



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2007

Сыктывкар 2008

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2008. – 83 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2007 г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН является самостоятельным государственным научным учреждением: образован Постановлением Президиума РАН № 258 от 19.12.1995 г., Свидетельство о государственной аккредитации № 2560 от 11 апреля 2001 г. Основные направления научной деятельности Института химии Коми НЦ УрО РАН утверждены Постановлениями: Президиума РАН № 82 от 14.03.2006 г.; Президиума УрО РАН № 10-2 от 16.11.2006 г.

Научно-исследовательские работы в 2007 г. в Институте химии Коми научного центра УрО РАН велись в соответствии с «Основами политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу» и «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН» и были направлены на решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с изучением структуры, свойств химических соединений и материалов, получаемых из природных и синтетических компонентов, а также на разработку новых направлений химической переработки и рационального использования природных ресурсов региона.

Редакционная коллегия:

член-корр. РАН, доктор хим. наук А.В.Кучин – главный редактор
кандидат хим. наук И.В.Клочкова – ответственный секретарь
кандидат геол.-мин. наук В.Э.Грасс – научный редактор
кандидат хим. наук С.А.Рубцова – научный редактор
кандидат хим. наук Б.Н.Дудкин – научный редактор
кандидат хим. наук И.Ю.Чукичева – научный редактор
кандидат хим. наук Л.Л.Фролова – научный редактор
кандидат хим. наук Е.В.Удоратина – научный редактор
Е.В. Шахматова – технический редактор

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА	4
ИТОГИ ГОДА.....	7
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В 2007 ГОДУ	7
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2007 ГОДУ И ГОТОВЫЕ К ПРИМЕНЕНИЮ	10
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ	11
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	12
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ	16
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАН	16
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ, ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ	17
РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ДОГОВОРАМ ЗАКАЗОВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАКАЗЧИКОВ	20
ПУБЛИКАЦИИ.....	23
ИННОВАЦИИ	24
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	24
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	24
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	26
СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ.....	26
СВЕДЕНИЯ ОБ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ РАБОТАХ.....	29
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	30
СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ.....	30
ОКИСЛЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА.....	34
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР $\text{VO}(\text{ACAC})_2$ -КАТАЛИЗИРУЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФОКСИДОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА.....	36
НЕОЖИДАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИС-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНА)-МЕТАНА	42
МОДЕРНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ МОМ-3180.....	49
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ НА ОСНОВЕ 3-КАРЕНА И α -ПИНЕНА	52
СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ IN VITRO И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.	62
ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНАТА ЛАНТАНА НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ХРОМИТЕ ЛАНТАНА (300°C) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДСК.....	71
СОБЫТИЯ.....	75
ЮБИЛЯРЫ.....	78
ТЕЛЕФОННЫЙ СПРАВОЧНИК	82

Структура института

ДИРЕКЦИЯ

Директор

Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Заместитель директора по научным вопросам

Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук

Заместитель директора по общим вопросам

Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ

Ученый секретарь

Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук



НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Лаборатория лесохимии

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория сероорганических соединений

Заведующая: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии древесины

Заведующий: Валерий Анатольевич ДЁМИН

Лаборатория физикохимии лигнина

Заведующий: Анатолий Петрович КАРМАНОВ

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Заведующий: Борис Николаевич ДУДКИН

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследований

Заведующая: Елена Устиновна ИПАТОВА

Группа физики твердого тела

(в составе лаборатории керамического материаловедения)

Руководитель: Борис Алексеевич ГОЛДИН

Группа технологии и механики материалов

(в составе лаборатории керамического материаловедения)

Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Технологическая группа

(в составе лаборатории лесохимии)

Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

НАУЧНО-ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Бухгалтерия

Главный бухгалтер: Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

Отдел кадров

Начальник: Евгений Степанович ЮРКИН

Отдел информации

Начальник: Елена Валерьевна ШАХМАТОВА

Патентно-лицензионный отдел

Начальник: Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Группа материально-технического снабжения

Ведущий инженер: Ольга Николаевна ГРИБОВА

Служба охраны труда

Ведущий инженер: Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Канцелярия

Заведующая: Марина Владимировна ДРУГОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз

Председатель: Ирина Валериановна ЛОГИНОВА

Совет молодых ученых

Председатель: Петр Александрович СИТНИКОВ

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

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

Председатель совета
Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН

Борис Алексеевич ГОЛДИН
доктор геолого-минерал. наук

Юрий Семенович ОВОДОВ
академик РАН

Владислав Эвальдович ГРАСС
кандидат геолого-минерал. наук

Ирина Вадимовна ПИЙР
кандидат химических наук

Ученый секретарь совета
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук

Валерий Анатольевич ДЁМИН
доктор химических наук

Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук

Борис Николаевич ДУДКИН
кандидат химических наук

Юрий Иванович РЯБКОВ
кандидат химических наук

Павел Валентинович ИСТОМИН
кандидат химических наук

Петр Александрович СИТНИКОВ
кандидат химических наук

Анатолий Петрович КАРМАНОВ
доктор химических наук

Елена Васильевна УДОРАТИНА
кандидат химических наук

Ирина Валериановна ЛОГИНОВА
кандидат химических наук

Ирина Юрьевна ЧУКИЧЕВА
кандидат химических наук

СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И ВОЗРАСТНОЙ СТРУКТУРЕ НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ (бюджет)

на 01.12.2006 г.

ПОКАЗАТЕЛИ	Численность			В о з р а с т					
	Всего	Из них:		до 29	от 30 до 39	от 40 до 49	от 50 до 59	от 60 до 69	стар- ше 70
		муж.	жен.						
НАУЧНЫЕ РАБОТНИКИ, в том числе:	63	26	37	19	18	13	9	2	2
Академики	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Члены-корреспонденты РАН	1	1	-	-	-	-	1	-	-
Доктора наук	4	4	-	-	-	-	2	-	2
Кандидаты наук	25	11	14	2	7	9	5	2	-
Без ученой степени	33	10	23	17	11	4	1	-	-
в том числе по должностям:									
Директор организации	1	1	-	-	-	-	1	-	-
Зам. директора по н/в	1	-	1	-	-	1	-	-	-
Ученый секретарь	1	-	1	-	-	1	-	-	-
Советник РАН	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Руководитель структурного подразделения	4	3	1	-	-	-	3	1	-
Советник структурного подразделения	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Главный научный сотрудник	2	2	-	-	-	-	-	-	2
Ведущий научный сотрудник	2	-	2	-	-	-	1	1	-
Старший научный сотрудник	13	9	4	-	4	5	4	-	-
Научный сотрудник	10	1	9	2	5	3	-	-	-
Младший научный сотрудник	29	10	19	17	9	3	-	-	-
Прочие научные сотрудники	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Численность всех работников (бюджет), состоящих в списочном составе на 1 декабря 2007 г. – 87 чел.

Средний возраст: докторов наук – 66,5 лет, кандидатов наук – 42 года, научных работников без степени – 31 год.

Выбыло в 2007 г.: докторов наук – 0 чел., кандидатов наук – 0 чел., научных работников без степени – 7 чел.

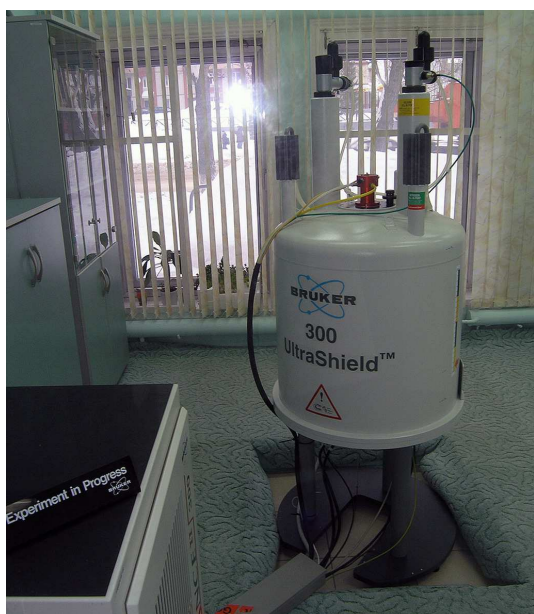
Принято на постоянную работу в 2007 г.: докторов наук – 0 чел., канд. наук – 0 чел., науч. работников без степ. – 2 чел.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

Научно-экспериментальная база института включает следующее оборудование:

Оборудование для химического синтеза:

- Вакуум-выпарная установка ВВУ-50;
- Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротатор»;
- Электропечь Linn High Therm HT-1800;
- Печь вакуумная СШВЗ-1.25/25-ИГ; печь вакуумная СШВЗ-1,3.1/16-ИЗ; печь SNOL;
- Ротационные испарители «Heidolph»;
- Ротационные испарители ИП-1, ИП-10;
- Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для получения веществ повышенной чистоты и проведения экстракционных процессов.



В целях более эффективного использования дорогостоящего и уникального оборудования в Институте создана лаборатория физико-химических методов исследования.

Аналитическое оборудование:

- Фурье ЯМР спектрометр модели «AVANCE 300» производства фирмы «Bruker BioSpin GmbH»;
- Газовый хроматограф GC-2010AF фирмы «Shimadzu»;
- Спектрофотометр UV-1700 «Shimadzu» УФ/видимого диапазона;
- Рентгеновский дифрактометр фирмы Sumadzu XRD -6000;
- ИК Фурье спектрометры «IR-PRESTIGE-21» фирмы Sumadzu и MIR 8000;
- Спектрометр «Specord M80», сканирующий фотоседиментограф Analysett - 20;
- Автоматический цифровой поляриметр P3002 RS;
- Дериватограф Q-1500 D;
- Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
- Ультрацентрифуга MOM-3180;
- Газовые хроматографы «Кристалл», «Кристалл 2000M»;
- Рентгеновский аппарат ДРОН -3М;
- ЯМР- спектрометр «Tesla BS 587 A»;
- Машина разрывная ИП5057-50;
- Испытательный пресс ИП-100;
- Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ "SURVEYOR" LC фирмы Textronica AG (Termo Finnigan), препаративная ВЭЖХ система Knauer с рефрактометрическим детектором, аналитические жидкостные хроматографы «Орланд модель 122», «Milichrom».

Итоги года

Основные результаты законченных фундаментальных и прикладных исследований, полученные в 2007 г.

В ОБЛАСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

1. Золь-гель способом получен керамический нанокomпозиционный материал нового поколения, предназначенный для работы в условиях сухого трения при высоких температурах.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Материал представляет собой корундовую матрицу, сформированную из субмикрочастиц оксида алюминия, наполненную микроразмерными частицами гексаалюмината лантана и усиленную алюмооксидным нановолокном.

Микроструктура композиционного материала, как по

казали результаты сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа, характеризуется равномерным распределением наполняющих и армирующих элементов в объеме матрицы. Кристаллиты корунда (матрица) имеют столбчато-призматическую форму с различным числом граней, упрочняющие матрицу микрочастицы гексаалюмината лантана – неизометрическую слоистую форму пластинчатого типа. В качестве усиливающих матрицу элементов выступают волокна оксида алюминия, имеющие поперечный размер до 100 нм, образование тяжей между частицами оксидов способствует заметному увеличению механической прочности и трибологических свойств материала (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Микрофотографии керамического композита, наполненного частицами гексаалюмината лантана и армированного нановолокном (микроскоп JSM – 6400, режим вторичных электронов).

2. Разработан ударопрочный керамический материал на основе твердых растворов $(Al, Cr, Fe, Ti)_2O_3$, в которых наблюдается селективное пропускание СВЧ-излучения. Наличие окон прозрачности позволяет рекомендовать материал для изготовления защитных экранов боевых радиолокаторов.

Лаборатория керамического материаловедения

Синтез твердых растворов $(Al, Cr, Ti, Fe)_2O_3$ осуществлялся по традиционной керамической технологии. В результате исследования взаимодействия данного материала с СВЧ излучением в диапазоне частот 8 – 26 ГГц обнаружены окна прозрачности шириной около 0,1 ГГц с коэффициентом пропускания не менее 0,9. Пока-

зано, что положение указанных полос на шкале частот можно менять, варьируя состав примесей и режимы термообработки.

Обнаруженный эффект связан с расщеплением магнитных энергетических уровней ядер примесных атомов, что приводит к резонансному поглощению электромагнитных волн (ЭМВ). При этом наблюдается практически полное поглощение ЭМВ и их последующее испускание в направлении падающей волны, что и объясняет высокую прозрачность керамического материала.

Исследованные материалы рекомендованы для защиты антенн СВЧ – радиолокаторов от динамических воздействий в тех случаях, когда работа последних осуществляется на фиксированной частоте.

В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

1. На основе наноструктурной порошковой целлюлозы, произведенной из волокон целлюлозы кислотнокаталитической деструкцией в водных и безводных (с кислотами Льюиса) средах, получены анионные водорастворимые производные целлюлозы. Производные проявляют свойства типичных полиэлектролитов, малотоксичны (4 класс), обладают высокой биологической активностью.

Лаборатория химии древесины

2. На основе разработанной трехфазной модели целлюлозы предложен новый подход для расчета степени кристалличности целлюлоз с высоким содержанием аморфной фазы. Для целлюлоз, выделенных из стеблей однолетних злаков, установлено, что в порядке увеличения степени кристалличности формируется ряд: целлюлоза овса–целлюлоза пшеницы–целлюлоза ржи.

Лаборатория физико-химии лигнина

Для получения численной информации из рентгенограмм недревесных целлюлоз применен подход, основанный на разработанной нами трехфазной модели целлюлозы, учитывающей наиболее распространенный вид деформации полимерных цепей нативной целлюло-

зы – изгиб. При расчете степени кристалличности (СКР) использовали разложение дифракционных пиков аппроксимирующими функциями (рис. 1.2). Было установлено, что оптимальную аппроксимацию дает функция Лоренца. При расчете СКР недревесных целлюлоз учтен вклад сигнала в районе $2\theta=24,2-24,4$ град, отсутствующий на рентгенограммах древесных и хлопковых целлюлоз. В порядке увеличения степени кристалличности формируется ряд целлюлоза овса–целлюлоза пшеницы–целлюлоза ржи. Этот вывод может служить теоретическим подтверждением того факта, что для промышленной переработки используются, главным образом, пшеничная и ржаная солома, т.к. волокнистые полуфабрикаты из этого вида сырья имеют более высокие показатели механической прочности.

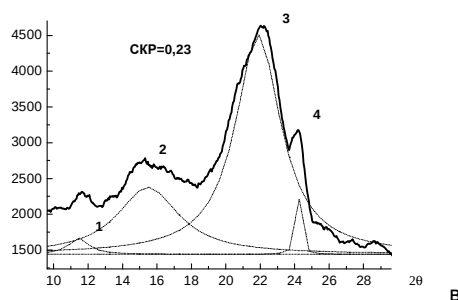
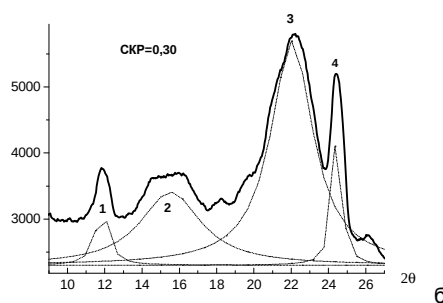
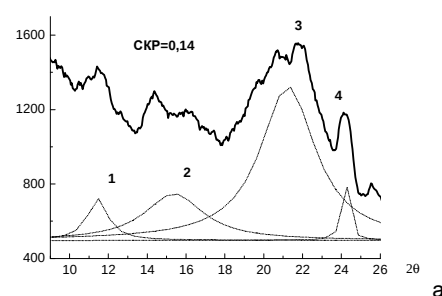
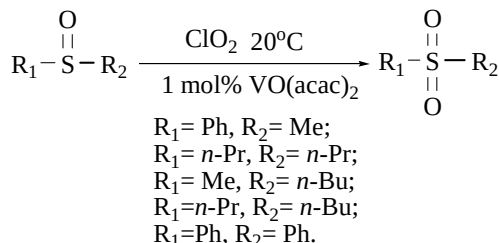


Рис.1.2. Рентгенограммы образцов целлюлоз, выделенных из соломы овса (а), ржи (б) и пшеницы (в), и их экстраполяция четырьмя функциями Лоренца.

В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Разработан VO(Asac)₂-катализируемый метод окисления сульфоксидов диоксидом хлора. Установлено хемоселективное окисление сульфоксидов в сульфоны.

Лаборатория сероорганических соединений

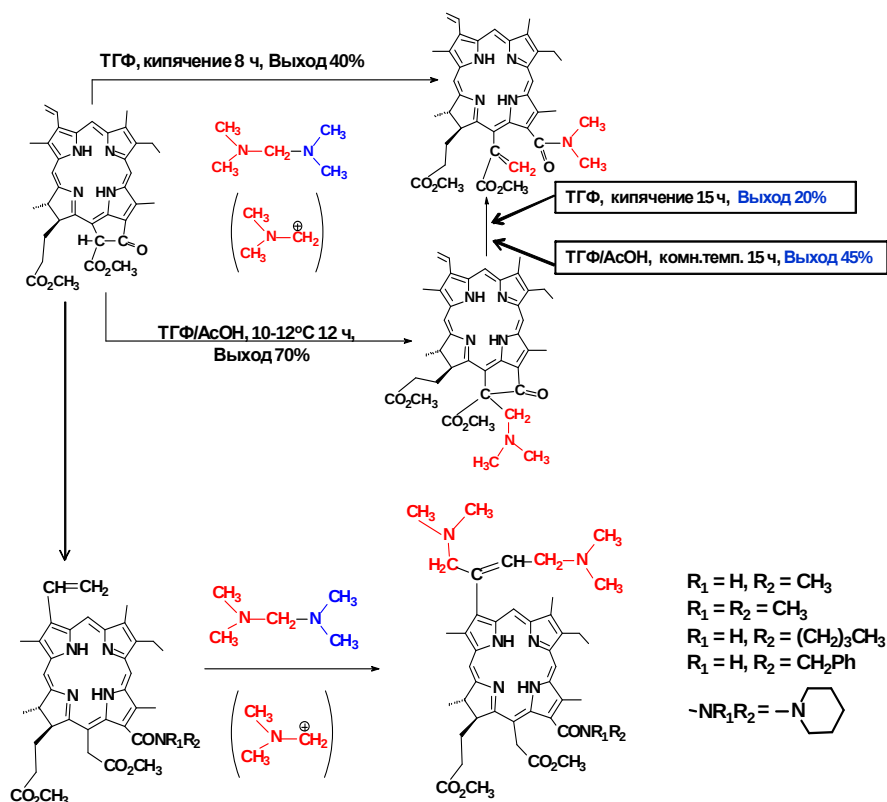


Предложен хемоселективный VO(Asac)₂-катализируемый метод окисления сульфоксидов диоксидом хлора. При комнатной температуре в CH₂Cl₂ и CH₃COOH сульфоксиды окисляются в сульфоны с выходом 80-100%. Методом ЭПР спектроскопии изучен механизм окисления. Установлено, что окислителем сульфоксидов в системе VO(асас)₂-ClO₂-сульфоксид является ванадий(V) диоксо-катион.

