

# **ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Основные результаты научных исследований  
2009–2011 гг.**

---

**Показано образование компактных структур полифункциональными сульфатированными производными целлюлозы стабилизированных кооперативными взаимодействиями и установлены термодинамические параметры кооперативного конформационного перехода.**

*Авторы:*

***Кучин А.В.***

***Торлопов М.А.***

***Демин В.А.***

Установлено, что в бессолевых водных растворах высоко замещенные сульфатированные производные целлюлозы не образуют устойчивых компактных структур, однако такие структуры образуются при добавлении солей, благодаря способности низкомолекулярных электролитов экранировать заряженные участки сульфатированных полимеров, подавляя тем самым эффекты взаимоотталкивания одноименно заряженных анионных групп. Установлено, что энергия Гиббса конформационного перехода сульфатов карбоксиметилцеллюлозы и сульфата-фосфата целлюлозы находится в пределах до 3 кДж/моль и повышается при увеличении концентрации фонового низкомолекулярного электролита в растворе.

Получены новые порошковые целлюлозные материалы в результате деструкции целлюлозы кислотами Льюиса, содержащие катионы металла, закрепленные в полимерной матрице за счет образования координационной связи с целлюлозой. Методом рентгенографии установлено, что такое воздействие на целлюлозу приводит к изменению ее структурных характеристик, выраженному в изменении размеров областей когерентного рассеяния, и к повышению реакционной способности полученных образцов.

*Авторы:*

***Кучин А.В.***

***Фролова С.В.***

***Демин В.А***

Рентгенографическими исследованиями уточнены кристаллографические характеристики образцов целлюлозы, полученных в результате ее деструкции кислотами Льюиса ( $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ ). Установлено, что значение степени кристалличности (Скр.) образцов целлюлозы, обработанных кислотами Льюиса, ниже в среднем на 20% , чем Скр.образцов, полученных в результате гидролитической обработки минеральными кислотами. Определены размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов порошковых целлюлоз в различных кристаллографических направлениях. Показано, что при модифицировании целлюлозы кислотами Льюиса наибольшие изменения кристаллитов происходят в направлении, совпадающем с осью микрофибрилл, что свидетельствует об увеличении угла связи между ангидроглюкозными остатками. Это может быть объяснено образованием координационной связи типа «кислота Льюиса - целлюлоза». Изменения структурных характеристик порошковых целлюлоз приводят к повышению их реакционной способности за счет увеличения аморфной составляющей и как следствие доступности для проникновения реагентов.

На основании исследования гидродинамических свойств природных лигнинов в системе полимер-растворитель установлены параметры равновесной гибкости линейных макроцепей лигнинов пшеницы, ржи, овса, ячменя и впервые показано, что исследуемые биополимеры относятся к классу гибкоцепных высокомолекулярных соединений.

Авторы:

**Кучин А.В.**

**Карманов А.П.**

**Кочева Л.С.**

Проведено исследование физико-химических свойств ряда природных лигнинов в системе лигнин-диметилформамид. В результате изучения макромолекулярных свойств лигнинных макромолекул в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики установлены значения коэффициентов поступательной диффузии, скоростной седиментации и характеристической вязкости для последовательных фракций лигнинов, выделенных из вторичной ксилемы растений семейства злаковые *Poaceae*.

Установлена взаимосвязь между молекулярными массами фракций и гидродинамическими параметрами, определены скейлинговые и фрактальные индексы, конформационные и конфигурационные параметры, а также проведен анализ топологических критериев, которые подтвердили гипотезу о линейной структуре макромолекул данного класса лигнинов. Ключевой характеристикой линейных полимеров является термодинамическая гибкость макромолекул. Ее характеризуют статистический сегмент Куна  $A$ , персистентная длина  $a$ , параметр заторможенности внутреннего вращения  $\delta$ . Определение этих параметров ( $A = 3-5$  нм,  $a = 1,5-2,5$ ,  $\delta < 3$ ) свидетельствует о том, что исследуемые биополимеры относятся к классу гибкоцепных высокомолекулярных соединений с макромолекулярными свойствами типичных синтетических линейных полимеров.

