводимость образцов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ с увеличением температуры и концентрации возрастает. Для составов с x(Co) = 0,16; 0,31; 0,41 зависимости lgσ(T) являются линейными (160 ≤ t, °C ≤ 750) и подчиняются закону Аррениуса с энергиями активации E_a (эВ): 0,36; 0,38; 0,40 соответственно. Для состава с x(Co) = 0,08 зависимость lgσ(T) является нелинейной, что указывает на изменение механизма переноса заряда с увеличением температуры. Рассчитанная энергия активации составляет 0,45 эВ в области температур 240–460°C и 0,78 эВ – в области 460–750°C. Низкие E_a в области температур 160–400°C близки к величинам энергий активации для электронных проводников, в высокотемпературной области 500–750°C энергии активации могут быть представлены как сумма электронной и ионной проводимости.

Для определения типа проводимости (n- или p-типа) проведено исследование проводимости $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ в разных газовых средах (аргоне, воздухе, кислороде). Для составов $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = 0,16; 0,32) проводимость во всем температурном диапазоне исследований (160 ≤ t, °C ≤ 750) с ростом $p(O_2)$ увеличивается, что указывает на p-тип проводимости соединений, E_a для всех составов варьируется в области 0,36–0,42 эВ (рис. 6).

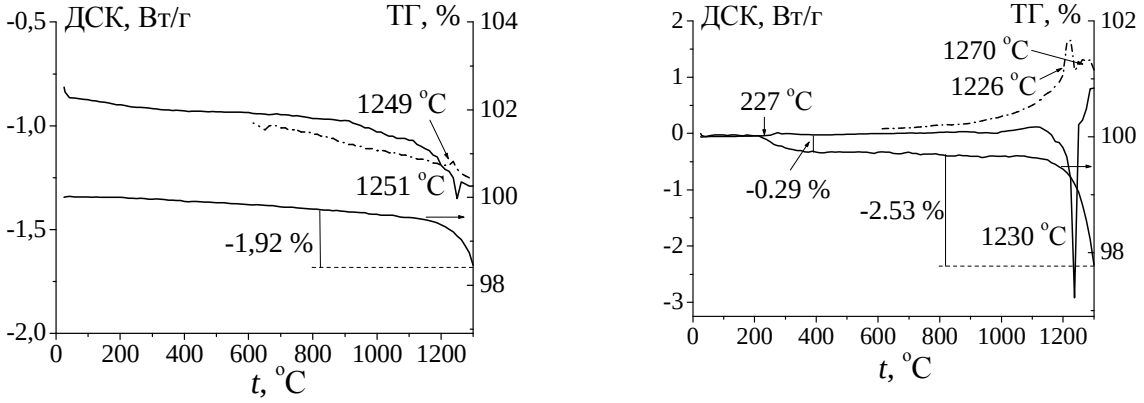


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГ для $Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,08}O_{7-\delta}$ (а) и $Bi_{1,55}Ti_2Co_{0,31}O_{7-\delta}$ (б) (кривые ДСК: непрерывная линия соответствует нагреванию, а штриховая – охлаждению).

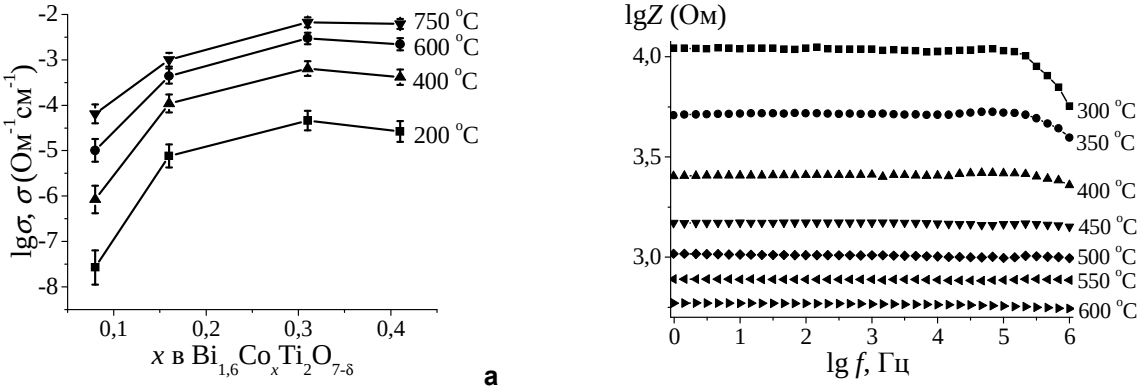
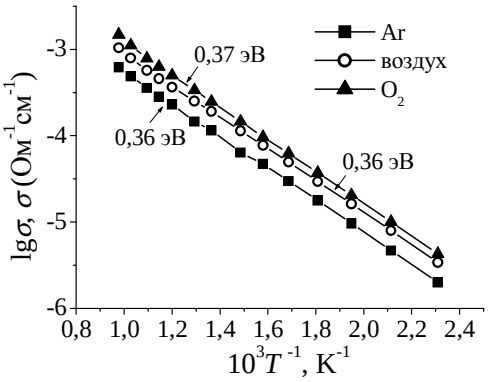
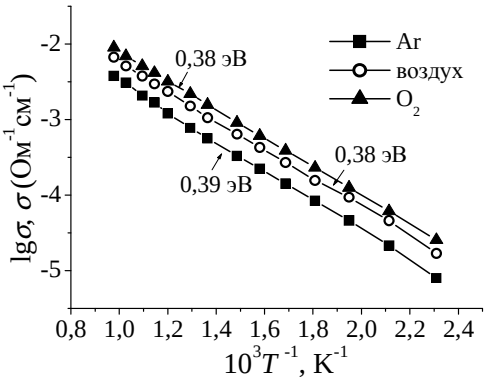