2. Разработан высокоэффективный и простой в исполнении метод аминометилирования экзоцикла метилфеофорбида **a** и винильной группы 13-амидных производных хлорина **e**₆ (внедрение двух диметиламинотильных заместителей). Показана большая реакционная способность экзоцикла метилфеофорбида **a** (в фенольной форме) по сравнению с винильной группой 13-амидных производных хлорина **e**₆. Предложены простые методы синтеза производных хлорина **e**₆ с фрагментом акриловой кислоты в положении 17, основанные на изомеризации продукта аминометилирования метилфеофорбида **a**.

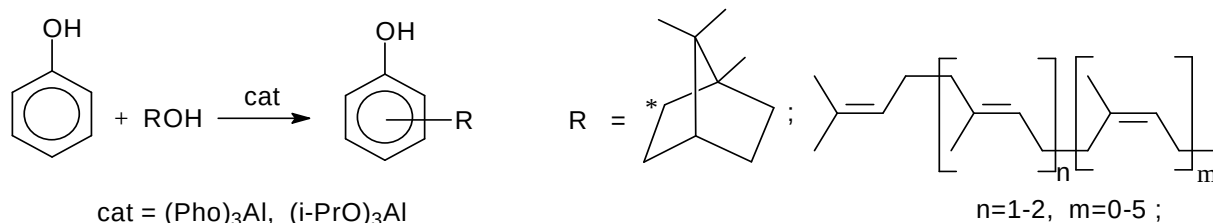
Лаборатория лесохимии

Синтезированные диметиламинопроизводные хлорофилла **a** были использованы для получения водорастворимых катионных хлоринов – перспективных в качестве противоопухолевых препаратов. Подобный подход может быть применен для получения катионных фотосенсибилизаторов на основе других винилпорфиринов.



3. Для синтеза высокоэффективных антиоксидантов на основе терпенофенолов и их функциональных производных разработаны способы алкилирования фенола бициклическими и алильными терпеновыми спиртами с использованием каталитических и реагентных количеств органоалюминиевых соединений.

Лаборатория лесохимии



Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (разработки), выполненные в 2007 г. и готовые к практическому применению

1. На основании исследования медицинских лигнинов – полифанов разработан метод оценки подлинности и идентификации лигнинов по данным ИК-спектроскопии и предложен комплексный показатель качества, который может быть использован для стандартизации энтеросорбентов

Лаборатория физико-химии лигнина

Были продолжены экспериментальные исследования по выбору информативных показателей качества лечебных лигнинов. Объектами исследования служили партия образцов (16 шт.) полифана ОАО «СТИ-МЕД-СОРБ» (г.Киров), а также несколько образцов энтеросорбентов других производителей (энтегнин ООО «БиоТон» и таблетированный полифепан ЗАО «Сайнтекс»), предварительно охарактеризованные по сорбционной способности в отношении метиленового синего. Количественно определены следующие качественные показатели препаратов лечебных лигнинов: содержание собственно лигнина (методом Комарова), содержание целлюлозы (целлюлозы Куршнера), количество минеральных веществ (золы), элементный состав, включая углерод, водород, азот, кислород. Кроме того, были определены кислые функциональные группы (карбоксильные и фенольные), на основе количественного анализа ИК-спектров вычислен ряд спектральных критериев. Проведена расшифровка ИК-спектров с точки зрения выполнимости спектральных критериев Кавамура-Хигуши, которая позволяет идентифицировать ботаническую принадлежность лигнинов. С целью выявления наиболее информативных показателей качества лигнинов, связанных с сорбционной способностью препаратов, был проведен математический анализ полученных экспериментальных данных. Показано, что ни один из единичных показате-

лей не может служить критерием для характеристики или прогноза сорбционной способности, из чего вытекает целесообразность введения комплексного показателя качества. В результате корреляционного анализа предложен комплексный показатель, адекватно отражающий сорбционные свойства лигнинов, для определения которого достаточно иметь результаты определения лигнина и целлюлозы, а также ИК-спектральный индекс D_{1720} . Взаимосвязь между сорбционной способностью препаратов и указанным комплексным показателем отражается уравнением $y = 8.35 + 4.69x$, где y – сорбционная способность препарата (мг/г МС), x – L/CD_{1720} . Показатель качества лигнинов L/CD_{1720} предполагается использовать в производственных условиях на предприятии ОАО «СТИ-МЕД-СОРБ» (г.Киров) при получении медицинских лигнинов – энтеросорбентов полифанов.

2. Применение нанодисперсных частиц и нановолокон оксида алюминия в качестве наполнителей эпоксиполимерной матрицы позволило значительно улучшить эксплуатационные параметры материала.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Достигнуто увеличение прочностных свойств (прочность на изгиб не менее, чем на 20-25 % (до 190-200 МПа), прочность на разрыв не менее, чем на 35% (95-105 МПа)), и теплостойкости (не менее, чем на 15-25% (до 145 °С)) для полимерной матрицы: ЭД-20 – изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Полученный результат связан с большой удельной поверхностью раздела фаз, физико-химическим и химическим взаимодействием между активными группами модифицирующего наполнителя и исходными компонентами полимерной матрицы.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

**ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
И ПРОФСОЮЗА РАБОТНИКОВ РАН**

награждены:

ПОПОВА Галина Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории сероорганических соединений

ЗАЙНУЛЛИН Геннадий Габдулович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории коллоидно-химического материаловедения

**ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ МУНИЦИПАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДСКОГО ОКРУГА
«СЫКТЫВКАР»**

награжден:

ДУДКИН Борис Николаевич, канд. хим. наук, заведующий лабораторией коллоидно-химического материаловедения

ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

награждена:

КОЧЕВА Людмила Сергеевна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии лигнина

СТИПЕНДИЕЙ ГЛАВЫ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

награждена:

ТИМУШЕВА Ирина Витальевна, младший научный сотрудник лаборатории лесохимии

**ПОЧЕТНОЕ ЗВАНИЕ
«ЗАСЛУЖЕННЫЙ РАБОТНИК РЕСПУБЛИКИ КОМИ»**

присвоено:

ДЕМИНУ Валерию Анатольевичу, доктору хим. наук, заведующему лабораторией химии древесины

Диссертации, ученые звания



Людмила Юрьевна НАЗАРОВА

9 ноября 2007 г. на заседании диссертационного совета Д 004.008.01 в Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН защитила диссертацию «Образование аносовита в условиях карботермического

восстановления лейкоксена» на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «Минералогия, кристаллография».

Научные руководитель:

доктор геолого-минерал. наук, профессор Голдин Б.А.

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минерал. наук Ракин В.И.,

кандидат геолого-минерал. наук Демин Ф.И.

Ведущее предприятие:

Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, г. Сыктывкар

Актуальность проблемы. Проблема создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья и продуктов его переработки имеет большое научное и практическое значение. В процессе метаморфических преобразований минеральные ассоциации осадочных пород испытывают заметные изменения в составе и структуре. Для целенаправленного поиска метаморфогенных месторождений, в рудах которых возникают новые минеральные ассоциации, и установления поисковых парагенезисов необходимо детальное изучение структурных параметров минералов и их корреляция со свойствами экспериментально полученных аналогов. Особое место в создании керамических и композиционных материалов конструкционного и функционального назначения занимают соединения титана. Ярегское нефтетитановое месторождение (Республика Коми) относится к уникальным месторождениям по запасам руд и отличается тем обстоятельством, что основной носитель титана в рудах представлен лейкоксом – продуктом изменения титановых минералов. В процессе экспериментального термического преобразования лейкоксена возникают дополнительные фазы. Особый интерес представляет высокотемпературная модификация оксида титана Ti_3O_5 , стабилизированная примесями и устойчивая при нормальных условиях, – аносовитовая фаза, которая имеет структуру типа псевдобрукита и относится к изоморфной группе, описываемой химической формулой A_2BO_5 . Характерной чертой представителей данной группы являются сильная искаженность кристаллической решетки, высокая анизотропия физических свойств и относительная малоустойчивость при низких

температурах. Оксидные примеси, присутствующие в лейкоксене, способны активировать твердофазный синтез и приводят к стабилизации ненасыщенных соединений титана. Поэтому исследование структурных особенностей аносовита, полученного при карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата, и роли природных примесей как стабилизирующих факторов, является актуальным и имеет как научное, так и практическое значение.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключается в исследовании формирования гомологического ряда $(Ti, Al, Fe, Mg)Ti_2O_5$ в процессе карботермического восстановления природного лейкоксена и изучении особенностей кристаллической структуры аносовитовой фазы.

В ходе исследований решались следующие задачи:

1. Установление условий образования твердого раствора $(Ti, Me)_3O_5$ оксида титана и входящих в состав лейкоксенового концентрата примесей (аносовитовая фаза) при карботермическом восстановлении концентрата в вакууме; синтез монофазного образца пентаоксида титана и исследование его кристаллической структуры.

2. Изучение влияния примесей оксидов алюминия и магния на структуру и термическую устойчивость аносовитовой фазы на примере модельных систем $Al_2O_3-Ti_2O_3$, TiO_2 и $MgO-TiO-TiO_2$.

3. Определение кристаллохимических закономерностей формирования титаносодержащих фаз со структурой типа псевдобрукита в изоморфной группе A_2BO_5 на основе анализа полученных экспериментальных данных.

Научная новизна. Установлен и исследован процесс образования аносовита при карботермическом восстановлении лейкоксена. Обоснована возможность формирования аносовита и соответственного гомологического ряда в пределах лейкоксенсодержащего песчаника в условиях метаморфизма. Получены рентгенометрические характеристики представителей изоморфной группы A_2BO_5 , что позволяет идентифицировать данные соединения в многофазных системах.

Практическая ценность работы. В результате метаморфического процесса в условиях восстановления лейкоксен-нефтесодержащих песчаников возможно образование сложных оксидов титана, а именно пентаоксида титана Ti_3O_5 , на основе которого могут быть получены новые конструкционные керамические материалы специального назначения, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Александр Вениаминович НАДУТКИН**

26 июня 2007 г. на заседании диссертационного совета Д 212.188.02 при Пермском государственном техническом университете защитил диссертацию «Изучение процессов синтеза Ti_3SiC_2 и формирование конструкционной керамики на его основе» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, с.н.с. Рябков Ю.И.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

кандидат технических наук Ярмонов А.Н.

Ведущая организация:

Сыктывкарский государственный университет,
г. Сыктывкар

Актуальность темы. Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 относится к классу тугоплавких бескислородных соединений со слоистой структурой. Интерес к Ti_3SiC_2 объясняется уникальным сочетанием в нем свойств металла и керамики: термической устойчивости, высокой прочности, микропластичности, высокой трещиностойкости, стойкости к термоудару, хорошей проводимости, химической стойкости к агрессивным средам и к окислению при высоких температурах, хорошей обрабатываемости и др.

Основная проблема при получении Ti_3SiC_2 заключается в присутствии примесных фаз (TiC , $TiSi_2$, Ti_5Si_3 , SiC и др.), которые оказывают большое влияние на эксплуатационные характеристики конечного керамического материала. Главными причинами неоднородности при синтезе Ti_3SiC_2 являются многостадийность процессов твердофазного взаимодействия, когда на промежуточных стадиях образуются термодинамически устойчивые соединения, например SiC и TiC , а также локальные нарушения стехиометрического состава, связанные, например, с частичным испарением кремния при высоких температурах.

С другой стороны, можно уверенно прогнозировать, что варьирование фазового и гранулометрического составов исходных компонентов позволит расширить диапазон эксплуатационных свойств и области применения материалов на основе Ti_3SiC_2 . При этом существует насущная необходимость получения порошков карбосили-

цида титана для разделения процессов синтеза и спекания материалов на его основе.

Цель работы. Разработка научных основ технологии и выработка практических рекомендаций для получения конструкционной керамики высокотемпературного назначения на основе Ti_3SiC_2 .

Достижение цели потребовало решения следующих задач:

1. Изучение закономерностей формирования фазы Ti_3SiC_2 в системах: $Ti - SiC - C$, $TiC - Si$, $TiC - Ti_5Si_3$ и определение условий получения порошков карбосилицида титана с минимальным содержанием примесных фаз.
2. Изучение процессов фазообразования, спекания и формирования плотной микроструктуры в ходе получения керамики на основе порошков Ti_3SiC_2 .
3. Исследование механической прочности, трещиностойкости, твердости, а также устойчивости к окислению керамики на основе Ti_3SiC_2 .

Научная новизна. Впервые проведены исследования псевдобинарных разрезов: $TiC - Si$, $TiC - Ti_5Si_3$ в условиях сверхвысоких давлений методом диффузионной пары. Установлено, что образование Ti_3SiC_2 в системе $TiC - Si$ происходит при участии промежуточной фазы $TiSi_2$. Впервые предложен способ регулирования доли примесных фаз в конечном продукте при получении порошков Ti_3SiC_2 путем варьирования состава и давления газобразных компонентов в реакционной зоне. Установлено, что спекающая добавка $TiSi_2$ снижает количество примеси TiC в керамических материалах на основе Ti_3SiC_2 . Для горячепрессованных образцов обнаружено неоднородное распределение атомов кремния в зернах Ti_3SiC_2 от края зерна к центру.

Практическая значимость работы. Разработана методика получения порошков Ti_3SiC_2 с количественным выходом целевого продукта >98 %. Предложены практические рекомендации и технология получения керамических материалов конструкционного назначения на основе порошков Ti_3SiC_2 . Полученный материал может быть использован для изготовления сложнопрофильных изделий высокотемпературного и электротехнического назначения, эксплуатируемых в жестких окислительных условиях при циклическом нагреве и охлаждении.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью получаемых результатов, а также их соответствием литературным аналогам.

**Павел Васильевич КРИВОШАПКИН**

26 декабря 2007 г. на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 при Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН защитил диссертацию «Синтез нанокомпозита и микроволокон гибридного состава в

системе «хлорид алюминия-гидроксид аммония-формалин» по золь-гель способу» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, ведущий сотрудник
Дудкин Б.Н.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Аблесимов Н.Е.

НП «Базальтовые технологии»;

доктор химических наук Шилова О.А.

ИХС РАН

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет

Актуальность работы. В науке о материалах возникло и интенсивно развивается новое направление, получившее общее название «нанотехнологии», призванное решать задачи получения материалов с наноразмерными структурными элементами и изучения их строения и свойств. В мировом сообществе научные и технологические исследования в области нанотехнологий признаны приоритетными. В настоящее время на развитие научных исследований и технологическое внедрение разработок в данной области уделяется самое пристальное внимание как со стороны государственных, так и коммерческих организаций.

Сохранение синтезированных исходных наночастиц, направленное формирование на их основе наноструктур или композитов с воспроизводимыми свойствами всегда вызывают трудности вследствие высокой поверхностной энергии наночастиц, приводящей к их повышенной реакционной способности и ярко выраженной тенденции к агрегации. Один из способов решения данной проблемы – помещение частиц в подходящую матрицу, способную стабилизировать индивидуальную частицу в исходном состоянии.

Основа нанотехнологий – это результаты фундаментальных исследований в области химии и физики дисперсных систем, в частности, коллоидной химии. Золь-гель способ, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем, является одним из способов получения наноразмерных частиц, как структурных элементов наноматериалов. Данный подход позволяет не только получать частицы в пределах от единиц до десятков нм, но и регулировать их размеры. Разработка способа формирования в общей реакционной среде органической матрицы и золя неорганического компонента позволяет синтезировать методом *in situ* органо-неорганические нанокомпозиты, обладающие однородностью состава и синергизмом поведения компонентов.

Разработанный нами способ синтеза гибридного нанокомпозита, во-первых, решает проблему консервации индивидуальных наночастиц оксида алюминия на длительное (более двух лет) время и, во-вторых, получения коллоидных систем с воспроизводимыми характеристиками. Кроме того, при определенных условиях в гелях, полученных с использованием синтезированного композита, за счет процесса самосборки наночастиц формируются наноструктуры, приводящие к самопроизвольному росту волокна органо-неорганического состава, обжигом которого получены наноразмерные волокна оксида алюминия.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН "Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикросталлической структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов" (номер гос. регистрации 01.2.001027292) и была поддержана: грантами УрО РАН для молодых ученых в 2003 и 2006 гг; грантом Программ фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН в 2004 - 2006 гг.

Цель исследования. Синтезировать гибридный нанокомпозит, высоконаполненный наночастицами оксида алюминия, способный к диспергированию в воде с образованием устойчивых к агрегации золь и гелей, и изучить состав, структуру и физико-химические свойства нанокомпозита и продуктов, получаемых на его основе.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- разработать метод и провести в аммиачно-формальдегидном растворе синтез композита состава «параформальдегид – наночастицы оксида алюминия» с высоким содержанием частиц оксида;
- изучить состав и структуру синтезированного нанокомпозита и, используя результаты комплекса физико-химических методов исследования, установить природу связи компонентов композита;
- исследовать причины и характер изменения свойств композита и дисперсных систем, полученных на его основе, в процессе хранения;
- рассмотреть последовательность физико-химических процессов, приводящих к самопроизвольному росту волокон гибридного состава, при хранении гелей.

Научная новизна работы. Впервые *in situ* методом синтезирован твердый, гибридный нанокомпозит состава «параформальдегид – наночастицы оксида алюминия» с массовой долей наночастиц оксида алюминия $\omega = 30\%$. Это позволяет, во-первых, сохранять наночастицы оксида без изменения их характеристик в течение длительного времени (более двух лет) и, во-вторых, внедрять наночастицы оксида в подходящее химическое и структурное окружение, сохраняя их первоначальные размеры. Впервые установлено, что микрорасплавление геля,

возникающее в процессе его дегидратации, приводит к самопроизвольному росту микроволокон гибридного, органо-неорганического состава.