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

*Авторы:*

**Кучин А.В.**

**Рязанов М.А.\***

**Фролова С.В.**

**Кувшинова Л.А.**

*\*лаборатория*

*ультрадисперсных систем*

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

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

Авторы:

**Кучин А.В.,**

**Макарова Е.Н.**

Методами частичного кислотного и ферментативного гидролиза, ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе, с последующим анализом полученных фрагментов методом ЯМР спектроскопии, показано, что макромолекула пектиновых полисахаридов древесной зелени пихты состоит из линейной области, представленной 1,4- $\alpha$ -D-галактопиранозилуронаном. Разветвленная область представлена участками рамногалактуронана I. Боковые углеводные цепи разветвленной области образованы, главным образом, из остатков 1,4- $\beta$ -связанной галактопиранозы и 1,5- $\alpha$ -связанной арабинофуранозы, остатков терминальной L-арабинофуранозы и D-галактопиранозы.

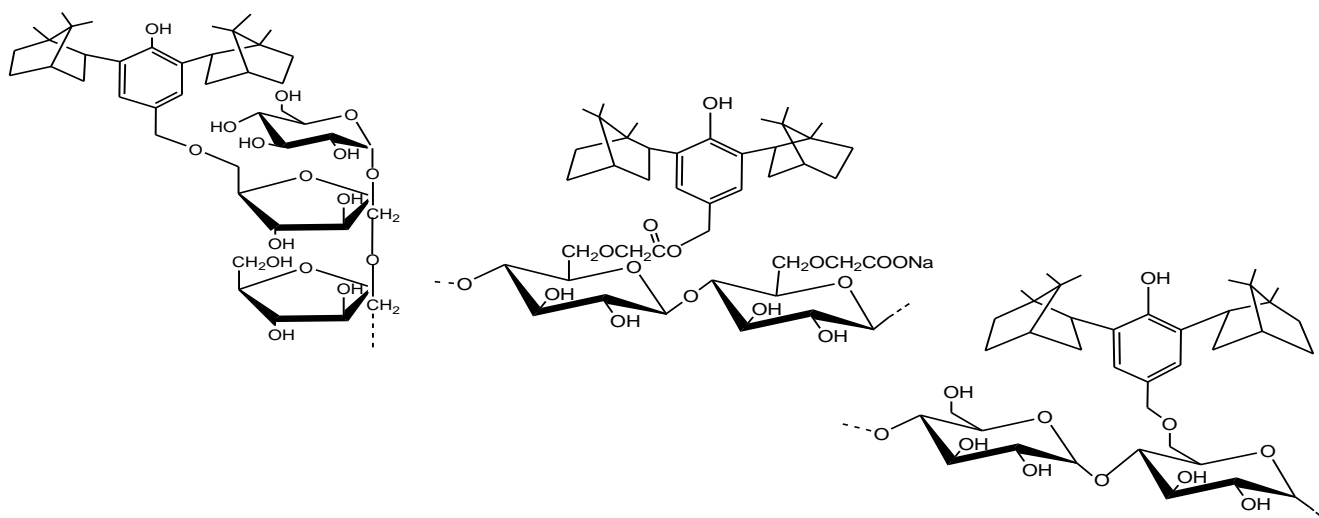
**Синтезированы новые соединения растительных полисахаридов (крахмала, карбоксиметилцеллюлозы, инулина), ковалентно связанные с фармакологически-активными терпенофенольными фрагментами.**

*Авторы:*

**Кучин А.В.**

**Торлопов М.А.**

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



Разработаны методы синтеза и получены новые структуры О-сульфатированных производных полисахаридов с доказанной биологической активностью, перспективные для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, транспорта лекарственных средств и антиоксидантной терапии.

*Авторы:  
Удортатина Е.В.  
Торлопов М.А.*

В результате региоселективной этерификации полисахаридов в гомогенной среде получены их О-сульфатированные производные. При взаимодействии тритилцеллюлозы с комплексом триоксид серы – пиридин синтезирована 6-О-третил 2,3-О-сульфат тритилцеллюлоза со степенью замещения (СЗ) 1.2-2.0, обладающая амфифильными свойствами. Получены 3, 6- О-сульфатированные производные хитозана (СЗ до 1.4) сульфатированием п-толуолсульфоокислой соли хитозана с аминсульфоновой кислотой. Впервые оксиэтилированием сульфатов целлюлозы синтезированы, ее производные, содержащие в структурном звене полиэтиленоксидные цепочки, получены сульфатированные производные пектинов древесной зелени пихты (СЗ до 1,3). Перспективность применения полученных веществ в качестве фармакоактивных соединений подтверждена амидолитическими и коагулометрическими тестами.