Рис. 5. а – концентрационная зависимость проводимости $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ (1 кГц); б – частотные зависимости проводимости для $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$.



а



б

Рис. 6. Температурные зависимости проводимости:
а – $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ и б – $Bi_{1,55}Co_{0,31}Ti_2O_{7-\delta}$ при 1 кГц.

По частотной зависимости проводимости σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) для $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (рис. 5б) видно, что проводимость не зависит от приложенной частоты вплоть до 10^5 Гц. Эти данные указывают на электронную проводимость образцов. Рассчитанные величины энергий активации составляют 0,42 эВ для $Bi_{1,6}Co_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ при 300–600°С.

Поскольку для соединений со структурой пирохлора одна из кислородных позиций O', связанная с висмутом, характеризуется высокой степенью разупорядоченности [1] и кислород является мобильным при повышении температуры, можно ожидать ионной проводимости, доля которой для составов $Bi_{1,6}Ti_2Co_{0,32}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1,58}Ti_2Co_{0,16}O_{7-\delta}$ с увеличением температуры возрастает и в области температур 600–750°С составляет ~0,20.

Выводы

Впервые синтезированы новые кобальтсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,08 \le x \le 0,23$), стабильные до ~1230°С. Химический состав в процессе синтеза не меняется. На основе сопоставления пикнометрической, рентгенографической плотностей соединений, анализа их рентгенограмм по методу Ритвельда установлено, что атомы допанта при $0,08 \le x < 0,16$ в $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ распределяются в позициях висмута с возможным замещением позиций титана на 20% при $x > 0,16$. Показано, что допированные титанаты висмута проявляют смешанную электронно-ионную проводимость. Увеличение содержания допанта приводит к увеличению проводимости соединений. При повышении парциального давления кислорода проводимость $Bi_{1,6}Co_xTi_2O_{7-\delta}$ в области температур 160–750°С увеличивается (*p*-тип проводимости), при $t > 500$°С инициируется ионный перенос, доля ионной проводимости достигает ~20% (600–750°С). Полученные соединения со смешанной проводимостью могут быть перспективны в качестве материалов для электрохимических устройств.

Автор выражает благодарность к.х.н. Пийр И.В., к.х.н. Истоминой Е.И., к.х.н. Королеву Д.А., д.х.н. Чежиной Н.В., д.х.н. Секушину Н.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-03-09173 А и № 16-33-00153 мол_а), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C. $Bi_2Ti_2O_7$: It Is Not What You Have Read // Chem. Mater. 2011. V. 23(22). P. 4965–4974.
2. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $Bi_2Ti_2O_7$ pyrochlore // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 139–145.
3. Koroleva M.S., Piir I.V., Ryabkov Yu.I., Korolev D.A., Chezhina N.V. Synthesis and properties of chromium-containing bismuth titanates with the pyrochlore structure // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2013. V. 62(2). P. 408–411.
4. 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. V. 204. P. 245–250.
5. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Yu.I., Pikalova E.Yu., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Chemistry, structure and proper-

ties of bismuth copper titanate pyrochlores // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 630–635.
6. Piir I.V., Sekushin N.A., Grass V.E., Ryabkov Y.I., Chezhina N.V., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Bismuth manganese titanate: Crystal structure and properties // Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 464–470.

СИНТЕЗ АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ *ТРАНС*- И *ЦИС*-3,4-ЭПОКСИКАРАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В КРОСС-АЛЬДОЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИЗАТИНА С АЦЕТОНОМ

Банина О.А., Судариков Д.В.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Аминоспирты – ценный класс органических соединений, обладающих широким спектром физиологической активности [1], являющихся ингибиторами вирусов различного типа [2], антибиотиками [3] и противоопухолевыми агентами [1]. Однако их применение не ограничивается медициной – они успешно используются в асимметрическом синтезе, выполняя роль хиральных индукторов и катализаторов. Синтезированные на основе α-, β-пинена и 3-карена аминоспирты и аминодиолы (рис.1) являются катализаторами в реакциях присоединения диэтилцинка к альдегидам различного строения [4–7]. Также в подобных трансформациях роль катализаторов могут выполнять хиральные аминоспирты, полученные на основе (–)-ментона [8] и эпоксидов лимонена (рис. 1) [9].