Впервые получено дискретное (штапельное) алюмооксидное нановолокно, формирующееся самосборкой наночастиц оксида в одномерные наноструктуры, при самопроизвольном росте волокон гибридного состава.

Установлено, что взаимодействие полимерной матрицы и наночастиц в синтезированном нанокомпозите осуществляется посредством хемосорбции олигомерных форм органического компонента на поверхности наночастиц оксида, что приводит к формированию структурно-механического барьера, препятствующего процессу агрегации.

Практическая значимость. Гибридный нанокомпозит, содержащий до 30 % наночастиц оксида алюминия, представляет собой консервант наночастиц, позволяющий осуществлять длительное их хранение без изменения размера. Диспергирование композита в жидкой фазе

дает возможность получать золи оксида алюминия с воспроизводимыми свойствами как в исследовательских лабораториях, так и в условиях производства.

Синтезированный гибридный композит может быть использован в производстве материалов на основе карбамидоформальдегидной смолы в целях снижения эмиссии свободного (избыточного) формальдегида в окружающую среду.

Термообработка волокна гибридного состава на воздухе приводит к получению алюмооксидного нановолокна; в условиях вакуума – алюмооксидного нановолокна, покрытого пленкой аморфного углерода. Такие волокна могут быть успешно использованы для получения нанокомпозиционных материалов на основе полимеров с различными лиофильно-лиофобными свойствами, армирования керамических и металлических матриц.

Разработанный способ открывает возможность синтеза подобных гибридных композитов с наночастицами оксидов других металлов.

Проекты, программы, гранты

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

Комплексная программа Президиума Российской академии наук

"ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ НАУКИ – МЕДИЦИНЕ". Направление В.

Проект **«Создание онкопротекторных и противовирусных веществ на основе экстрактивных соединений и лигнинов растительного происхождения»**.

Проведено всестороннее изучение различных биологических свойств экстрагированных веществ из древесной зелени хвойных и синтетических веществ с помощью современных физиологических, клинико-лабораторных, биохимических, биофизических методов на разных уровнях биологической интеграции организма, а также определена перспективность исследованных веществ для дальнейшей разработки и практического использования.

В результате исследований острой токсичности производных *орто*-терпенофенола установлено, что вещества относятся к третьему и четвертому классу опасности в соответствии с ГОСТом 12.1007-76. Кроме того, проведены физиологические испытания синтезированных ранее терпенофенолов и их аминопроизводных по определению специфической активности.

1. Программа фундаментальных исследований ОХНМ №8 «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов».

Тема: **«Новая технология получения опытных и промышленных партий стимулятора роста растений и адсорбента».**

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

- Выполнена серия экспериментов по изучению процесса эмульсионной экстракции древесной зелени пихты с использованием нижнеприводной мешалки.
- Нарботан биопрепарат «Вэрва» и передан для биологических и производственных испытаний.
- Получены препараты из древесной зелени ели и березы и проведены биологические испытания.

2. Программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН №10 «Биомолекулярная и медицинская химия».

Тема: **«Моделирование и направленный синтез физиологически активных веществ на основе природных и полусинтетических биомолекул»**

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

Изучено взаимодействие метилфеофорбидов а, b и d с первичными и вторичными аминами; синтезирован ряд вторичных и третичных 13-амидов родина g₇. Исследовано взаимодействие метилфеофорбида (а) с бис-(N,N-диметиламино)метаном. Впервые синтезированы производные хлорина е₆ с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15 макроцикла.

Синтезированы полифункциональные кислород- и азотсодержащие производные терпеноидов.

**СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ
ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ,
ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**

1. Проект ПФИ ОХНМ-03 «Керамический композит с субмикро-кристаллической структурой, армированный алюмооксидным нановолокном».

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

Координатор: акад. Банных О.А.

Направление: *Высокопрочные армированные композиционные материалы, включая трансформационно - упрочнённые и армированные неорганическими волокнами.*

Научный руководитель: к.х.н., в. н.с. Дудкин Б.Н.

С использованием метода двухфазного золья получен новый керамический композиционный материал, состоящий из корундовой матрицы, сформированной из наночастиц оксида алюминия, наполненной субмикрочастицами гексаалюмината лантана, и дополнительно усиленной алюмооксидным нановолокном. Материал нового поколения предназначен для работы в экстремальных условиях эксплуатации – сухое трение при высоких температурах.

Изучение микроструктуры полученного керамического композиционного материала методами сканирующей электронной микроскопии с привлечением микрозондового анализа, показало, что наполняющие и армирующие элементы композита равномерно распределены по всему объёму матрицы. Кристаллиты корунда (матрица) имеют столбчато-призматическую форму с различным числом граней и размером 200 нм. Упрочняющими матрицу элементами являются неизометрические, слоистые, пластинчатого типа частицы гексаалюмината лантана, имеющие размеры до 300 нм. Нановолокна оксида алюминия в структуре композита образуют тяжи между частицами оксидов, что должно приводить к увеличению прочности материала на разрыв и изгиб.

2. Программа №6 ОХНМ РАН «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального, техногенного и возобновляемого сырья».

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

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

Изучен процесс переработки древесной зелени хвойных методом эмульсионной экстракции на нижнеприводной мешалке.

Методом эмульсионной экстракции выделены экстрактивные вещества древесной зелени ели и берёзы. Исследовано антимикробное, фиторегуляторное и стресс-протективное действие экстрактов из древесной зелени ели и берёзы. Определены эффективные концентрации экстрактов для проявления рострегулирующей активности.

По интеграционным программам с СО РАН и ДВО РАН

1. Целевая программа поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными Уральского и Сибирского отделений Российской академии наук «Разработка лекарственных и профилактических препаратов для медицины. Фундаментальные основы и реализация».

Проект «Природные и полусинтетические биологически активные вещества на основе низкомолекулярных компонентов растительного сырья»:

– осуществлена реакция ряда 13-амидных производных хлорина е₆ с бис-(N,N-диметиламино)метаном с целью получения 1,2-дивинильных производных хлоринов;

– исследованы комплексные гидриды металлов, модифицированные кислотами Льюиса, в качестве селективных восстановителей двойной связи α-звена полипrenoлов или полипrenaлей;

– изучено окисление ClO₂ вторичных терпеновых спиртов в соответствующие карбонильные соединения и кетолы.

2. Целевая программа поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными Уральского, Сибирского и Дальневосточного отделений Российской академии наук.

Проект «Синтез потенциально биологически активных веществ на основе компонентов возобновляемого растительного сырья» и «Синтез физиологически активных соединений, содержащих полифункциональные терпеноиды и хлориновые фрагменты»:

– предложен метод алкилирования фенолов терпеновыми аллильными алифатическими спиртами в присутствии органоалюминиевых соединений;

– получены функциональные производные терпенофенолов (альдегиды, спирты);

– изучено взаимодействие метилфеофорбида а с 13-N-(2-аминоэтил)-амидом-15,17-диметилловым эфиром хлорина е₆ с целью получения хлориновых димеров;

– проведены физиологические испытания синтезированных терпенофенолов на базе Тихоокеанского института биоорганической химии ДВО РАН.

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

Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».

1. **Тема:** *«Создание полусинтетических и использование природных физиологически активных биомолекул для разработки препаратов с противо-*

опухолевой, антиоксидантной и адаптогенной активности».

гос. контракт № 02.512.11.2025.

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

1. Систематически изучено размыкание экзоцикла метилфеофорбида а при действии аминов различного строения с точки зрения использования этой реакции для синтеза 13-амидов хлора е₆. Найденная нами реакция может быть использована при синтезе катионных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии в онкологии.

2. Совместно с Сыктывкарским государственным университетом проведены исследования по получению функциональных производных природных хлоринов (введение азот- и кислородсодержащих групп), металлохлоринов.

3. Синтезированы 1,3-оксо- и дитиоланы ментона и вербенона при конденсации терпеновых кетонов с 1,2-этандитиолом.

4. Предложен новый реагент – диоксид хлора для окисления терпеновых спиртов и диолов в соответствующие карбонильные соединения и кетоны. Окисление диоксидом хлора происходит в более мягких условиях, чем при использовании известных окислителей.

5. Предложен новый способ получения эффективных антиоксидантов. Выявлены основные закономерности алкилирования фенола алифатическими и циклическими терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых катализаторов, выделены продукты и установлена их структура.

6. Изучен компонентный состав древесной зелени ели. Кислые компоненты ДЗ ели разделены на полярные – 38% и неполярные – 35%.

7. На базе Кировской государственной медицинской академии проведены экспериментальные исследования адаптогенных (актопротекторных, хладопротекторных), антиоксидантных, антитоксических, иммуногенных, антигипоксических и противоопухолевых свойств экстрактивных веществ, полученных из зелени пихты и синтезированных соединений.

8. Изучена антиоксидантная активность синтетических соединений и обнаружено соединение с более высокой активностью, чем известный антиоксидант ионол. Выявлены высокие гемореологическая, антитромботическая активности некоторых синтезированных соединений, которые сопоставимы с таковой у известного фармацевтического средства – пентоксифиллина.

2. Тема: «Конструкционные гибридные органо-неорганические композиционные материалы с повышенной терлостойкостью, с матрицей модифицированной субмикро- и нанодисперсными компонентами».

гос. контракт № 02.513.11.3105.

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

1. Проведено изучение особенностей полимеризации эпоксиангидридной матрицы с добавлением нано- и субмикродисперсных модифицирующих компонентов:

- полиморфные модификации оксида алюминия;
- кварц;
- цеолиты Республики Коми;
- МКЦ и лигноцеллюлозные материалы.

2. Проведен обзор литературы по направлениям:

- «Модификация эпоксидных полимеров неорганическими наполнителями».

По грантам РФФИ

1. Проект РФФИ № 06-03-32719 «Теоретические и экспериментальные исследования химической и топологической структуры биополимеров растительного происхождения – гваяцильного и сиригилгваяцильного лигнинов».

Руководитель: д.х.н. Карманов А.П.

Было проведено выделение сиригилгваяцильных лигнинов из ряда травянистых и древесных растений. Методами молекулярной гидродинамики исследованы свойства разбавленных растворов диоксанлигнинов в термодинамически хорошем растворителе. Экспериментально установлены коэффициенты скоростной седиментации, поступательной диффузии и характеристической вязкости. Проведен фрактальный анализ и рассчитаны значения фрактальных параметров образцов полимеров тремя независимыми методами. На основании исследования молекулярных характеристик системы лигнин-растворитель были установлены конформации макромолекул в разбавленных растворах для диоксанлигнинов, выделенных из ксилемы многолетних травянистых растений семейства зонтичных и семейства злаковых. Была показана выполнимость принципа скейлинга для фракций лигнинов и, соответственно были определены скейлинговые индексы типа Марка-Куна-Хаувинка, а также значения гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина. Установлено, что макромолекулы лигнинов, выделенных из стеблей однолетних хлебных злаков, в том числе ячменя *Hordeum sp.*, находятся в конформации набухший непротекаемый клубок. Анализ конформационных параметров, значений инвариантов и фрактальной размерности указывает на линейную топологическую структуру макромолекул лигнинов однолетних злаков. Лигнин, выделенный из многолетнего злака – бамбука, характеризуется как разветвленный полимер. Диоксанлигнин лжеакации *Robinia pseudoacacia* в рамках классификации Кавамура-Хигуши следует отнести к лигнину типа L (подтип LS), который является композиционно неоднородным полимером; соотношение мономерных единиц типа S:G:H составляет для данного лигнина 38 : 60 : 2.

2. Проект РФФИ № 07-03-01132 «Спектральное и химическое изучение алкилирования фенолов линейными и циклическими терпеноидами и получение оптически активных производных».

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

Предложен новый метод алкилирования фенолов бициклическими и линейными терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых соединений. В условиях реагентного способа выход продуктов взаимодействия фенола и борнеола составляет 43-48 % независимо от используемого катализатора. Выявлены закономерности реакции алкилирования фенола гераниолом и цитронеллолом в присутствии органоалюминиевых соединений реагентным и каталитическим способами. Установлено, что при проведении реакции реагентным спо-

сбором в присутствии фенолята алюминия выход продуктов алкилирования фенола гераниолом достигает 95 %.

Проведена функционализация синтезированных ранее терпенофенолов. Введены дополнительные функциональные группы (альдегидная, спиртовая, кетогруппа) в молекулу терпенофенолов на спейсерах различной длины.

Изучено кинетическое разделение рацемических смесей терпенофенолов на энантиомеры.

3. РФФИ офи-а 06-03-08168 «Разработка каталитических путей синтеза терпенофенольных антиоксидантов».

Синтезированы новые вторичные и третичные аминометилфенолы с изоборнилным заместителем. Предложен и запатентован новый метод пренилирования фенолов в присутствии органоалюминиевых катализаторов.

Проведены исследования синтезированных терпенофенолов в качестве противостарителей для резиновых смесей и в качестве ингибитора термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза.

Выявлена специфическая физиологическая активность производных изоборнилфенола: антиоксидантная, антигипоксическая, гемореологическая, антитромбоцитарная и антитромбогенная активности, а также влияние на мозговую кровоток.

4. Проект 07-03-97407-р б «Обеспечение проектов 07-03-01132-а, 06-03-08168 офи-а хроматографическим анализом».

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

Вид конкурса: р_б – Региональный конкурс проектов развития материально-технической базы научных исследований.

Для обеспечения проектов 07-03-01132-а, 06-03-08168 офи-а "Спектральное и химическое изучение алкилирования фенолов линейными и циклическими терпеноидами и получение оптически активных производных" и "Разработка каталитических путей синтеза терпенофенольных антиоксидантов" хроматографическим анализом приобретен газовый хроматограф GC-2010AF фирмы Шимадзу.

5. Проект 07-03-01838 б «Доукомплектование ЯМР спектрометра «Bruker Avance 300».

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

Вид конкурса: э_б – экстренная поддержка научных исследований.

Приобретен безмасляный воздушный компрессор SF1FF-8 с воздушным ресивером и фильтром тонкой очистки для доукомплектования ЯМР спектрометра «Bruker Avance 300» системой подачи сжатого чистого воздуха в магнит.

6. Проект 07-03-06026 г организация Всероссийской конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги».

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

7. Проект 07-03-06048 г организация Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы».

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

8. Грант Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-1206.2006.3).

«Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья; синтез производных изопrenoидов, липидов и природных порфиринов».

Синтезированы несимметричные диимины, содержащие терпеновый фрагмент, и проведено стереоселективное восстановление C₂-симметричных и несимметричных дииминов до соответствующих диаминов. Полученные соединения являются перспективными для разработки противоопухолевых препаратов.

В отчетный период получены хлорины с активными функциональными группами, являющимися одновременно фармакоформными фрагментами (фрагмент трихлорвинилуксусной кислоты, изотиоцианатная и изоцианатная группы). Кроме того, синтезирован ряд димерных хлоринов, а также карборанилсодержащих производных хлорофилла а.

**СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ
ПО ДОГОВОРАМ, ЗАКАЗАМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАКАЗЧИКОВ**

Наименование проекта (заказа, задания)	Организация-заказчик	Сроки исполнения	Содержание работ	Значение разработки, сферы использования, цель внедрения
«Получение стандартных растворов лигносульфоновых кислот и единого стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК»	ОАО «Котласский ЦБК»	01.01.-31.05.2007 г.	1. Отбор черных щелоков предприятия. 2. Получение лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК». 3. Приготовление стандартных растворов лигнинных веществ. 4. Подготовка сопроводительной документации.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность
«Приготовление единого стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК»	Филиал ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской обл. в г.Коряжме, Вилегодском и Ленском районах»	01.05-31.07.2007 г.	1. Отбор черных щелоков предприятия. 2. Получение лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК». 3. Приготовление стандартных растворов лигнинных веществ. 4. Подготовка сопроводительной документации.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность
«Приготовление единого стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК к МВИ 2-2003»	Филиал ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской обл. в г.Котласе, Котласском и Красноборском районах»	30.05-30.09.2007 г.	1. Отбор черных щелоков предприятия. 2. Получение лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК». 3. Приготовление стандартных растворов лигнинных веществ. 4. Подготовка сопроводительной документации.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность
Договор о передаче научно-методического материала	Филиал ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской обл. в г.Котласе, Котласском и Красноборском районах»	30.05-31.07.2007 г.	1. Отбор черных щелоков предприятия. 2. Получение лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК». 3. Приготовление стандартных растворов лигнинных веществ. 4. Подготовка сопроводительной документации.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность
Договор неисключительной лицензии о передаче права на использование изобретения по патенту	Филиал ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской обл. в г. Котласе, Котласском и Красноборском районах»	30.05-31.07.2007 г.	1. Отбор черных щелоков предприятия. 2. Получение лигнинных веществ ОАО «Котласский ЦБК». 3. Приготовление стандартных растворов лигнинных веществ. 4. Подготовка сопроводительной документации.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность
Договор №2 «Разработка методов получения и исследование свойств лигноцеллюлозных сорбентов»	Сыктывкарский лесной институт	02.06.-25.12.2007 г.	Получены образцы лигноцеллюлозных порошковых материалов путем гидролитической деструкции волокнистых полуфабрикатов. Проведено исследование функционального состояния и спектральных характеристик.	Рекомендуется для промышленного применения как вспомогательные фильтровальные материалы.
Проведение патентно-информационного поиска по ГОСТу 15.011-96 по тематике «Получение гибридных композиционных материалов в системе эпоксиполимерная матрица/ неорганический наполнитель»	ООО «Композит-С»	15.08-25.10.2007 г.	Выявление аналогов на состав и способ получения материала, нормативно-технической документации, тенденций развития указанной тематики.	Были выявлены составы и способы получения композиционных материалов. Патентный поиск показал, что проводимые исследования являются новыми, предполагаемые результаты исследований – охраноспособными. Из уровня техники не выявлены патенты, препятствующие введению в хозяйственный оборот новых композиционных материалов на основе эпоксидианового олигомера марки ЭД-20.

«Проведение научно-технологических работ по разработке щелочестойкого стеклопластикового материала для изготовления армирующих гибких связей»	ООО «Композит-Сервис»	12.02–1.07.2007 г.	Разработка рецептуры связующего. Разработка технологической схемы отверждения. Испытания опытных образцов изделий на химическую устойчивость к действию щелочей. Разработка исходных данных для ТУ на изделия из щелочестойких композитов. Проверка созданного научно-технического продукта (состав композиции для щелочестойкого стеклопластикового материала для изготовления армирующих гибких связей) на патентную чистоту.	Для изготовления армирующих гибких связей предлагаются промышленные компоненты, отвержденная матрица готовых изделий обладает устойчивостью к действию щелочей и сохраняет стандартные механические характеристики при армировании бетонных конструкций: после выдерживания в 1н растворе щелочи при 80 °С в течение 3 суток прибавка массы не более 1%, уменьшение значений предела прочности на изгиб не более 10%. Предполагаемое использование результатов – внедрение в производство гибких стеклопластиковых армирующих связей.
«Анализ экстрактов корней с корневищами <i>Rhodiola rosea</i> L.»	Марийский государственный технический университет	12.03-31.12.2007 г.	Хроматографическое исследование 55 образцов корней с корневищами родиолы розовой на салидрозид и розавин.	Исследование накопления мажорных компонентов экстрактов <i>Rhodiola rosea</i> L. при интродукции в Бот. сад Мар.ГУ.
«Разработка научных основ процессов химической модификации гидролизных лигнинов для создания новых селективных энтеросорбентов». Хоздоговор №5/10 от 01.09.2006 г.	ООО «Лексирь»	01.09.2006-30.04.2008 гг.	Разработка методических подходов к направленной модификации свойств лигнинов в целях изменения сорбционной способности.	Получение энтеросорбентов нового поколения, медицина, фармакология, выпуск на отечественный рынок нового препарата растительного происхождения.
«Проведение научно-технологических работ по разработке рецептуры шликера и способа изготовления цельнолитых заготовок для бронепластин из высокоглиноземистой высокотрещиностойкой керамики»	ООО «Завод высоковольтных электронных компонентов ПРОГРЕСС»	01.02.-30.04.2007 г.	Проведение информационно-патентных исследований. Проведение опытно-технологических работ.	В качестве компонентов шликера для литья заготовок из высокоглиноземистой керамики использованы доступные стандартные реагенты, обеспечивающие воспроизводимый режим холодного литья (рецептура исполнителя), и порошок керамической массы, синтезированный в производственных условиях по действующей технологии заказчика. Внедрение на предприятии заказчика в технологию производства высокоглиноземистой керамики операции холодного литья заготовок изделий с использованием разработанной рецептуры шликера.
«Синтез эпоксиполимерного композиционного материала на основе эпоксидангидридного связующего и анальцимсодержащей породы»	Институт геологии Коми НЦ УрО РАН	01.03.-30.04.2007г.	Исследование физико-химических процессов, протекающих при получении композиционного материала, в зависимости от способа смешивания исходных компонентов, предыстории термической обработки анальцимсодержащей породы, режима полимеризации. Исследование эксплуатационных свойств эпоксиполимерного композиционного материала.	Разработка и применение минералнаполненных полимерных композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами и новыми функциональными возможностями.

«Исследование химического состава образцов материалов».	ООО «Сыктывкарский фанерный завод»	01.01.-31.12. 2007 г.	Определение полного химического состава представленных на исследование образцов материалов. Идентификация их по физико-химическим характеристикам и химическому составу.	Установлен полный химический состав представленных на исследование образцов.
«Исследование химического состава образцов материалов».	ЗАО «Жешартский фанерный комбинат»	01.01.-31.12. 2007 г.	Определение полного химического состава представленных на исследование образца материалов. Идентифицирование их по физико-химическим характеристикам и химическому составу.	Установлен полный химический состав представленных на исследование образцов.
«Проведение химического и идентификационного анализов проб веществ и материалов» (Госконтракт №22-9-07-0011 от 19.03.2007 г.).	Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления, г. Санкт-Петербург	19.03.-31.12. 2007 г.	Проведение химического и идентификационного анализов проб веществ и материалов по разовым заказам.	Проведена идентификация представленных образцов.
«Исследование вещества «некондиционный конденсат»	ООО «Вэлдас-ЭМ»	01.01.-31.12. 2007 г.	Проведение анализа вещества «некондиционный конденсат».	Методами ГЖХ, ИК и ЯМР спектроскопии установлен состав исследуемого вещества.
«Идентификация технологических образцов методом ИК спектроскопии» (договор № 996 от 18.05.07 г.)	ОАО «Монди Бизнес Пейпа Сыктывкарский ЛПК»	7.05. - 10.06. 2007 г.	Проведение идентификации технологических образцов методом ИК спектроскопии.	Идентифицированы 12 технологических образцов методом ИК спектроскопии.
Исследование состава фенольных соединений и разработка методов их снижения в сточных водах ОАО «МБП СЛПК» (договор №915 от 04.05.2007 г.)	ОАО «Монди Бизнес Пейпа Сыктывкарский ЛПК»	04.05. 2007-30.04. 2008 г.	Исследование состава фенольных соединений в сточных водах ОАО «МБП СЛПК».	Проведен патентный поиск по методам анализа фенольных соединений и способам снижения содержания фенолов в сточных водах целлюлозно-бумажного производства. Исследован состав и проведена идентификация всех фенольных компонентов, содержащихся в сточных водах «ОАО «МБП СЛПК», методами ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и спектральных методов анализа.
Разработка способа повышения агрегативной и седиментационной устойчивости водных золей и дисперсий диоксида кремния в присутствии фосфатного компонента.	АОЗ «ФК», г. Буй	15.05-15.11. 2007 г.	Проведено изучение состава золей диоксида кремния, используемого в технологическом процессе, предложено видоизменение техпроцесса с целью повышения силикатного модуля золя. Предложены добавки, стабилизирующие смесь золя и фосфатного компонента, позволяющие сохранять данной смеси агрегативную устойчивость в течение двух – трех недель. Предложено вводить индикатор в процессе подготовки золя к употреблению, что приближает его свойства к аналогу германского производства.	Повышение устойчивости фосфат-хроматных силикатных золевых систем.

Публикации

В 2007 г. сотрудники Института химии опубликовали свои труды в следующих журналах:

1. Журнал прикладной химии;
2. Химия растительного сырья;
3. Химия природных соединений;
4. Химия в интересах устойчивого развития;
5. Лесной журнал;
6. Химия и химическая технология;
7. Доклады академии наук. Серия Геохимия;
8. Журнал органической химии;
9. Журнал общей химии;
10. Конструкции из композиционных материалов;
11. Mendeleev communication;
12. Chemistry of Natural Compounds;

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Правовая защита научных разработок.

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

- «Способ стимулирования роста и развития моркови столовой», авторы Шморгунов Г.Т., Коковкина С.В., Триандафилова С.Н., Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., приоритет от 28.12.06 г.;

- «Способ увеличения стойкости к окислению конструкционных материалов на основе Ti_3SiC_2 », авторы Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А., приоритет от 19.03.07 г.;

- «Способ синтеза производных хлорофилла с двумя N,N-диметиламинометильными группами», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Кучин А.В., приоритет от 9.04.07 г.;

- «Способ стимулирования роста и развития капусты белокочанной», авторы Шморгунов Г.Т., Коковкина С.В., Триандафилова С.Н., Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., приоритет от 27.06.07 г.;

- «Способ повышения прозрачности двухслойной защитной стенки», авторы Секушин Н.А., Голдин Б.А., Рябков Ю.И., приоритет от 22.06.07 г.;

- «Способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., приоритет от 16.07.07 г.;

- «Способ аллилирования фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., приоритет 16.07.07 г.

1.2. Получено шесть положительных решений на выдачу патента РФ на изобретения:

- «Способ получения микрокристаллической целлюлозы», авторы Казакова Е.Г., Демин В.А., приоритет от 19.12.05 г., решение о выдаче от 12.01.07.;

- «Регулятор роста растений с фунгицидным действием», авторы Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., Кучин В.А., Скрипова Н.Н., приоритет от 20.01.06 г., решение о выдаче от 12.01.07 г.;

- «Способ получения тиолсульфонатов», авторы Лезина О.М., Кучин А.В., Рубцова С.А., приоритет от 05.04.06 г., решение о выдаче от 27.02.07 г.;

- «Способ синтеза ди- и триаминохлоринов», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Матвеев Ю.С., Кучин А.В., приоритет 20.06.06 г., решение о выдаче от 04.04.07 г.;

- «Способ получения комплексов производных хлорофилла (а) с переходными металлами», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Матвеев Ю.С., Кучин А.В., приоритет от 04.07.06 г., решение о выдаче от 30.05.07 г.;

- «Способ выращивания льна-долгунца», авторы Белопухов С.Л., Захаренко А.В., Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., приоритет 24.01.06 г., решение о выдаче от 27.07.07г.

1.3. Получено шесть патентов РФ на изобретения:

- № 2289574 «Способ получения сульфонилхлоридов», авторы Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В., приоритет от 18.04.05 г., решение о выдаче от 24.03.06 г., опубл. 20.12.06 г.;

- № 2298562 «Способ получения микрокристаллической целлюлозы», авторы Казакова Е.Г., Демин В.А., приоритет от 19.12.05 г., решение о выдаче от 12.01.07., опубл. 10.05.07 г.;

- № 2298327 «Регулятор роста растений с фунгицидным действием», авторы Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., Кучин В.А., Скрипова Н.Н., приоритет от 20.01.06 г., решение о выдаче от 12.01.07 г., опубл. 10.05.07 г.;

- № 2302407 «Способ получения тиолсульфонатов», авторы Лезина О.М., Кучин А.В., Рубцова С.А., приоритет от 05.04.06 г., решение о выдаче от 27.02.07 г., опубл. 10.07.07 г.;

- № 2304583 «Способ синтеза ди- и триаминохлоринов», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Матвеев Ю.С., Кучин А.В., приоритет 20.06.06 г., решение о выдаче от 04.04.07 г., опубл. 20.08.07 г.;

- № 2310658 «Способ получения комплексов производных хлорофилла (а) с переходными металлами», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Матвеев Ю.С., Кучин А.В., приоритет от 04.07.06 г., решение о выдаче от 30.05.07 г., опубл. 20.11.07 г.;

На конец 2007 г. поддерживается в силе семь патентов РФ, одно свидетельство на товарный знак.

2. Патентно-информационная деятельность.

Проведено восемь информационных поисков с целью установления технического уровня и выявления аналогов.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

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

- Республиканский конкурс «Золотой Меркурий года 2006»;

- VII Московский Международный салон инноваций и инвестиций (5–8 февраля 2007г.).

Награды:

1. Разработка технологии получения гибридных композиционных материалов (высоконаполненные, армиро-

ванные, теплостойкие композиты) (ДИПЛОМ 2 СТЕПЕНИ И СЕРЕБРЯНАЯ МЕДАЛЬ).

2. Разработка технологии комплексной переработки сульфатного скипидара (ДИПЛОМ 2 СТЕПЕНИ И СЕРЕБРЯНАЯ МЕДАЛЬ).

3. Комплексная технология переработки растительного сырья методом эмульсионной экстракции и получе-

ние низкомолекулярных физиологически активных соединений (ДИПЛОМ 3 СТЕПЕНИ И БРОНЗОВАЯ МЕДАЛЬ).

- «Дни Республики Коми в Финляндии» и Презентация РК для консульского корпуса г. Санкт-Петербурга (13-18 мая 2007 г.);

- Выставка высоких технологий в рамках XI Петербургского международного экономического форума (8 -10

июня 2007 г.) (участие Института отмечено правительственной телеграммой);

- Урало-Сибирская научно-промышленная выставка-конференция (19-23 июня 2007 г.) (участие Института отмечено благодарностью Президиума УрО РАН);

- «Экономический потенциал Республики Коми» (15-16 ноября 2007 г.) (получено благодарственное письмо Главы РК).

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ В РАМКАХ ФЕДЕРАЛЬНОЙ (ПРЕЗИДЕНТСКОЙ) ЦЕЛЕВОЙ ПРОГРАММЫ «ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ»

В 2007 г. продолжалось сотрудничество:

1. С отраслевыми организациями:

- ОАО «Монди Бизнес Пейпа Сыктывкарский ЛПК»
- ООО «Сыктывкарский фанерный завод»
- ОАО «Котласский ЦБК»
- Центр ГСЭН, г. Коряжма
- ОАО «Лесохимия»
- ООО «Вэлдас»
- ЗАО «Жешартский фанерный комбинат»
- Экспертно-криминалистическая служба регионального филиала Центрального экспертно-таможенного управления, г. Санкт-Петербург
- ОАО «Приборостроительный завод», Челябинская область
- Научно-исследовательский проектно-технологический институт АПК (НИПТИ АПК);
- ЗАО «Прогресс-Инвест», г. Пермь
- НПЗ, г. Ухта
- Лукойл
- Министерство экономического развития РК
- Министерство сельского хозяйства и продовольствия РК
- Стерлитамакский нефтехимический завод (Республика Башкортостан)
- ООО «Комикомполит».

2. С учебными организациями:

- Сыктывкарский лесной институт
- Сыктывкарский государственный университет
- Казанский государственный университет
- Казанский государственный медицинский университет
- Ивановский химико-технологический университет
- Ухтинский государственный технический университет
- УПИ-УГТУ г. Екатеринбург
- Нижегородский государственный технический университет.

3. С научными организациями:

- Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
- Теоретический отдел Санкт-Петербургского института ядерной физики РАН (ТО СПб ИЯФ РАН)
- ИХТТМ СО РАН
- ИПХФ РАН
- Институт органического синтеза УрО РАН
- ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского
- Институт органической химии УНЦ РАН
- ИХТТ УрО РАН, ИНЭОС

- Институт металлургии УрО РАН
- Институт металлургии, г. Москва
- Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
- Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН
- Институт биологии Коми НЦ УрО РАН
- Институт химии растворов РАН, г. Иваново и др.

В 2007 г. сотрудниками ИХ дано более 30 оппонентских отзывов на диссертации и авторефераты диссертаций, сделаны научные и технические отчеты, экспертизы, заключения по различной научной и научно-технической продукции, рецензии монографий.

В ИХ в 2007 г. прошли дипломную практику и под руководством сотрудников Института подготовили 20 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ. В 2007 г. сотрудниками ИХ дано более 30 рецензий на дипломные работы выпускников СыктГУ, СЛИ. В СЛИ продолжается подготовка по новой специальности «Технология химической переработки древесины» со специализацией «Лесохимическое производство биологически активных веществ».

Сотрудниками ИХ разработаны и читаются **курсы лекций:**

Сыктывкарский лесной институт:

- «Химия экстрактивных веществ», «Органическая химия растительных низкомолекулярных компонентов» (к.х.н. Карманова Л.П.);
- «Теория автоматического управления (ТАУ)»; «Системы автоматического управления (САУ)» (к.х.н. Секушин Н.А.);
- «Химия древесины» (к.х.н. Беляев В.Ю.);
- «Химия древесины», «Технология целлюлозы» (д.х.н. Демин В.А.);
- «Химия процессов ЦБП» (к.х.н. Удоратина Е.В.);
- «Общая химическая технология (ОХТ)» (к.х.н. Щербакова Т.П.);
- «Коллоидная химия» (к.г.-м.н. Зайнулин Г.Г.);
- «Технология экстрактивных веществ», «Химия терпенов», «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (к.х.н. Рубцова С.А.);
- «Оборудование лесохимических производств» (к.х.н. Логинова И.В.).

Сыктывкарский государственный университет:

- «Строение вещества» (к.х.н. Рябков Ю.И.);
- «Физико-химические методы исследования органических соединений» (к.х.н. Белых Д.В.);
- «Высокомолекулярные соединения» (к.х.н. Беляев В.Ю.).

Кировский филиал Сельскохозяйственной академии:

- «Физическая и коллоидная химия» (к.х.н. Логинова И.В.).

Коми государственный педагогический институт:

- «Органическая химия» (к.х.н. Белых Д.В.).

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

Директор УНЦ ФХБ – академик РАН Оводов Ю.С.

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

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

Ученый секретарь – к.х.н. Кочева Л.С.

Основные цели УНЦ ФХБ:

- создание творческого коллектива сотрудников академических институтов, участвующих в образовательном процессе, подготовка и чтение новых курсов лекций, проведение практических и лабораторных занятий по реализации новых специализаций;
- подготовка студентов по специализациям «химия природных соединений» и «физико-химическая биология» из СыктГУ и СЛИ;
- организация совместных научно-исследовательских работ по всестороннему изучению возобновляемого растительного сырья Республики Коми и широкого привлечения студентов старших курсов к исследовательской работе в период производственной практики, выполнения курсовых и дипломных работ.

Сотрудники Института приняли участие в 30 конференциях различного уровня

XXV Всероссийский симпозиум по химической кинетике	Россия, Москва
III Всероссийская конференция «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»	Россия, Барнаул
11-я Международная научно-техническая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение»	Россия, Владимир, ЗАО «Полицелл»
Научно-практическая конференции Сыктывкарского лесного института «Февральские чтения»	Россия, Сыктывкар
IV Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах XI века»	Россия, Москва
III Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»	Россия, Санкт-Петербург
IV Международная конференция «Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия»	Россия, Сыктывкар
VI Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы»	Россия, Сыктывкар
XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии	Россия, Москва
Международная научная школа-конференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение»	Россия, Барнаул
III Международная научная конференция «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов»	Россия, Сыктывкар
VI Всероссийская научно-практическая конференция «Керамические материалы: производство и применение»	Россия, Великий Устюг
Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007»	Россия, Новосибирск
18-я Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»	Россия, Обнинск

В 2006 – 2007 учебном году в соответствии с учебным планом проводились **занятия** по следующим дисциплинам:

- 1) Структурная организация растительных биополимеров (д.х.н. Карманов А.П.);
- 2) Фрактальный анализ высокомолекулярных компонентов древесины. Синергетика (д.х.н. Карманов А.П.);
- 3) Физико-химические исследования комплексной переработки природного сырья (к.т.н. Конык О.А.);
- 4) Химия аренов растительного сырья (проф. Федорова Э.И.);
- 5) Ботаническое ресурсосведение и хемотаксономия растений – продуцентов биологически активных соединений (д.х.н. Володин В.В.);
- 6) Недревесное растительное сырье (к.х.н. Кочева Л.С.);
- 7) Биологически активные вещества растительного происхождения (к.б.н. Борисенков М.Ф.);
- 8) Основные направления химической переработки древесного сырья (д.х.н., проф. Дейнеко И.П.);
- 9) Химия атмосферы (д.х.н., проф. С.-Пб. ЛТА Пономарев Д.А.).