В настоящей работе аминоспирты были получены на основе *транс*- и *цис*-эпоксидов (соединения **2** и **7**) 3-карена **1** (схема 1), синтезированных по методикам [10, 11]. При раскрытии азидом эпоксидов натрия в кипящем метаноле образовались смеси азидоспиртов **3** и **4** [12]**, 9** и **10** [13] в соотношении 1:1, восстановление которых эквимолярным количеством $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире привело к образованию соответствующих аминоспиртов с выходами 59–82%. Спектральные характеристики аминоспиртов **5** и **6** совпадают с описанными в литературе [14]. Соединения **11** и **12** синтезированы впервые.

В спектрах ЯМР ^{1}H аминоспиртов **11** и **12** помимо сигналов терпенового фрагмента присутствуют сигналы OH- и NH_2-групп в области 1.4–1.8 м.д. в виде синглетов. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы всех 10 атомов углерода, среди которых присутствуют сигналы четвертичных атомов углерода в области 72 м.д., а также сигналы, отвечающие третичным атомам углерода в области 55 м.д.

Структура аминоспиртов **11** и **12** также была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис.2).

Хиральные амины, аминокислоты и аминоспирты находят применение не только в металлокомплексном катализе, но и в органокатализе – относительно новом и в то же время интенсивно развивающемся направлении современной органической химии. Аминокислота пролин и ее производные успешно используются в качестве промоторов различных асимметрических реакций, в том числе альдольных [15–19]. Известно также, что конденсация изатина с ацетоном эффективно катализируется вицинальными аминоспиртами – лейцинолом и валинолом [20]. Изатин является ценным прекурсором в синтезе большого числа физиологически активных соединений, в частности, такрина, дибукаина, метисазона. Один из продуктов кросс-альдольного сочетания бромпроизводных изатина с ацетоном – конволютамидин А (ингибитор дифференциации клеток лейкемии), биологически активный изомер которого имеет *R*-конфигурацию хирального центра.

В данной работе реакцию изатина с ацетоном в среде дихлорметана (схема 2) проводили в присутствии каталитических количеств аминоспиртов **5, 6, 11** и **12**.

Было показано, что наиболее эффективным катализатором является аминоспирт **5** со стерически незатрудненной NH_2–группой, расположенной в *син*-положении по отношению к циклопропановому фрагменту молекулы (табл. 1).

За 24 ч реакции в его присутствии энантиомерный избыток (*S*)–продукта достигает 84%. Соединение **6**, у которого аминогруппа расположена при четветричном атоме углерода, ка-

тализирует альдольное сочетание с минимальным значением энантиомерного избытка (4,5%). При использовании соединения **12** образуется рацемат. Следует отметить, что в присутствии аминоспирта **11** образуется (*R*)–изомер, но с невысокими значениями энантиомерных избытков (38,5 и 49,5%).

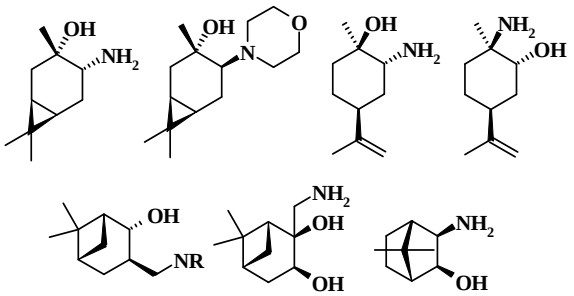
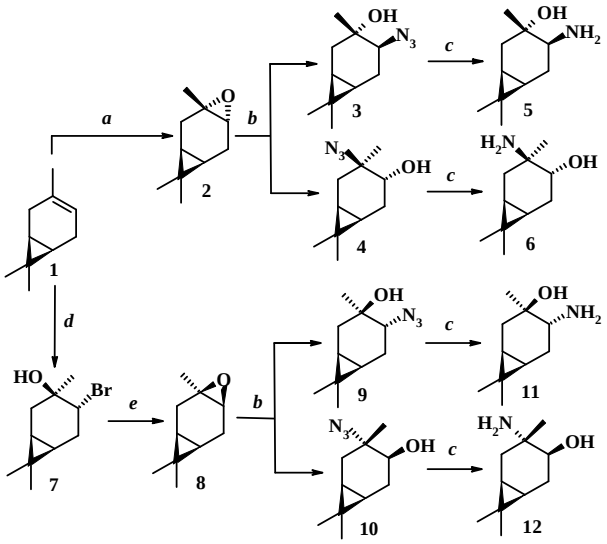


Рис. 1. Монотерпеновые аминоспирты и аминодиолы.



A - m-CPBA, $CHCl_3$, O°C; *b* - NaN_3, NH_4Cl, MeOH, 65°C; *c* - $LiAlH_4$, Et_2O, –5°C; *d* - NBS, $CaCO_3$, диоксан, комн. темп. *e*. *t*-BuOK, *t*-BuOH, комн. темп.

Схема 1. Синтез аминоспиртов на основе 3–карена **1**.