Кучин А.В., чл.-корр. РАН – возглавляет кафедру органической химии в СыктГУ;

Демин В.А., д.х.н. – зав. кафедрой ЦБП, ЛХ и ПЭ (целлюлозно-бумажной промышленности, лесохимии и промышленной экологии) в СЛИ;

Карманов А.П., д.х.н. – зав. кафедрой общей и прикладной экологии, проф. СЛИ (Сыктывкарский лесной институт).

Общероссийская с межд. участием научная конференция, посвящ. 75-летию хим. фак-та Томского ГУ	Россия, Томск
X Молодежная научная школа-конференция по органической химии	Россия, Уфа
Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов Сыктывкарского лесного института по итогам научно-исследовательских работ за 2006 год	Россия, Сыктывкар
VII Международная молодежная научная конференция «Севергеозкотех-2007»	Россия, Ухта
Региональная научно-практическая конференция «Февральские чтения»	Россия, Сыктывкар
II регион. научно-практическая конференция Северо-Западного федерального округа «Геронтология: от кардиологии к социально-экономическим аспектам»	Россия, Сыктывкар
II Международная конференция «Физикохимия лигнина»	Россия, Архангельск
Международная научная конференция «Лесное почвоведение: итоги проблемы перспективы»	Россия, Сыктывкар
Междисциплинарный Международный симпозиум «Народная медицина в системе культурной адаптации населения Европейского Севера: итоги и перспективы междисциплинарных исследований»	Россия, Сыктывкар
Всероссийская научная конференция «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги»	Россия, Сыктывкар
Третий съезд ВМСО. II Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»	Россия, Москва
VII школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений	Украина, Одесса
II Международная научная конференция «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений»	Алматы, Казахстан
Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной биохимии»	Россия, Киров
Научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»	Россия, С.-Петербург
VI Всероссийский научный семинар и молодежная научная школа «Химия и медицина»	Россия, Уфа

СВЕДЕНИЯ ОБ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ РАБОТАХ

Для проведения полевых экспедиционных работ по плановой теме: *"Новые материалы на основе природного и техногенного сырья"* был организован экспедиционный отряд в составе:

Рябков Ю.И. - начальник отряда,
Патов С.А. - ст. научный сотрудник,
Кузнецов С.Н. - научный сотрудник.

Сроки проведения работ: с 9 августа по 20 августа 2007 г.

Место проведения работ – Татарстан, Челябинская обл., Свердловская обл., Пермский край, Кировская обл. Финансирование отряда – за счет госбюджета.

Программа экспедиционных работ утверждена Ученым советом ИХ 04.04.2007 г., протокол № 3.

В ходе полевых работ был проведен сбор образцов минерального и техногенного сырья:

1. Природное сырье – компоненты для огнеупорных материалов: по рекомендации специалистов ИГ Коми НЦ УрО РАН и карте полезных ископаемых Урала и Поволжья определены точки отбора проб белой огнеупорной глины. Отбор произведен на востоке Кировской области в верховьях р. Вятки (восток Кировской области), на северном берегу р. Кама в районе Нижнекамска (Татарстан) и в районе Перми.

2. Техногенное сырье для керамики и тепло-, износо-

стойких композитов: в Челябинске на абразивном заводе проведены консультации со специалистами и обсуждены предложения Института химии по использованию пылевидных отходов производства абразивных порошков (нормального электрокорунда, в том числе с примесью карбида кремния) в качестве компонента тепло-, износостойких композитов. Отобраны непосредственно на участке производства абразивов (ЧАЗ) и доставлены в Сыктывкар образцы циклонной пыли (фракция -6) для проведения исследований по получению композитов и керамики.

3. Отходы обогащения бокситов – красные шламы.

В Екатеринбурге (ИХТТ УрО РАН) проведены консультации по планированию совместных работ, направленных на решение проблем утилизации и эффективного использования отходов обогащения бокситов (красных шламов). На обогатительном комбинате в Каменск-Уральске (Свердловская область) произведен образец красных шламов, полученный при обогащении среднетиманских бокситов.

Собранные и доставленные в институт образцы материалов были использованы для исследований с целью разработки новых керамических и композиционных материалов с повышенной прочностью, износостойкостью и теплостойкостью.



Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2006 ГОДА

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

Буравлёв Е.В.

Лаборатория лесохимии

Аминопроизводные фенолов, как и многие другие синтетические и природные антиоксиданты, могут быть эффективны в предотвращении некоторых заболеваний, включая вирусные инфекции, онкологические заболевания.

Цель работы – синтез новых аминопроизводных на основе терпенофенолов и изучение их свойств.

Реакцией аминометилирования N,N,N',N'-тетра-

метилметандиамином (бисамином), которая имеет промышленное значение, впервые синтезированы амины фенола, орто- и пара-крезолов с изоборнильным строением терпенового заместителя [1] с выходами около 60-80% (рис. 1). Строение синтезированных соединений установлено данными ИК, ЯМР спектроскопии, элементарным и рентгеноструктурным анализами.

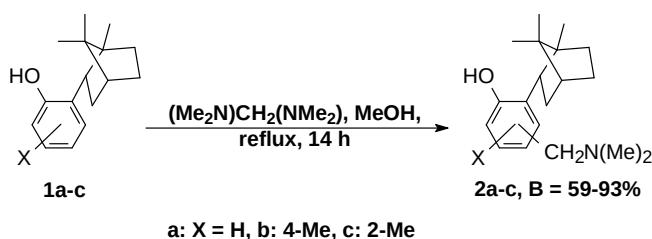


Рис. 1. Аминометилирование терпенофенолов 1a-c бисамином.

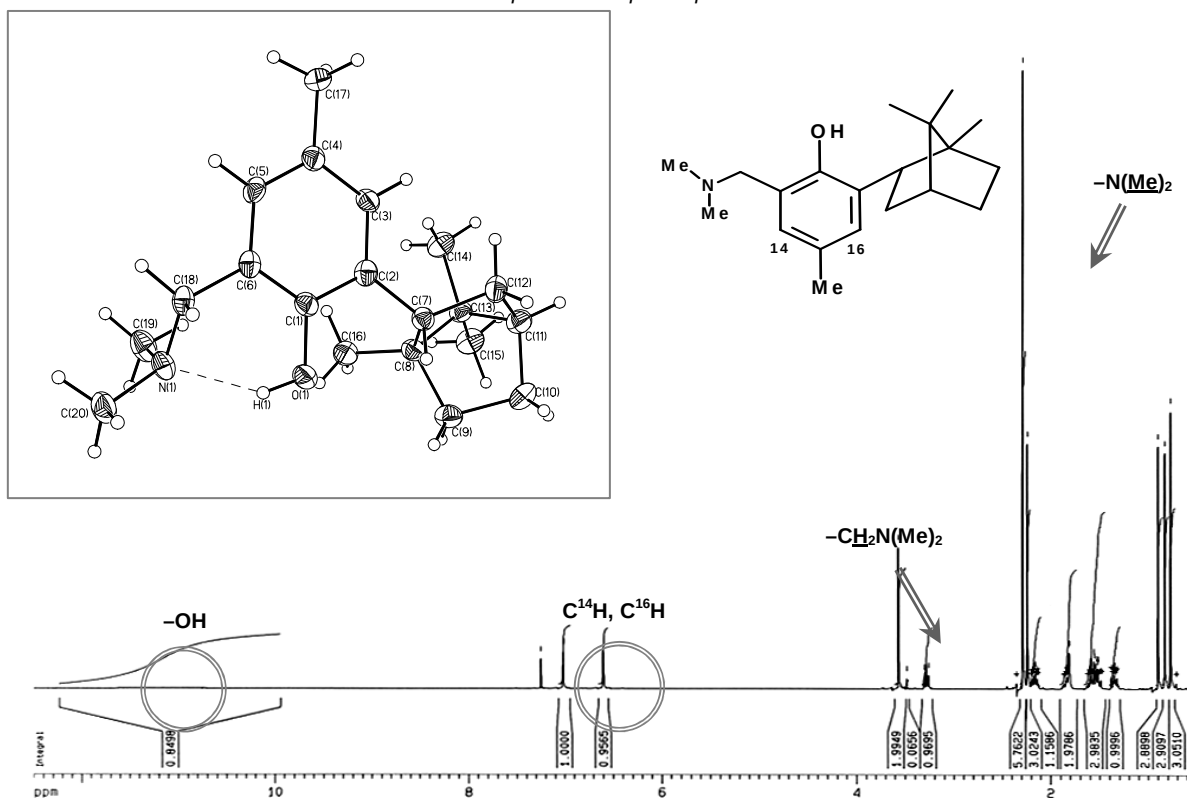


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр и молекулярная структура амина 2b.

Для амина **2b**, имеющего аминотетильную группу в *орто*-положении относительно фенольного гидроксидла, в спектре ЯМР ^1H появляются сигналы протонов двух метильных групп и метиленового мостика. В области ароматики – 2 протона при атомах углерода C^{14} и C^{16} . Сигнал фенольной ОН-группы смещен в слабое поле в область до 11 м.д. Рентгеноструктурные исследования

данного амина показали наличие сильной внутримолекулярной водородной связи, образованной между фенольной ОН-группой и азотом аминотетильной группы (рис. 2) [2].

Для *пара*-амина **2с**, согласно данным рентгеноструктурного анализа, показано наличие межмолекулярных водородных связей (рис. 3).

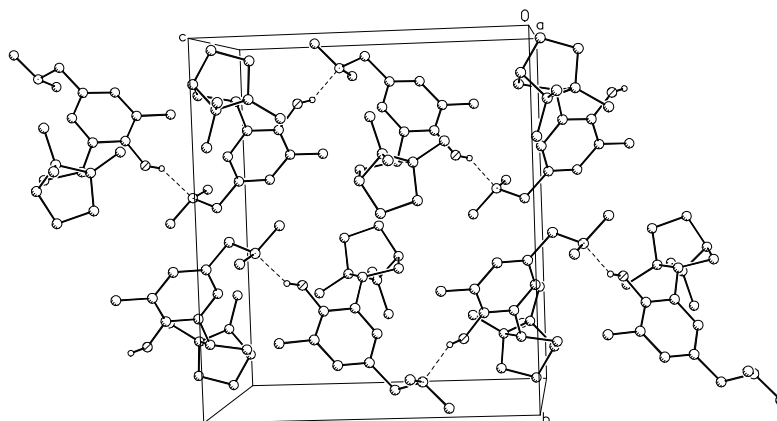


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ амина **2с** (фрагмент кристаллической упаковки; пунктиром показана система Н-связей).

Нами изучена классическая трехкомпонентная реакция аминотетирования (Манниха) 4-метил-2-изобор-

нилфенола **1b** с параформальдегидом и различными аминами (рис. 4).

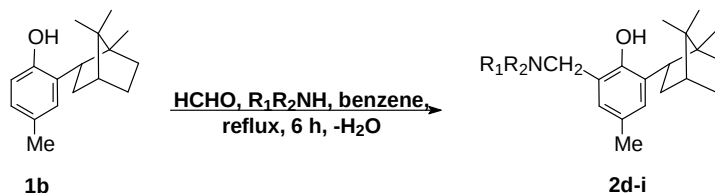


Рис. 4. Аминотетирование 4-метил-2-изоборнилфенола **1b** по реакции Манниха.

С выходами, близкими к количественным, по методике, описанной в литературе [3], синтезирован ряд новых, ранее не описанных структур, содержащих диэтиламинотетильный **2d**, ди-*n*-бутиламинотетильный **2e**, ди-*n*-гексиламинотетильный **2f**, ди-*n*-октиламинотетильный **2g**, морфолинометильный **2h** и 1-пиперидинилметиль-

ный **2i** фрагменты (рис. 5). Структуры синтезированных соединений подтверждены спектральными данными и элементным анализом. ЯМР спектры аналогичны показанному орто-амину **2b** и отличаются количеством атомов углерода и водорода.

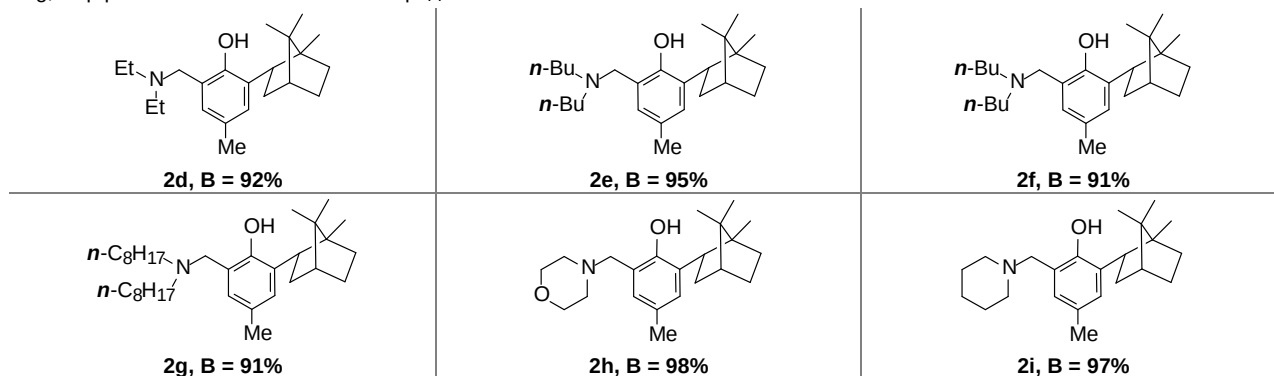


Рис. 5. Структуры синтезированных аминов **2d-i**.

С целью использования аминопроизводных терпенофенолов в качестве физиологических субстанций, амин **2e** был переведен в гидрохлорид (выход – 85%). Испытания на физиологическую активность на мышах гидрохлорида амина **2e**, проводимые в Институте биологии Коми НЦ, показали, что тестируемые дозы не являются токсичными (одна из концентраций показала адаптогенный эффект). Предварительные тесты показали, что продолжительность жизни дрозофилы увеличилась в два раза. Испытания, проводимые в Институте фармакологии РАМН (г. Томск) на мышах, показали, что субстанция обладает антиоксидантной, адаптогенной, гемореологической, антитромбоцитарной, антитромбогенной активностями, влияет на мозговой кровоток. Исследованное вещество по данным свойствам не уступает из-

вестному препарату, использованному в качестве сравнения – пентоксифиллину.

Поскольку при использовании для синтеза вторичных аминов классической реакции Манниха могут образовываться дигидроксibenзоксазины, бис-[2-гидрокси-бензил]амины, то, для целенаправленного получения целевого вторичного амина применима реакция переаминирования – замещение одной аминогруппы на другую [4]. Как правило, реакция проводится в избытке амина, на который производится замещение, также при этом учитываются температуры кипения обоих аминов. Нами осуществлен такой синтез: из третичного амина **2d** через переаминирование был получен с выходом 47% вторичный амин **3** (рис. 6).

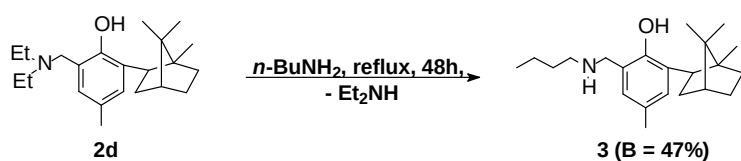


Рис. 6. Синтез вторичного амина **3**.

Строение **3** подтверждено спектральными данными. Так, в спектре ЯМР ^1H появляются сигналы протонов метиленовых групп, в области ароматики – 2 протона при

атомах углерода C^{14} и C^{16} . Уширенный синглет протонов OH и NH-групп смещен в слабое поле в область 10-13 м.д. (рис. 7).

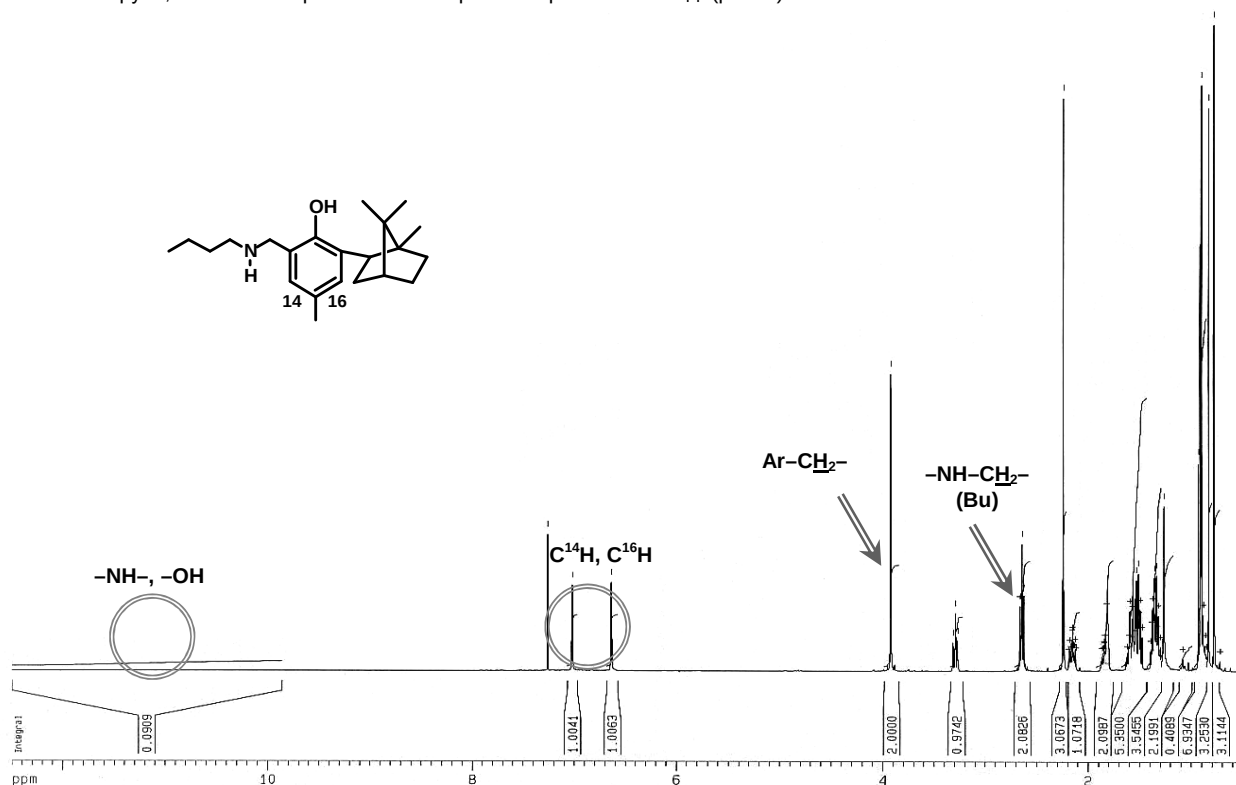


Рис. 7. ЯМР ^1H спектр амина **3**.