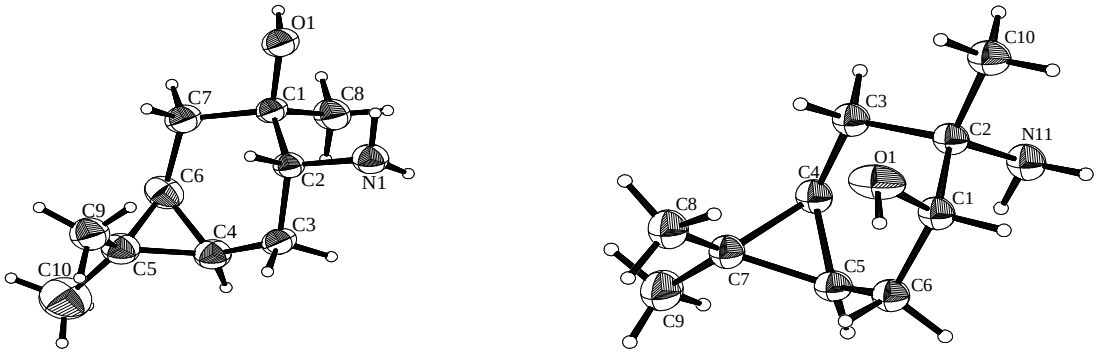


Рис. 2. Общий вид молекул **11** и **12**, по данным РСА.

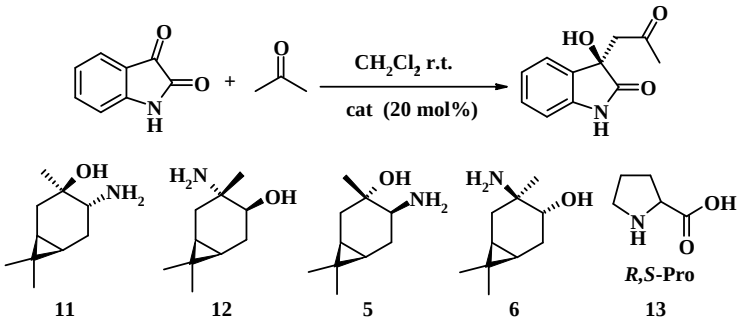


Схема 2. Кросс-альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая аминоспиртами **5, 6, 11** и **12**.

Таблица 1

Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая аминоспиртами **5, 6, 11** и **12**

№	Катализатор	Время реакции, ч	Выход, %	Энантиомерный избыток, %	Конфигурация
1	13	67	26	рацемат	-
2	11	21	77	38,5	*R*
3	11	96	95	49,5	*R*
4	12	120	74	рацемат	-
5	5	24	95	84	*S*
6	6	100	60	4,5	*S*

Таким образом, был осуществлен синтез аминоспиртов на основе *транс*- и *цис*-3,4-эпоксикарана и показано их применение в качестве органокатализаторов в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном, которая наиболее эффективно промотируется аминоспиртом со стерически незатрудненной NH_2-группой (соединение **5**).

Литература

1. Bergmeier S.C. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2561.
2. Huff J.R. // J. Med. Chem. 1991. V. 34. P. 2305.
3. George S., Narina S.V., Sudalai A. // Tetrahedron. 2006. V. 39. P. 10202.
4. Szakonyi Z., Gonda T., Ötvös S.B., Fülöp F. // Tetrahedron: Asymmetry. 2014. V. 25. P. 1138.
5. Szakonyi Z., Csillag K., Fülöp F. // Tetrahedron: Asymmetry. 2011. V. 22. P. 1021.
6. Szakonyi Z., Hetényi A., Fülöp F. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 1034.
7. Joshi S.N., Malhotra S.V. // Tetrahedron: Asymmetry. 2003. V. 14. P. 1763.
8. Panev S., Lindenb A., Dimitrov V. // Tetrahedron: Asymmetry. 2001. V. 12. P. 1313.
9. Steiner D., Sethofer S.G., Goralski C.T., Singaram B. // Tetrahedron: Asymmetry. 2002. V. 13. P. 1477.
10. Paquette L.A., Ross R.J., Shi Y.J. // J. Org . Chem. 1990. V. 55. P. 1589.
11. Cocker W., Grayson D.H. // Tetrahedron Lett. 1969. V. 51. P. 4451.
12. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 6094.
13. Cimarelli C., Fratoni D., Palmieri G. // Tetrahedron: Asymmetry. 2011. V. 22. P. 603.
14. Fringuelli F., Pizzo F., Vaccaro L. // Synthesis. 2000. V. 5. P. 646.
15. List B. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 5573.
16. Northrup A.B., MacMillan D.W.C. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6798.
17. List B., Pojarliev P., Castello C. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 573.
18. Tang Z., Yang Z.-H., Chen X.-H., Cun L.-F., Mi A.-Q., Jiang Y.-Z., Gong L.-Z. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9285.
19. Maya V., Raj M., Sinqh V.K. // Org. Lett. 2007. V. 9. P. 2593.
20. Malkov A., Kabeshov M., Bella M., Kysilka O., Malyshev D., Pluháčková K., Kočovský P. // Org. Lett. 2007. V. 9. P. 5473.

Конференции

В 2016 г. Институт химии провел две научные конференции:
VI Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов» и IX Всероссийскую конференцию «Керамика и композиционные материалы».

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

24–26 мая 2016 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН состоялась VI Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов». Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН, Российским фондом фундаментальных исследований и Российским химическим обществом им. Д.И. Менделеева.

Очень важным и ничем незаменимым условием успешной работы Института является возможность личного общения сотрудников с коллегами и единомышленниками по научным вопросам, представляющим взаимный интерес. Конференция призвана активизировать научно-исследовательскую деятельность молодых ученых и способствовать расширению связей между научными направлениями.

VI Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов по четырем научным направлениям:

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.

Список авторов докладов включал 200 чел. из России, Украины, республики Беларусь и Казахстана.

С приветственным словом выступили директор Института химии Коми НЦ УрО РАН, председатель организационного комитета конференции, чл.-корр. РАН Кучин А.В., Председатель Совета молодых ученых Коми НЦ УрО РАН, к.х.н. Кривошапкин П.В.

В рамках конференции были проведены: школа для молодых ученых, где выступили с лекциями старшие коллеги-ученые, в том числе приглашенные ученые из ведущих исследовательских институтов России, круглый стол «Внедрение инновационных разработок в высокотехнологические отрасли промышленности», посвященный вопросам внедрения наукоемких инновационных разработок в промышленность. Выступили представители ведущих исследовательских институтов, представитель Министерства промышленности и Фонда содействия инновациям.

Основные направления работы секций «Строение и свойства новых керамических и композиционных материалов», «Физико-химические основы технологии наноразмерных и наноструктурированных материалов» были посвящены новейшим достижениям в области создания наноразмерных частиц, керамического и композиционного материаловедения.

Устные и стендовые доклады направлений «Структура, свойства и химическая модификация природных соединений» и «Технология и биотехнология растительных веществ, в том числе и для биомедицинского применения» были посвящены изучению низко- и высокомолекулярных компонентов растительного сырья, синтезу аналогов и производных природных соединений, изучению физиологической активности этих соединений.

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 ежегод-

ный конкурс научных работ молодых ученых. Для определения победителей была сформирована комиссия. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и ВУЗов из Сыктывкара, Якутска, Караганды, Екатеринбурга, Москвы, Петрозаводска, Казани, Ухты, Иркутска, Санкт-Петербурга, Челябинска, Харькова, Новосибирска, Томска, Перми, Апатитов, Алматы, Бийска, Барнаула, Минска, Воронежа, Уфы.

В рамках конференции для участников были организованы экскурсии по Институту химии, в ходе которой участники конференции ознакомились с приборной базой и основными достижениями, и в геологический музей Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Решение конференции

Конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» является традиционной, направлена на увеличение интеграционного взаимодействия среди молодых ученых, укрепление связей. С каждым годом уровень проведения конференции растет. Принято решение провести VII Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов» в г. Сыктывкаре в мае 2017 г.

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

IX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ»

23–26 мая 2016 г., в г. Сыктывкар прошла IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы», организованная Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Российским химическим обществом им. Д.И. Менделеева. Общее число участников конференции составило 420 чел., очное участие приняло 75 чел.

С 1989 г. Институт химии Коми НЦ УрО РАН регулярно выступает организатором всероссийских научных конференций по проблемам керамического и композиционного материаловедения. Проведение тематических научных конференций призвано активизировать научно-исследовательскую деятельность, в том числе молодых ученых, способствовать расширению связей между различными научными направлениями.

Основные направления работы IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» были посвящены достижениям в области химии и технологии новых керамических и композиционных материалов. Программа конференции включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов по следующим научным направлениям:

Секция 1: «Композиционные и наноматериалы», подразделялась на два актуальных направления:

- ✓ Ультрадисперсные системы и новые материалы;
- ✓ Композиционные материалы на основе полимерных матриц.

Секция 2: «Керамические материалы». На данной секции были рассмотрены вопросы, касающиеся новых научных достижений и существующих проблем в областях:

- ✓ Функциональные и конструкционные оксидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья;
- ✓ Конструкционные карбидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья.

Научное направление конференции «Ультрадисперсные системы и новые материалы» было посвящено новейшим достижениям в области создания наноразмерных частиц и материалов на их основе. В рамках направления «Композиционные материалы на основе полимерных матриц» обсуждались вопросы, касающиеся взаимодействия и распределения армирующих объектов в полимерной матрице.

Большая дискуссия была проведена в направлениях «Функциональные и конструкционные оксидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья» и «Конструкционные карбидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья», где участники конференции отметили большой прогресс фундаментальных исследований в данных направлениях.

В рамках конференции прошла школа молодых ученых «Наноструктурированные керамические и композиционные материалы», на которой выступили с лекциями ведущие ученые.

С устными и стендовыми докладами выступали 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 конкурс научных работ молодых ученых. Для определения победителей сформирована комиссия. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.

В рамках конференции для участников были организованы экскурсии в исторический и геологический музеи, на ОАО «Сыктывкарский ликероводочный завод», в ходе которой предоставлена информация о технологиях изготовления алкогольной продукции, подготовки сырья, контроля качества продукции.