Известно, что производные хлорофилла являются действующими веществами некоторых противоопухолевых препаратов и могут быть использованы в терапии вирусных заболеваний [5]. Аминопроизводные фенолов

также могут обладать определенной физиологической активностью.

Сочетание нескольких фармакофорных групп в одной молекуле может привести не только к усилению уже известной физиологической активности, но и появлению

новой. Так, введение терпенового фрагмента на периферию хлороинового цикла может повысить способность порфиринов взаимодействовать с мембранами клеток,

что позволит увеличить их эффективность как фотосенсибилизаторов.

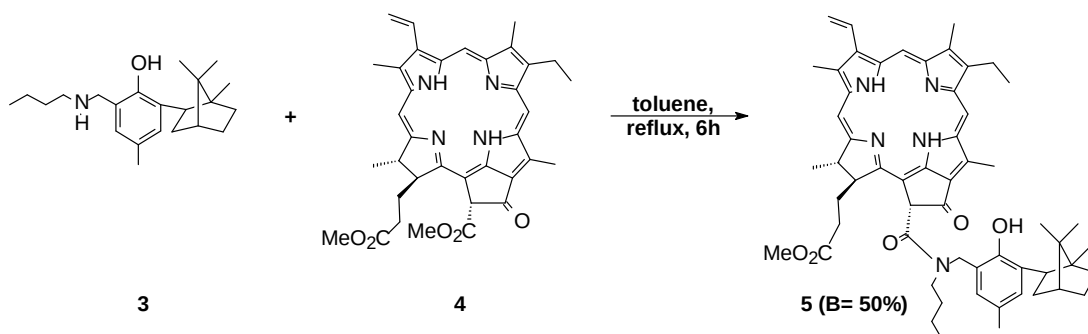


Рис. 8. Взаимодействие амина 3 с метилфеофорбидом (а) 4.

С целью получения нового продукта сочетания было изучено взаимодействие вторичного амина 3 с метил-

феофорбидом (а) 4. С выходом 50% получен терпено-фенол-хлороиновый конъюгат 5 (рис.8).

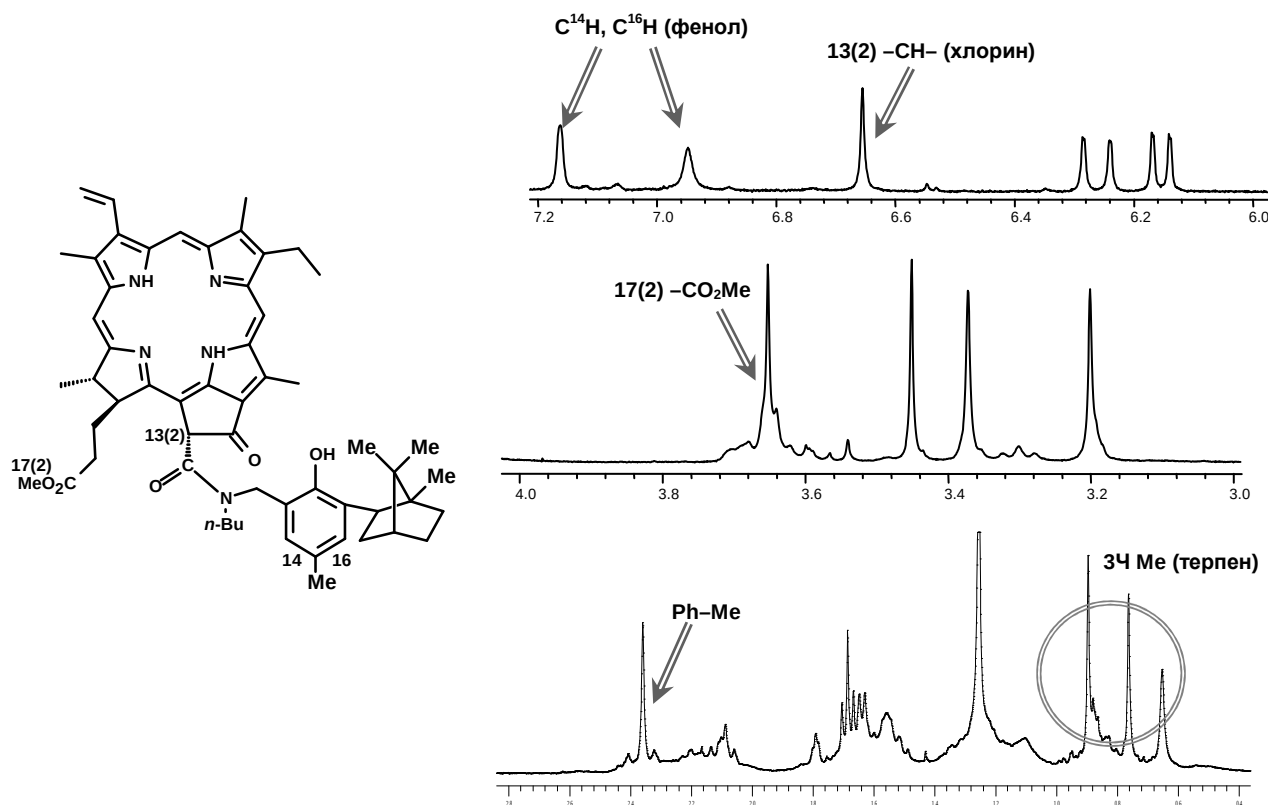


Рис. 9. ЯМР ^1H спектр конъюгата 5.

В спектре ЯМР ^1H соединения 5 в сравнении со спектром исходного метилфеофорбида (а) 4 появляются сигналы протонов при атомах углерода C^{14} и C^{16} , протон при 13(2) и метильная группа при 17(2) атомах углерода смещаются в более слабое поле. Исчезновение сигнала метила карбоксиметильной группы свидетельствует о

том, что присоединение прошло в 13(2) положение. Появляются сигналы метильных групп терпенового и крезольного фрагментов (рис. 9).

Таким образом, получен ряд новых третичных аминотерпенофенолов, определена физиологическая активность созданной на основе одного из аминов субстанции. Также получен вторичный аминотерпено-

нофенол и изучено его взаимодействие с метилфео- форбидом (а).

Литература

1. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Рос. хим. журн., 2004, №3, 21.
2. *The Chemistry of Phenols* / Edited by Z. Rappoport. John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 1506.
3. Chi, K.-W., Ahn, Y. S., Shim, K. T., Park, T. H., Ahn, J. S. // Bull. Korean Chem. Soc. 1990, Vol. 20, No. 8, 973.
4. Tramontini, M., Angiolini, L. // Tetrahedron 1990, Vol. 46, No. 6, 1791.
5. Миронов А.Ф. // Рос. хим. журн., 1998, №. 5, 23.

ОКИСЛЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

Фролова Л.Л., Попов А.В., Рубцова С.А., Матвеев Ю.С., Кучин А.В.

Лаборатория лесохимии

Поиск новых селективных окислителей – актуальная задача органической химии. Среди окислительных реагентов определенный интерес представляет диоксид хлора (ClO_2), который является промышленным продуктом и используется для отбеливания целлюлозы и очистки питьевой и сточных вод [2]. Как нами было показано ранее на примере окисления сульфидов, тиолов, некоторых бор- и металлоорганических соединений [1,3-6], использование ClO_2 в органическом синтезе является удобным и перспективным.

В данной работе представлены результаты окисления ClO_2 вторичных терпеновых спиртов: *цис*- (1) и *транс*-вербенола (2), борнеола (3), *изо*-борнеола (4), ментола (5) и *изо*-пинокамфеола (6). Показано, что на

процесс окисления влияют структура исходного соединения, природа растворителя и катализатора.

Известно, что окислению легче всего подвергаются С-Н связи вторичных углеродных атомов, находящихся в α -положении к двойной связи [7]. Это подтверждается результатами окисления ClO_2 вторичных аллильных (*цис*- и *транс*-вербенолов) и насыщенных спиртов (борнеола и *изо*-борнеола). Окисление 1 и 2 легко можно осуществить без катализатора в EtOH или Py в течение 1,5-4 часов при комнатной температуре с конверсией 89-100% и содержанием вербенона (7) по ГЖХ 68-79% (табл. 1, строчки 1,2,4,5), тогда как окисление 3 и 4 лучше проводить в присутствии катализатора (табл. 2, строчки 3,7).

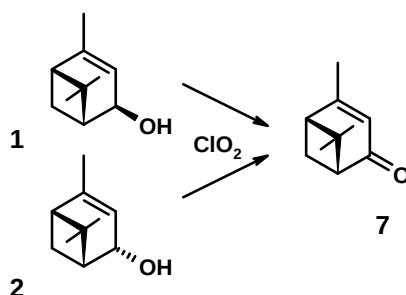


Таблица1.

Результаты окисления *цис*- и *транс*-вербенола диоксидом хлора.

Субстрат	Растворитель	Катализатор	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	Содержание вербенона по ГЖХ, %
<i>цис</i> -Вербенол	EtOH	—	20	1.5	100	73
	Py	—	20	2	100	79
<i>транс</i> -Вербенол	CCl_4	—	30-35	3	65	30
	Py	—	20	4	89	68
	Py	—	50-55	3	100	78
	Py	ZrOCl_2	20	3	73	51

Наилучшим растворителем для всех субстратов оказался пиридин. В CCl_4 образуется значительное количество побочных продуктов. Так, при окислении транс-вербенола при конверсии 65% содержание вербенона

всего 30%, а камфоры (**8**) 23 и 30% при степени превращений борнеола и изо-борнеола 41 и 54% соответственно (табл. 1 и 2).

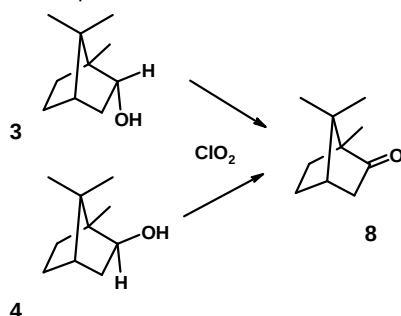


Таблица 2.

Результаты окисления борнеола и изо-борнеола диоксидом хлора.

Субстрат	Растворитель	Катализатор	Время, ч	Конверсия, %	Содержание камфоры по ГЖХ, %
Борнеол	CCl_4	—	5	41	23
	Py	—	5	33	32
	Py	ZrOCl_2	5	100	100
<i>i</i> -Борнеол	CCl_4	—	5	54	30
	Py	—	2	56	55
	Py	—	5	100	98
	Py	ZrOCl_2	3	100	100

Стереохимическое расположение гидроксильных групп также влияет на процесс окисления. *Цис*-вербенол и *изо*-борнеол окисляются быстрее, чем соответствующие им эпимеры. Это свидетельствует о том, что подход окислителя легче происходит с менее затрудненной

стороны молекулы исходного соединения. Достаточно устойчив к окислению ClO_2 оказался ментол. Так, в CCl_4 он практически не окисляется ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 50°C , в пиридине за 5 часов конверсия **5** составляет 79%.

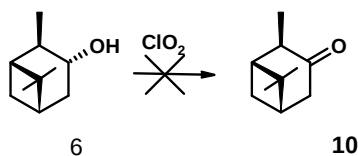
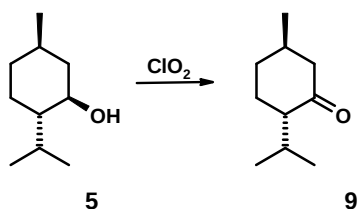


Таблица 3.

Результаты окисления ментола и *изо*-пинокамфеола диоксидом хлора.

Субстрат	Растворитель	Катализатор	T, °C	Время, час	Конверсия, %
Ментол	CCl ₄	—	20-50	8	Реакция практически не идет
	Py	—	20	4	53
	Py	—	20	5	79
	Py	ZrOCl ₂	20	1	42
	Py	ZrOCl ₂	20	2	59
	Py	ZrOCl ₂	20	3	100
<i>изо</i> -Пинокамфеол	Py	ZrOCl ₂	50-55	5	Реакция практически не идет

При этом необходимо отметить, что в результате реакции образуется исключительно ментон (9), тогда как при окислении ментола соединениями Cr⁺⁶ почти всегда образуется некоторое количество *изо*-ментона [8]. Самым стереохимически затрудненным для окисления ClO₂ оказался *изо*-пинокамфеол, реакция с которым практически не идет даже при нагревании до 50-55 °C в течение 5 ч в присутствии катализатора (табл.3, строка 7).

Благотворное влияние на процесс окисления ClO₂ оказывают катализаторы. Так, в присутствии ZrOCl₂ почти в два раза сократилось время окисления *изо*-борнеола, а конверсия борнеола увеличилась с 33% (без катализатора) до 100. Количественный выход ментона (9) был получен при комнатной температуре за 3 часа в присутствии каталитических количеств оксихлорида циркония.

Далее было проведено исследование влияния при-

роды металла некоторых ацетилацетонатов (Fe⁺², Al⁺³, Cu⁺², Co⁺², VO⁺²), количества катализатора и продолжительности реакции на процесс окисления борнеола. Результаты приведены в таблицах 4 и 5. При использовании ацетилацетонатов меди, кобальта и оксида ванадия происходит ускорение реакции окисления, выход камфоры достигает 100%. Ацетилацетонат алюминия практически не влияет на процесс окисления, а ацетилацетонат железа (II) выпадает в осадок предположительно в виде оксида железа, который тормозит реакцию окисления. Из результатов исследования видно, что наиболее активным катализатором окисления борнеола является VO(асас)₂ – при использовании его в количестве 1,5 вес.% в течение 3 часов выход камфоры количественный. Увеличение катализатора от 0,8 до 10 вес.% не влияет на конверсию и выход камфоры, которые составляют почти 100% (растворитель – пиридин, время – 5 часов).

Таблица 4.

Влияние природы металла катализатора на окисление борнеола ClO₂
(растворитель – пиридин, время 5 часов, катализатор 10 вес. %).

Катализатор	Конверсия, %	Содержание камфоры по ГЖХ, %
-	33	32
Fe(асас) ₃	9	6
Al(асас) ₃	14-34	13-33
Cu(асас) ₂	45-49	45-48
Co(асас) ₃	73-98	72-98
VO(асас) ₂	100	100

Таблица 5.

Влияние продолжительности окисления борнеола ClO₂ в присутствии VO(асас)₂
(растворитель – пиридин, количество катализатора 1,5 вес %).

Время, час	Конверсия, %	Содержание камфоры по ГЖХ, %
1	38	38
2	70	69
3	100	100

Экспериментальная часть.

ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором; капиллярная колонка 60м-0,251мм, фаза HP-5MS, газ-носитель – аргон. Идентификацию продуктов реакции осуществляли сравнением с известными веществами методами ГЖХ и ТСХ.

ТСХ выполняли на пластинах Silufol и Сорбфил, элюенты: диэтиловый эфир-гептан, проявитель 3% раствор ванилина в EtOH. ClO_2 в виде водного раствора с концентрацией 5-7 г/л предоставлен ОАО «МОНДИ Сыктывкарский ЛПК». Концентрацию ClO_2 определяли йодометрическим титрованием по известной методике [9]. В работе использовали коммерчески доступные борнеол, изо-борнеол, ментол, камфору, очищенные перекристаллизацией. По опубликованным ранее методикам по-

лучили: цис-вербенон [10], транс-вербенон [11] и вербенон [12], изо-пинокамфеол [13]. В реакциях использовали химически чистые растворители и свежеперегнанный пиридин.

Общая методика окисления терпеновых спиртов.

Навеску исходного соединения (1-6) растворяли в 10 мл растворителя и при перемешивании пропускали поток ClO_2 с воздухом (концентрация водного раствора ClO_2 5-6 г/л). Реакцию контролировали методом ТСХ. Затем отгоняли растворитель, реакционную смесь разбавляли диэтиловым эфиром, промывали 5-10% H_2SO_4 (при использовании Ру), насыщенным раствором NaCl и сушили Na_2SO_4 или MgSO_4 . После удаления эфира, реакционную смесь анализировали методом ГЖХ сравнением с известными веществами (7-10).

Литература

- Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В.. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, 1779 [Russ. Chem. Bull, 2003, **8**, 1877 (Engl. Transl)].
- B.G. Gordon, R.G. Kieffer, D.H. Rosenblatt, J. Prog. Inorganic Chemistry, 1972, **15**, 201.
- Кучин А.В., Рубцова С.А., Логинова И.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2001, **3**, 813 [Russ. Chem. Bull, 2001, **3**, 432 (Engl. Transl)].
- Кучин А.В., Фролова Л.Л.. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2000, 1658 [Russ. Chem. Bull, 2000, **49**, 1647 (Engl. Transl)].
- Кучин А.В., Дворникова И.А., Налимова И.Ю.. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 2025 [Russ. Chem. Bull, 1999, **48**, 2001 (Engl. Transl)].
- Кучин А.В., Рубцова С.А., Карманова Л.П.. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, 2110 [Russ. Chem. Bull, 1998, **47**, 2051 (Engl. Transl)].
- Эммануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. М.: Наука, 1965, 375 с.
- H.C. Brown, C.P. Jang, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2952.
- Туманова Т.А., Флис И.Е. *Физико-химические основы отбелки*. Лесная промышленность, 1972, 236-237.
- Фролова Л.Л., Древалъ И.В., Пантелеева М.В., Ипатов Е.У., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, 475 [Russ. Chem. Bull, 2003, **52**, 498 (Engl. Transl)].
- R.Mori, Agric. Biol. Chem., 1976, **40**, 415.
- Патент РФ 2250208, 2005.
- H.C. Brawn., K.J. Murray, J.A. Snover, G. Zweifer, J. Am. Chem. Soc., 1960, **83**, 4233.