В завершении конференции организован и проведен круглый стол по вопросам продвижения научных разработок в практические сферы деятельности. На это мероприятие были приглашены представители профильных министерств Республики Коми. Отмечена важность ведения комплексной работы по внедрению результатов научной работы в промышленность и производство.

Юбилейную X Всероссийскую конференцию «Керамика и композиционные материалы» решено провести в 2019 г. в г. Сыктывкаре.

Участники конференции «Керамика и композиционные материалы», выступающие с докладами.

Спортивно-оздоровительный выезд участников конференции на природу.

Юбиляры

Королёва Алла Альбертовна

15 мая 2016 г. отметила юбилей научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, кандидат химических наук **Алла Альбертовна Королёва.**

Алла Альбертовна родилась в г. Севастополь, научную деятельность начала в 1990 г., когда после окончания Ленинградской лесотехнической академии им. Кирова по специальности химическая технология древесины с присвоением квалификации инженера химика-технолога гидролизного и лесотехнического производства, пришла работать химиком 1 категории в отдел химии Коми научного центра УрО РАН.

В 1995 г. переведена на должность младшего научного сотрудника лаборатории химии и технологии минерального сырья и нефти Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 2001 г. закончила очную аспирантуру Коми НЦ по специальности 02.00.03 – органическая химия В 2007 г. переведена на должность научного сотрудника лаборатории лесохимии, в том же году защитила кандидатскую диссертацию по теме «Химические трансформации бетулапренолов и полипренолов хвойных как основа синтеза соединений с прогнозируемой физиологической активностью». В 2008 г. – ей присвоена ученая степень кандидата химических наук.

Алла Альбертовна выполняла разработки, связанные с выделением нейтральных компонентов древесной зелени, в частности, полипренолов и каротиноидов. Большая часть работ посвящена изучению 1,4-восстановлению α,β-непредельных карбонильных соединений.

Алла Альбертовна – инициативный сотрудник, владеющий как традиционными методами, так и новыми направлениями и способами извлечения и анализа биологически активных веществ. Область ее деятельности − химия природных соединений, разработка методов выделения и модификации низкомолекулярных соединений растительного сырья. В проведении научных исследований Королёву А.А. отличает творческое выполнение экспериментальных работ, высокая квалификация, умение работать с научно-поисковыми системами и литературой, знание английского языка.

Алла Альбертовна – активный соисполнитель проектов, выполняемых при поддержке РФФИ, фундаментальных исследований УрО РАН, по программам ОХНМ РАН, федеральных целевых программ.

Работа Королёвой А.А.отмечена грамотами Института химии Коми НЦ УрО РАН, грамотами Коми научного центра и Уральского отделения РАН, стипендией Главы Республики Коми. Она имеет более 60 научных трудов, автор шести патентов РФ.

Доброжелательная и отзывчивая Алла Альбертовна заслуженно пользуется уважением и любовью коллектива. Ее энергия, стремление к новым открытиям являются прекрасным примером для подражания.

От имени всех сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН желаем Алле Альбертовне, воплощения творческих замыслов, доброго здоровья, душевного равновесия и теплоты в кругу близких и коллег.

Ипатова Елена Устиновна

25 августа 2016 г. отметила юбилей научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования **Елена Устиновна Ипатова.**

Елена Устиновна окончила Сыктывкарский государственный университет по специальности химия. После его окончания поступила на работу в Отдел химии Коми филиала Академии наук СССР старшим лаборантом, затем переведена в лабораторию химии и технологии минерального сырья и нефти в группу спектральных исследований младшим научным сотрудником, с 1999 г. – научный сотрудник данной лаборатории. С 2003 по 2009 г. – работала исполняющей обязанности заведующего, затем заведующей аналитической лабораторией (с 2005 г. – лаборатория физико-химических методов исследования). В работе проявила себя незаурядным и энергичным организатором, обладающим отличной теоретической подготовкой и большим практическим опытом. Под ее руководством проведены пуско-наладочные работы ИК-Фурье спектрометра, ЯМР-спектрометра, элементного анализатора. Проведены работы по укреплению материально-технической базы лаборатории, привлечена к работе молодежь, установлено и запущено современное аналитическое оборудование. Елена Устиновна участвует в различных семинарах по современным приборам, освоила работу на четырех поколениях спектрометров, зарекомендовала себя квалифицированным специалистом по спектроскопии, является соисполнителем различных грантов и проектов, выполняемых Институтом.

Областью научных интересов Елены Устиновны являются оптическая спектроскопия органических и неорганических соединений, в частности, ИК-спектроскопия структурно- и химически модифицированных биополимеров. Ипатова Е.У. имеет широкий кругозор как в области химии древесины, так и в области спектроскопических методов исследования, охотно делится своим опытом с молодежью, оказывает помощь аспирантам и студентам, работающим в Институте.

Проводит практические занятия со студентами Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института, ознакомительные экскурсии по спектральным методам исследования для школьников, студентов, представителей различных учреждений и администрации г. Сыктывкара.