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР $\text{VO}(\text{Acac})_2$ -КАТАЛИЗИРУЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФОКСИДОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

Судариков Д.В.

Лаборатория сероорганических соединений

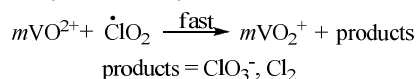
Окисление сульфидов диоксидом хлора в соотношении субстрат/окислитель, равном 1:0.5 в CH_2Cl_2 , CCl_4 , AcOEt или без растворителя, приводит к 95-100% конверсии сульфида, давая соответствующий сульфоксид с выходом 89-98%; образование сульфона не превышает 2-3% [1-3]. С целью расширения области синтетического применения диоксида хлора, мы использовали его для получения сульфонов. Но, увеличивая количество окислителя до соотношения субстрат/окислитель равном 1:1, нам не удалось добиться количественных выходов по сульфону. Поэтому реакция окисления сульфоксидов в сульфоны может быть хорошей моделью для проведения каталитического окисления.

Среди различных методов получения сульфонов наиболее широко используется метод прямого окисления сульфидов и сульфоксидов. Для этого используются различные окислители: пероксид водорода, пероксокислоты, гидропероксиды, хлор, оксиды азота, кислород или озон [4-6]. Основным окислителем является пероксид водорода, главным образом в уксусной кислоте [7,8]. Для получения сульфонов из сульфоксидов в гомогенной среде используются различные соединения переходных

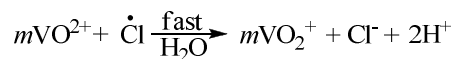
металлов в качестве катализаторов (W, Mo, V) [9-11].

Известно, что соединения ванадия (V) являются одноплетронными окислителями $[\text{V}(\text{V})-\text{V}(\text{IV})]$ и широко используются во многих органических реакциях. За последние 40 лет значительное количество публикаций включают применение $\text{VO}(\text{acac})_2$ как катализатора переноса кислорода в реакциях окисления алканов, алкенов, спиртов, аминов, сульфидов, сульфоксидов и пр. в присутствии широко используемого ТВНР или молекулярного кислорода в качестве окислителя [12].

Авторы работы [13], исследовав кинетику реакции диоксида хлора и ванадия (IV) в водной среде утверждают, диоксид хлора с большой скоростью окисляет ион ванадила до ванадий (V) диоксокаатиона. Среди продуктов этой реакции присутствуют хлорат ион и хлор, которые уже с меньшей скоростью окисляют ион ванадила до ванадий(V) диоксокаатиона. Важно заметить, что диоксид хлора реагирует с ванадием (IV) примерно в 100 раз быстрее, чем хлорат ион.



Среди интермедиатов, предположительно, возможен радикал хлора, который также с большой скоростью окисляет ванадий (IV) [14].



В настоящей работе представлены результаты окисления сульфоксидов диоксидом хлора в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$. Каталитическое окисление дипропил- и метилфенилсульфоксидов при комнатной температуре в CH_2Cl_2 и CH_3COOH приводит к об-

разованию сульфонов с выходом 80-100% (схема 1). Минорными продуктами являются хлоропроизводные сульфоксидов. Очевидно, что непосредственно окислителем сульфоксидов в системе $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-ClO}_2$ -сульфоксид является ванадий (V) диоксокаation.

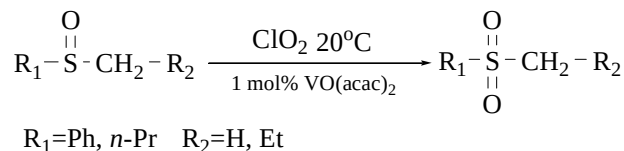


Схема 1. Окисление сульфоксидов диоксидом хлора в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$.

В подтверждение действия $\text{VO}(\text{acac})_2$ как катализатора переноса кислорода были проведены дополнительные ЭПР-эксперименты.

Известно, что ванадил ион имеет спектр ЭПР (октет с константой на ванадии порядка 108G) (рис. 1). Диоксид хлора также имеет спектр ЭПР (квартет с константой на хлоре порядка 17G) (рис. 2). При добавлении в систему

сульфоксид- $\text{VO}(\text{acac})_2$ -растворитель диоксида хлора, спектр ЭПР ванадил иона постепенно исчезает. При полном исчезновении спектра ванадила появляется спектр ЭПР диоксида хлора. При нагревании ампулы до температуры окружающей среды по истечении 15 мин исчезает спектр ЭПР диоксида хлора и вновь появляется спектр ЭПР ванадил иона.

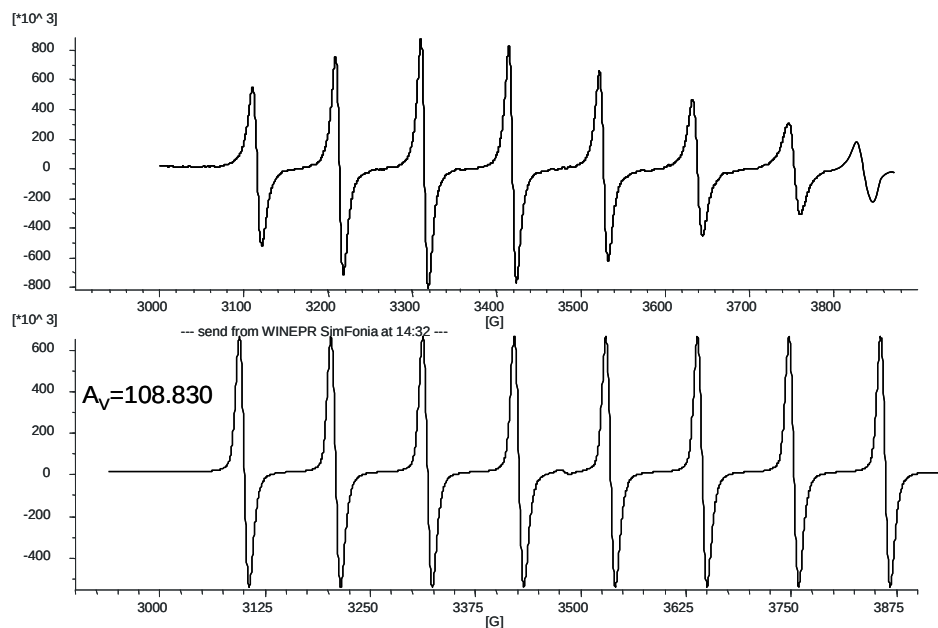


Рис. 1. ЭПР-спектр ванадил иона в AcOH и теоретически рассчитанный программой *SimFonia*.

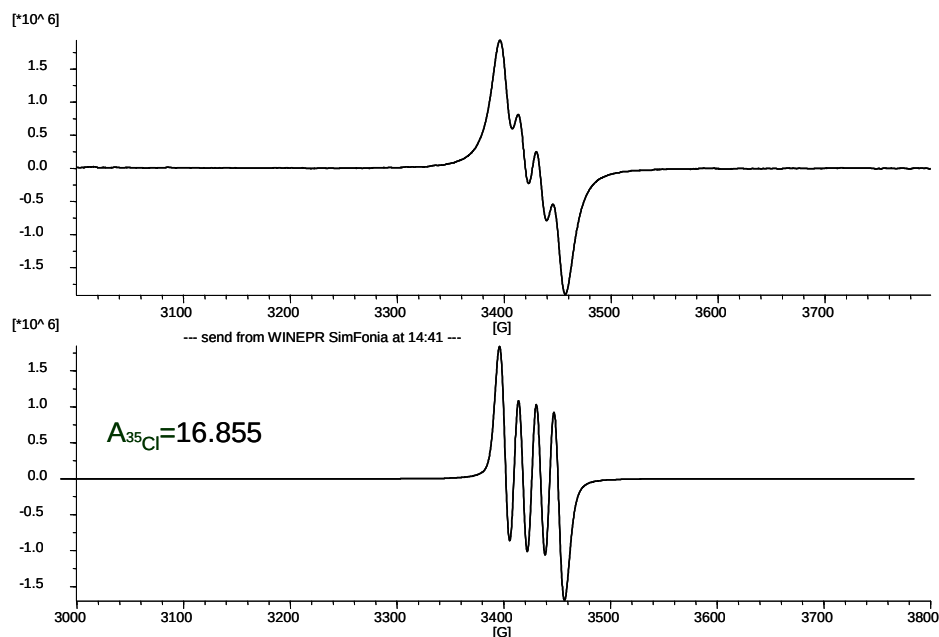


Рис. 2. ЭПР-спектр диоксида хлора в AcOH и теоретически рассчитанный программой SimFonia.

По этим данным можно сделать вывод, что непосредственно окислителем сульфоксида является не диоксид хлора, а соединения ванадия в высшей степени окисления, предположительно VO_2^+ (ванадий (V) диоксо-

катион). И в целом, в реакции $\text{VO}(\text{acac})_2$ будет являться одно-электронным переносчиком. Предполагаемый механизм действия катализатора показан в схеме 2.

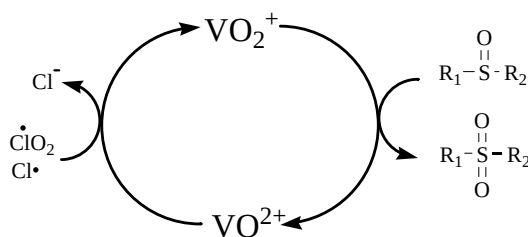


Схема 2. Предполагаемая схема действия катализатора.

При окислении дипропил- и метилфенилсульфоксидов без катализатора при комнатной температуре в CH_3COOH конверсия сульфоксидов не превышала 20-25%. Продуктами реакции являются сульфоны и хлоропроизводные сульфоксидов (схема 3). Повышение температуры до 80°C приводит к увеличению конверсии

сульфоксидов до 98-100% в CH_3COOH . В случае с метилфенилсульфоксидом выходы метилфенилсульфона и хлорометилсульфинилбензола составляют 25 и 75% соответственно. Из дипропилсульфоксида мы получили сульфон (выход 15%) и два монохлорпроизводных сульфоксида (10% и 75%).

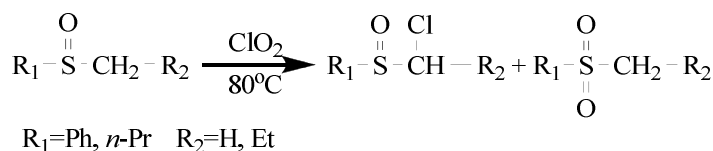


Схема 3. Окисление сульфоксидов диоксидом хлора без катализатора.

Вероятно, образование хлоропроизводных соединений связано не с прямым взаимодействием с окислителем, а с реакциями радикалов, образующихся при термоллизе диоксида хлора. Так, при окислении замещенных фенолов диоксидом хлора среди продуктов реакции присутствовали 2-хлоро-1,4-бензохинон и 2,6-дихлоро-1,4-бензохинон.¹⁵ Циклоалканы и гомологи бензола медленно взаимодействуют с

диоксидом хлора, образуя хлорированные продукты [16]. При окислении низших спиртов диоксидом хлора при $70-80^\circ\text{C}$ основными продуктами являются кетоны и хлоркетоны [17, 18].

Для подтверждения присутствия радикалов Cl были проведены дополнительные ЭПР-эксперименты.

Методом ЭПР с применением спиновой ловушки фенил-*трет*-бутил-нитрона (ФБН) было обнаружено, что при окислении дипропилсульфоксида и ме-

тилфенил сульфоксида диоксидом хлора появляются парамагнитные частицы – аддукты радикала с ФБН (рис. 3).

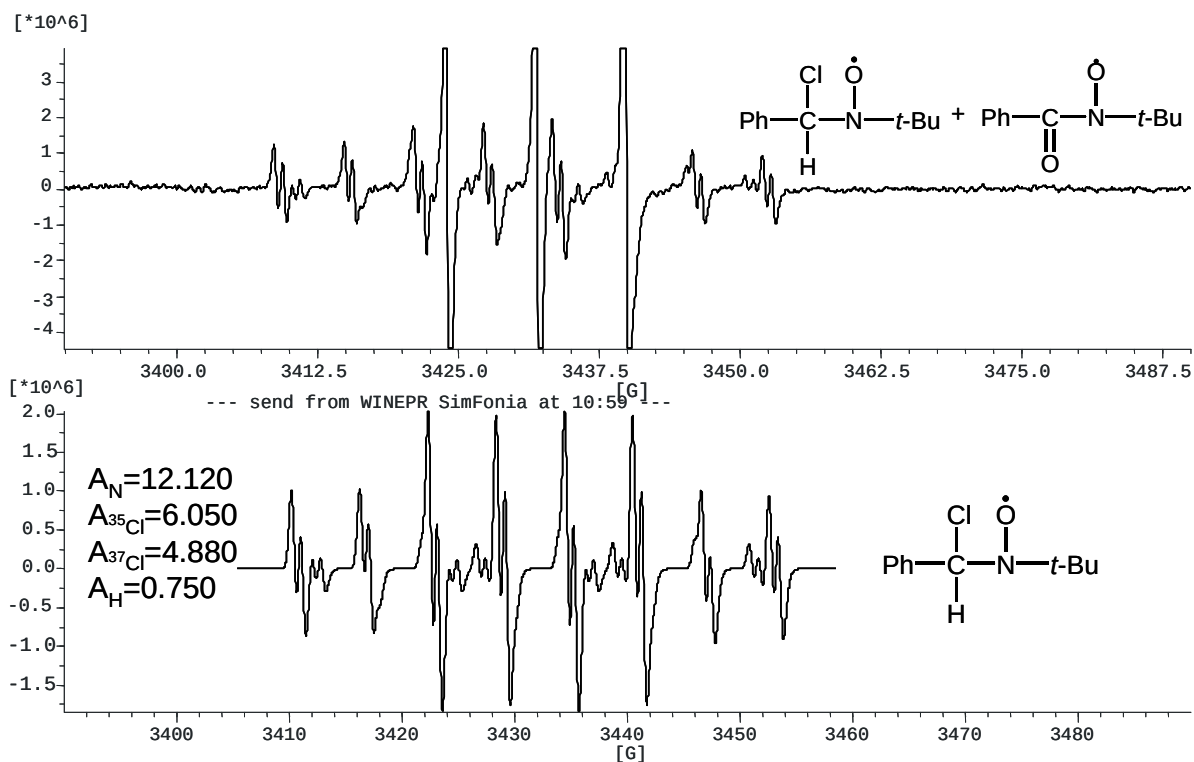


Рис. 3. ЭПР-спектры аддуктов ФБН в реакции метилфенилсульфоксида с диоксидом хлора и рассчитанный программой SimFonia для аддукта ФБН с Cl₂.

На рис. 3 представлены ЭПР-спектры аддуктов ФБН (наложение спектров двух веществ α-хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида и бензоил-*трет*-бутилнитроксида) в реакции метилфенилсульфоксида в толуоле при 253 К с диоксидом хлора (а) и рассчитанный программой SimFonia для аддукта ФБН с Cl₂ (б). В ЭПР-спектре α-хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида наименьший дублет

дает β-водородный атом с константой СТВ 0.75-0.88. Перекрывающиеся квартеты подтверждают расщепление на изотопах ³⁵Cl (75.4%, A₃₅Cl = 6.05G) и ³⁷Cl (24.6%, A₃₇Cl = 4.88G). Наибольшую константу расщепления A_N = 12.12 G дает азот. Механизм образования α-хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида показан в схеме 4 [19].

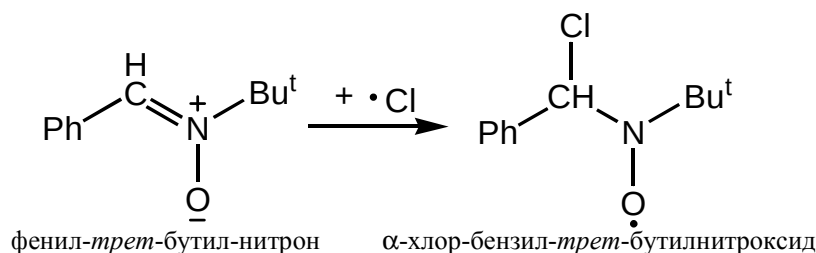


Схема 4. Образование α-хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида.

В спектре соединения бензоил-*трет*-бутилнитроксида наблюдается триплет с константой расщепления A_N = 8.1 G. Бензоил-*трет*-бутилнитроксид образуется в результате непосредственного взаимодействия диокси-

да хлора с фенил-*трет*-бутил-нитроном. Механизм образования бензоил-*трет*-бутилнитроксида предположительно следующий (схема 5) [20].

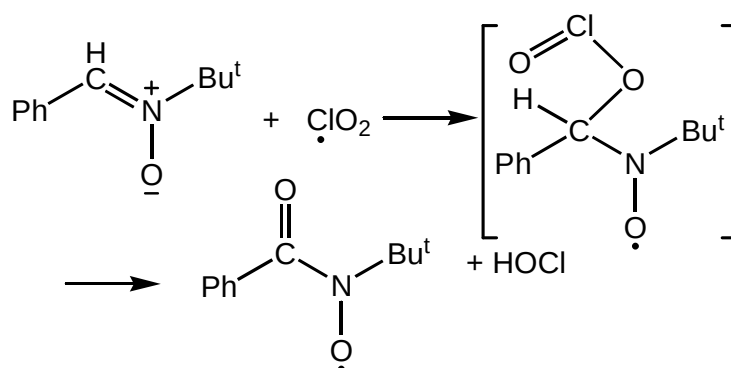


Схема 5. Механизм образования бензоил-трет-бутилнитроксида.

Таким образом, система $\text{ClO}_2\text{-VO}(\text{асас})_2$ показала себя как хороший окислитель на модельной реакции окис-

ления сульфоксидов в сульфоны и может быть апробирована на других субстратах.