Елена Устиновна – аккуратный, исполнительный, вдумчивый, инициативный сотрудник, проявляет заботу о состоянии приборной базы, сохранности и своевременному ремонту приборов. Хорошо владеет необходимыми в работе руководящими материалами, стандартами, техническими нормативами, современными методами исследования и проведения экспериментальных работ. Автор около 60 опубликованных работ и четырех патентов РФ.

Заслуги Елены Устиновны отмечены Почетной грамотой и благодарностью Института химии Коми НЦ УрО РАН, Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН, Почетной грамотой РАН и совета Профсоюзов работников РАН.

Логинова Ирина Валериановна

30 октября 2016 г. отметила юбилей старший научный сотрудник лаборатории химии окислительных процессов, кандидат химических наук **Ирина Валериановна Логинова.**

После окончания средней школы №28 г. Сыктывкара, Ирина Валериановна поступила на химико-технологический факультет Сыктывкарского целлюлозно-бумажного техникума по специальности «Целлюлозно-бумажное производство», который закончила в 1987 г. с присвоением квалификации техника-технолога. До 1989 г. Ирина Валериановна работала на Сыктывкарском лесопромышленном комплексе лаборантом гидролизного производства. В 1991 г. поступила на химико-технологический факультет Сыктывкарского лесного института, который успешно закончила в 1997 г. с присвоением квалификации инженера-технолога. С января 1992 по июнь 1993 г. работала на Сыктывкарском лесопромышленном комплексе лаборантом. В 1994 г. – поступила на работу в Институт химии Коми НЦ УрО РАН на должность химика 1 категории лаборатории химии и технологии минерального сырья. Окончила аспирантуру Коми научного центра, в 2005 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности органическая химия.

Логинова И.В. – высококвалифицированный специалист в области органической химии. К областям ее научных интересов можно отнести органический синтез на основе сераорганических соединений, изучение процесса окисления сернистых соединений диоксидом хлора, исследования по окислению сульфидов. Она – автор разработки селективных способов окисления сульфидов в сульфоксиды диоксидом хлора.

Ирина Валериановна активно участвует в региональных, всероссийских, международных научных конференциях, является ответственным исполнителем по программам фундаментальных исследований РАН и научным грантам РФФИ.

Ирина Валериановна успешно сочетает научно-исследовательскую работу в Институте химии с преподавательской деятельностью: работала в должности старшего преподавателя Сыктывкарского филиала Вятской сельскохозяйственной академии, является доцентом кафедры «Целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии» Сыктывкарского лесного института, читает курсы лекций, проводит практические занятия со студентами, руководит дипломными работами.

Логинова И.В. принимает активное участие в общественной жизни Института, является уполномоченным по охране труда в лаборатории химии окислительных процессов, выполняет обязанности специалиста по охране труда и специалиста по аспирантуре, является членом Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН. В течении семи лет возглавляла профсоюзный комитет Института химии. Имеет более 60 научных трудов, пять патентов РФ.

Заслуги Ирины Валериановны отмечены Почетными грамотами Коми НЦ УрО РАН, Уральского отделения РАН, Почетной грамотой РАН и совета Профсоюзов работников РАН, Грамотой Союза организаций профсоюза, Премией Правительства Республики Коми.

Кузнецов Сергей Петрович

3 октября 2016 г. отметил 50-летний юбилей ведущий электроник группы ядерно-магнитного резонанса лаборатории физико-химических методов исследования **Сергей Петрович Кузнецов.**

Сергей Петрович закончил физико-математический факультет Сыктывкарского государственного университета по специальности «физика», получил квалификацию физика - преподавателя, устроился на работу в отдел химии Коми НЦ УрО РАН инженером по эксплуатации и ремонту оборудования и приборов, выполнял обязанности оператора ЯМР-спектрометров, специалиста по обслуживанию компьютерной техники и программирования. В 2001 г. окончил аспирантуру Коми НЦ УрО РАН по специальности «Технология и оборудование химической переработки древесины».

Сергей Петрович хорошо владеет языками программирования, им написаны программы для обработки ИК-спектра для обсчета цифровых фотографий с ультрацентрифуги Delphi, владеет одномерными и двумерными методиками регистрации спектров, самостоятельно освоил методы работы на спектрометрах, методику низкотемпературных экспериментов с подключением соответствующей приставки, и высокотемпературную съемку с нагреванием образца. Сергей Петрович, при необходимости, проводит настройку и тестирование приборов, снимает тестовые спектры, проводит техническое обслуживание ЯМР-спектрометра. Принимает участие в научных экспедициях, проводимых Институтом химии Коми НЦ УрО РАН.

В 2006 г. Кузнецов С.П. награжден благодарностью Президиума Коми НЦ УрО РАН «за значительный вклад в развитие фундаментальных и прикладных исследований». В 2016 г. – Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН.

Потери

Ларионов Валерий Иванович

24 июля 2016 г. безвременно ушел из жизни ведущий инженер по охране труда и технике безопасности **Валерий Иванович Ларионов.**

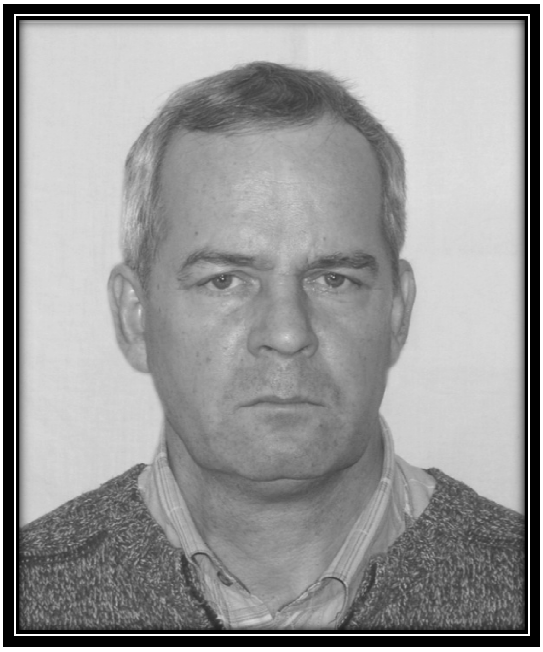
Валерий Иванович родился в г. Сыктывкар, после окончания средней школы № 14 поступил в Киевское высшее военное училище связи на специальность «Электропроводная связь», которое успешно закончил в 1973 г. с присвоением квалификации военного инженера электросвязи. Служил в отделе войск правительственной связи в должностях инженера, старшего инженера, начальника отделения, заместителя начальника центра правительственной связи в Республике Коми.

В Институте химии Валерий Иванович работал с 2002 г. в должности ведущего инженера по охране труда. Он занимался охраной труда и техники безопасности сотрудников, проводил работу по улучшению условий труда, обучение и проверку знаний по вопросам охраны труда, подготовку членов комиссии и уполномоченных по охране труда на специализированных курсах. Осуществлял постоянный контроль обеспечения работников Института средствами индивидуальной защиты и их хранения, принимал участие в работе экспертной комиссии по определению льгот и компенсаций сотрудникам.

По итогам смотра-конкурса по охране труда в номинации «За лучшую организацию работ по охране труда среди организаций города непроизводственной сферы» в 2008 и 2010 гг. Институт химии был награжден дипломами за II место, а в 2016 г. получен диплом за I место «Лучшая организация Республики Коми в области условий охраны труда среди организаций непроизводственной сферы с численностью работающих до 150 человек включительно», что, несомненно, является заслугой Валерия Ивановича.

Коллектив Института химии глубоко скорбит по поводу утраты добросовестного, незаменимого сотрудника, замечательного и очень светлого человека.

Романтеев Вадим Николаевич



31 августа 2016 г. ушел из жизни заместитель директора по общим вопросам Института химии Коми НЦ УрО РАН **Романтеев Вадим Николаевич.**

В Институте химии Вадим Николаевич работал с 1991 г. В 1996 г. был назначен на должность заместителя директора по общим вопросам. Сотрудники Института знали его как высококвалифицированного, добросовестного, ответственного работника. Вадим Николаевич занимался укреплением материально-технической базы Института, обеспечивал контроль за противопожарным состоянием здания Института, был руководителем комиссии Института химии по проведению годовых инвентаризаций и определению непригодности оборудования, хозяйственного инвентаря и других материально-имущественных ценностей к дальнейшему использованию. Выполнял обязанности главного энергетика и механика.

При его участии был проведен капитальный ремонт системы отопления с заменой всех отопительных приборов Института.

За ответственную работу и добросовестное выполнение своих обязанностей Вадим Николаевич был отмечен грамотами РАН, УрО РАН и Коми НЦ УрО РАН. В 2013 г. ему было присвоено звание «Ветеран Коми научного центра УрО РАН».

Светлая память о Вадиме Николаевиче навсегда останется в наших сердцах.

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

Временно исполняющая обязанности директора Института химии Коми НЦ УрО РАН, заведующая лабораторией химии окислительных процессов
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
доктор химических наук
(8212) 24-02-00; 24-10-45
rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией керамического материаловедения
Юрий Иванович РЯБКОВ
доктор химических наук
(8212) 21-99-21
ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

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

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 физико-химических методов исследования
Раис Асхатович САДЫКОВ
доктор химических наук
(8212) 21-90-95 (доб. 51)
sadykov-ra@chemi.komisc.ru

Ученый секретарь
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук
(8212) 21-99-47
klochkova-iv@chemi.komisc.ru

Главный инженер по патентной и изобретательской работе
Любовь Бореевна ПЕЧЕРСКАЯ
(8212) 44-57-89
pecherskaya@list.ru

Ведущий специалист по кадрам
Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА
(8212) 24-33-04
kadry@chemi.komisc.ru

Ведущий юрисконсульт
Александр Владимирович КАПИТОНОВ
(8212) 21-99-47
sfif111@mail.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 – 2016

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Редактор О.А. Гросу
Оригинал-макет Н.В. Андреева
Дизайн обложки В.Э. Грасс

Лицензия № 0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.
Формат 60×84⅛. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 15,25.
Тираж 300 экз.
Заказ № 3331.

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

ISBN 978-5-89606-563-0

Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Коми республиканская типография»
167982, г. Сыктывкар, ул. Савина, 81.