Экспериментальная часть

Газохроматографические анализы проводились на хроматографе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором; колонки размером 3×3000 мм. Неподвижная фаза: СКТФ-50, нанесенная на "Chromatopon - N - AW - DMCS, газ-носитель – гелий, температурном режиме от 50 до 250°C со скоростью нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре FINNIGAN TRACE DSQ. Колонка – RM-5MS, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, температура колонки: $50\text{--}220^\circ\text{C}$, скорость газ-носителя – $4^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ИК-спектры снимались на приборе MIR-8000 в тонком слое ($0.2 - 0.5 \text{ мм}$) и таблетках KBr в области поглощения $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

ЯМР ^1H записывали на спектрометрах "Tesla BS-467-A" (80 МГц).

ЭПР-спектры записывали на спектрометрах Спектрометр ЭПР Bruker "EMX-8/2,7. Внешний стандарт – ДФПГ (дифенилпикрилгидразил). Растворители – Et_2O , Tol, CCl_4 , Bz, AcOH.

Изучение механизма каталитического окисления

$\text{VO}(\text{асас})_2$ и избыток субстрата растворяли в очищенном растворителе, дегазировали под вакуумом при 180°C . Прибавляли очищенный на силикагеле дробным десорбированием диоксид хлора. Размораживали систему и помещали ампулу в резонатор ЭПР-спектрометра. Спектры снимали в интервале температур $-20^\circ\text{C} - +25^\circ\text{C}$.

метилфенилсульфон. т. пл. $86\text{--}88^\circ\text{C}$; ИК ($\bar{\nu}\text{см}^{-1}$): 1151, 1306 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$); МС, m/z (%): 156 (65) $[\text{M}]^+$, 141 (32) $[\text{PhSO}_2]^+$, 125 (5) $[\text{PhSO}]^+$, 94 (45), 77(100) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$; ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 2.96 с (3H, CH_3), 7.44-7.60 м (3H, Ar); 7.79-7.91 м (2H, Ar).

хлорометилсульфинилбензол. ИК ($\bar{\nu}\text{см}^{-1}$): 1058 ($\text{S}=\text{O}$); МС, m/z (%): 174,5 (6) $[\text{M}]^+$, 125 (100) $[\text{PhSO}]^+$, 110 (5) $[\text{PhS}]^+$, 97 (20), 77(13) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 4.16-4.45 м (2H, CH_2Cl); 7.23-7.41 м (5H, Ar).

дипропилсульфон. т. пл. $29.5\text{--}30.5^\circ\text{C}$; ИК ($\bar{\nu}\text{см}^{-1}$): 1125, 1310 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$); МС, m/z (%): 150 (10) $[\text{M}]^+$, 134 (11) $[\text{n-Pr}_2\text{SO}]^+$, 108 (100) $[\text{n-PrSO}_2]^+$, 93 (4) $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}]^+$, 63(6) $[\text{CH}_2\text{SO}]^+$; ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0.99 т (3H,

Изучение механизма некаталитического окисления с использованием спиновых ловушек

Спиновые ловушки 2-метил-2-нитрозопан (МНП) и фенил-трет-бутилнитрон (ФБН) и избыток субстрата растворяли в очищенном растворителе, дегазировали под вакуумом при -180°C . Прибавляли очищенный на силикагеле дробным десорбированием диоксид хлора. Размораживали систему и помещали ампулу в резонатор ЭПР-спектрометра. Спектры снимали в интервале температур $-20^\circ\text{C} - +25^\circ\text{C}$.

Общая методика окисления сульфоксидов

5 ммоль сульфоксида и 0.05 ммоль $\text{VO}(\text{асас})_2$ растворяли в 10 мл CH_3COOH . После перемешивания в течение 5 мин, при комнатной температуре с интенсивным перемешиванием по каплям добавляли раствор 2.5 ммоль ClO_2 в CH_3COOH (0.1 моль/л). Система перемешивалась в течение 3-4 часов при 20°C . После удаления уксусной кислоты под вакуумом, остаток растворяли в 100 мл диэтилового эфира и промывали 50 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . Органическую фазу сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Содержание продуктов определяли методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Сульфон перекристаллизовывали из этанола. Препаративные выходы 50-70 %.

Окисление сульфоксидов без катализатора проводили аналогично вышеупомянутой методике. Смесь хлор-сульфоксидов (*,**) идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, 7,2 Hz), 1.54-2.00 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.86 т (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, 7,2 Hz).

1-хлоро-2-(пропилсульфинил)пропан*. МС, m/z (%): 168 (10) $[\text{M}]^+$, 92 (100) $[\text{n-PrSO}]^+$, 77 (16) $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}]^+$, 63(37) $[\text{CH}_2\text{SO}]^+$; ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): в смеси с (**) 4.20-4.45 м (1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$).

1-хлоро-3-(пропилсульфинил)пропан.** МС, m/z (%): 168 (10) $[\text{M}]^+$, 92 (100) $[\text{n-PrSO}]^+$, 77 (16) $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}]^+$, 63(37) $[\text{CH}_2\text{SO}]^+$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): в смеси с (*) 3.69-3.90 м (2H, $\text{CH}_2(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

бензилфенилсульфон. ИК ($\bar{\nu}\text{см}^{-1}$): 1130, 1310 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$); ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 4.32 с (2H, CH_2), 7.07-7.65 м (10H, 2Ar).

хлоро-бензилфенилсульфоксид. ИК ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 1060 (S=O); ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 4.72 с (1H, CHCl_2), 7.12-7.30 м (5H, CH_2Ph), 7.35-7.73 м (5H, Ph).

хлоро-бензилфенилсульфон. ИК ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 1133, 1315 (O=S=O); ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 5.12 с (1H, CHCl_2), 7.15-7.36 м (5H, CH_2Ph), 7.38-7.75 м (5H, Ph).

н-пропил-н-бутилсульфон ИК ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 1125, 1310 (O=S=O); ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0.93 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 7,2 Hz), 1.05 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, 7,5 Hz), 1.38-1.52 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.73-1.90 м (2H, 2H

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), (2H, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

метилбутилсульфон: ИК ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 1160, 1320 (O=S=O); ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 0.84 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 8,0 Hz), 1.40-1.52 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.37-1.85 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.87 с (3H, CH_3), 2.96-3.01 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); Найдено (%): C, 44.01; H, 8.93; S, 23.67. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено (%): C, 44.12; H, 8.82; S, 23.53.

Литература

1. A.V. Kutchin, S.A. Rubtsova, L.P. Karmanova, S.N. Subbotina, I.V. Loginova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 1998, **10**, 2110 (*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 1998, **10**, 2051)
2. A.V. Kutchin, S.A. Rubtsova, I.V. Loginova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2001, **3**, 813 (*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2001, **3**, 432).
3. A.V. Kutchin, S.A. Rubtsova, I.V. Loginova, S.N. Subbotina, *Zh. Org. Khim.*, 2000, **12**, 1873 (*Russ. J. Org. Chem.* 2000, **12**, 1873).
4. W.E. Truce, T.C. Klinger, W.W. Brand, in: S. Oae (Ed.), *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, New York, 1977, p. 527, and references therein.
5. S. Oae, *Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism*, CRP Press, Boca Raton, 1991, p. 253.
6. O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.*, 1987, **52** 5093.
7. M. Portelli, B. Soranza, *Ann. Chim.*, 1962, **52**, 1280.
8. N. Furukawa, Y. Konno, H. Tsuruoka, H. Fujihara, S. Ogawa, *Chem. Lett.*, 1989, 1501.
9. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 53.
10. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.*, 1982, **16**, 69.
11. K.A. Vassel, J.M. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5291.
12. T. Hirao, *Chem. Rev.*, 1997, **8**, 2707-2724.
13. W.S. Melvin, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, **8**, 1912.
14. K. Dreyer, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, **6**, 1176.
15. G. Gordon, R.G. Kieffer, D.H. Rosenblatt, *Progr. Inorg. Chem.*, 1972, vol. **15**, 201-286.
16. J. Jalowiczor, *Zesz. Nauk. Politech. Szczecin.*, 1968, **8**, 105-115.
17. C.B. Sharma, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, **19**, 1-2, 167-173.
18. C.B. Sharma, *Rev. Roum. Chim.*, 1983, **28**, 11-12, 967-975.
19. Edward G. Janzen, Bruce R. Knauer, Lewis T. Williams, William B. Harrison, *J. Phys. Chem.*; 1970; **74**(15); 3025-3027.
20. Ozawa T, Miuna Y, Ueda J., *J. Free Radical Biol. Med.*, 1996, **20**; 837-841.

НЕОЖИДАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А ПОД ДЕЙСТВИЕМ

БИС-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО)-МЕТАНА

Белых Д.В.^{1,®}, Тарабукина И.С.¹, Груздев И.В.², Кучин А.В.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН;

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Действием бис(N,N-диметиламино)метана на метилфеофорбид а впервые получены 13(2)-N,N-диметил-аминометильное производное метилфеофорбида а и 13-диметиламидное производное хлорина е₆ с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15. Найдены условия получения последнего из перечисленных выше хлоринов как непосредственно из метилфеофорбида а, так и из продукта его аминометилирования. Предложены механизмы протекающих реакций.

Разработка методов химической модификации производных хлорофилла а, таких как метилфеофорбид а (I) (схема 1), представляет большой интерес в связи с перспективностью получаемых хлоринов в качестве противоопухолевых препаратов [1, 2]. Экзоцикл соединения (II) и его аналогов является реакционным центром, вступающим в самые разнообразные реакции, многие из которых используются для синтеза различных хлориновых соединений [3-7]. Известно [8], что бис(N,N-диметилами-

но)метан (II) может быть использован для генерирования диметиламинометильного катиона (III) (схема 1). Аналогичный катион образуется в реакции Манниха. Действие такого электрофила на карбонильные соединения приводит к образованию соответствующих диметиламинометильных производных. В связи с этим взаимодействие бисамина (II) с соединением (I) может представлять интерес с точки зрения синтеза новых хлоринов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие бис(N,N-диметиламино)метана (II) с метилфеофорбидом а (I) в различных условиях (схема 1). Оказалось, что при 10-12°C в смеси ТГФ с уксусной кислотой происходит аминометилирование в α -положении по отношению к кето-группе экзоцикла I с образованием 13(2)-диметил-аминометильного производного (IV). Строение IV было подтверждено данными ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. По сравнению со спектром ЯМР ^1H метилфеофорбида а I, в спектре полученного соединения

отсутствует синглет, соответствующий протону в положении 13(2) экзоцикла и наблюдаются сигналы протонов диметиламинотетильной группы (рис. 1). В ИК-спектре полученного соединения наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям метиленовой группы диметиламинотетильного заместителя. Эта группа проявляется также в спектре ЯМР ^1H в виде мультиплета АВ-системы (рис. 1). Метильные группы при атоме азота диметиламинотетильного заместителя наблюдаются в виде синглета при 1.84 м.д. (рис.1). Использование масс-спектрометрии для исследования строения соединения (**IV**) не позволило получить однозначных результатов. Хотя в полученном масс-спектре наблюдался пик молекулярного иона, соответствующий структуре **IV**, основные осколочные ионы отвечают фрагментации изомерного ему молекулярного иона **V**. По всей вероятности, при нагревании раствора образца в ходе масс-спектрометрического исследования происходит изомеризация соединения (**IV**) (см. ниже), и ионизации с последующей фрагментацией подвергаются уже молекулы образовавшегося хлорина (**V**). Интересно, что аминотетилирование метилфосфорбида **a** (**I**) происходит стереоселективно, образуется только 13(2)R-диастереомер. Стереохимия атома углерода в положении 13(2) в молекуле (**IV**) была установлена на основании данных ROESY: кросс-пики, соответствующие взаимодействию протонов диметиламинотетильного заместителя в положении 13(2) с протонами пропionateго заместителя в положении 17, имеют значительно большую интенсивность пиков, соответствующих взаимодействию пропionateго заместителя в положении 17 с 13(2)-карбометоксильной группой. Это соответствует расположению 17-пропionateго фрагмента и диметиламинотетильного заместителя по одну сторону макроцикла. Стереоселективность протекания реакции можно объяснить особенностями строения субстрата. По всей видимости, енольная форма **I** не является строго плоской, карбометоксильная группа в положении 13(2) несколько вытеснена в трансoidное положение по отношению к метилпропionateму заместителю в положении 17 за счет взаимного отталкивания этих заместителей. Поэтому при электрофильной атаке кратной связи енольной формы противоположная сторона ее оказывается стерически более доступной. В результате образуется только один диастереомер с диметиламинотетильным заместителем, расположенным по одну сторону плоскости хлоринового макроцикла с 17-пропionateм фрагментом.

При длительном выдерживании 13(2)-диметиламинотетильного производного (**IV**) при комнатной температуре в смеси ТГФ с уксусной кислотой происходит его изомеризация с образованием 13-диметиламидного производного хлорина e_6 с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15 (**V**) (Схемы 1-3). Строение **V** было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. В ИК-спектре полученного соединения отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы в положении 13(1), что указывает на размыкание экзоцикла, и наблюдается полоса «Амид I», что свидетельствует об образовании амидной группы. В масс-спектре полученного соединения наблюдаются пики одно- и двухзарядных молекулярных ионов **V**, а также ряд пиков, соответствующих осколочным ионам, образующимся при фрагментации

молекулярного иона. Интересно, что, в отличие от многих производных хлорофилла **a**, при фрагментации молекулярных ионов, от которых отщепляется пропionateный заместитель в положении 17, основное направление фрагментации молекулярного иона **V** заключается в отщеплении 13-диметиламидной группы. Изменение основного направления фрагментации можно объяснить снятием стерических затруднений в молекуле при отщеплении амидной группы, делающим это направление фрагментации более выгодным. В спектре ЯМР ^1H полученного соединения наблюдаются дуплеты винильных протонов фрагмента метилового эфира акриловой кислоты в положении 15(2) и синглеты N,N-диметиламидной группы в положении 13 (рис. 2). Отнесения сигналов в спектре ЯМР ^1H соединения **V** были выполнены при сравнении со спектром полученного ранее [6,7] хлорина e_6 13-N,N-диметиламида-15,17-диметилового эфира (**XVIII**) (схема 1). Исследование соединения **V** при помощи спектроскопии ЯМР показывает, что оно существует в виде четырех изомеров. Спектр ЯМР ^1H **V** может быть интерпретирован как наложение спектров четырех хлоринов. Накладывающиеся спектры одинаковы по количеству и мультиплетности сигналов и отличаются их химическими сдвигами, причем наибольшие отличия в значениях химических сдвигов наблюдаются для сигналов винильных протонов в положении 15 и синглетов метильных групп диметиламидного фрагмента в положении 13 (см. экспериментальную часть и рис. 2). Мы предполагаем, что, для соединения (**V**) реализуются атропоизомеры с различным взаимным расположением плоскостей хлоринового макроцикла, амидной группы в положении 13 и фрагмента метилового эфира акриловой кислоты в положении 15 (схема 1). Появление четырех атропоизомеров для соединения (**V**) может быть обусловлено затруднением вращения вокруг связей (13)C-(13(1))C и (15)C-(15(1))C (схема 1). Аналогичное явление наблюдалось при исследовании производных хлорина e_6 с третичными амидными группами в положении 13, таких как хлорин e_6 13-N,N-диметиламид-15,17-диметиловый эфир (**XVIII**): такие соединения существуют в виде двух изомеров, отличающихся друг от друга взаимным расположением хлоринового макроцикла и 13-амидной группы [6,7] (схема 1). Количество атропоизомеров можно определить, анализируя область сигналов мезо-протонов спектров ЯМР ^1H исследуемых хлоринов (рис. 3). В случае хлорина e_6 13-N-метиламида-15,17-диметилового эфира (**XIX**) реализуется только один из возможных атропоизомеров и в спектре наблюдается только один набор сигналов мезо-протонов. В случае хлорина e_6 13-N,N-диметиламида-15,17-диметилового эфира (**XVIII**) образуются два атропоизомера, каждому из которых соответствует свой набор сигналов мезо-протонов. Четырем атропоизомерам соединения (**V**) в спектре ЯМР ^1H наблюдается четыре набора сигналов мезо-протонов. Аналогичные особенности имеют и сигналы других протонов 13-амидов хлорина e_6 , однако сигналы отдельных атропоизомеров далеко не всегда хорошо разрешены (рис. 2).

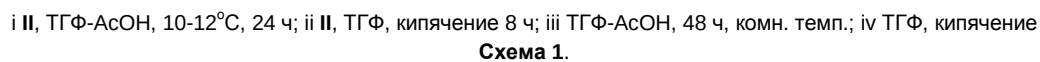
Возможные механизмы образования соединения (**V**) приведены на схемах 2 (механизм 1) и 3 (механизм 2). Первый механизм включает образование продукта аминотетилирования (**IV**) с последующей его изомеризацией. Второй – заключается в нуклеофильной атаке на

13(1)-карбонильный атом углерода с последующим размыканием экзоцикла, миграцией диметиламинотильного катиона (III) и отщеплением молекулы диметиламина, приводящим к формированию кратной связи метакрилового заместителя.

Возможность реализации механизма 1 подтверждается синтезом и изучением реакций продукта аминотилирования (IV). Как было отмечено выше, соединение (IV) может быть получено при действии бис-амина (II) на метилфеофорбид а (I) при 10-12°C в смеси ТГФ с уксусной кислотой. Присутствие в реакционной смеси уксусной кислоты обеспечивает генерирование катиона (III) и, в то же время, реакция при низкой температуре позволяет избежать изомеризации соединения (IV). Соединение (IV) изомеризуется с образованием хлорина (V) при кипячении в ТГФ без добавления каких-либо дополнительных реагентов. Для достижения полной конверсии в этих условиях необходимо продолжительное нагревание (10 часов), и выход продукта изомеризации (V) не высок (около 20%). Осуществление изомеризации соединения (IV) при кипячении в ТГФ и ее протекание в камере масс-спектрометра при нагреве образца (см. выше) подтверждают возможность образования соединения (IV) в качестве промежуточного продукта в реакции бис-амина (II) с метилфеофорбидом а (I) (схема 1). Присутствие в реакционной смеси слабой кислоты способствует превращению соединения (IV) в хлорин (V). Изомеризацию можно осуществить даже при комнатной температуре, если проводить ее в смеси ТГФ с уксусной кислотой в соотношении 1:1 по объему. Снижение температуры изомеризации и увеличение выхода продукта реакции (V) при добавлении кислоты происходит, по всей видимости, за счет протонирования карбонильной группы экзоцикла соединения (IV), которое способствует нуклеофильной атаке атома углерода в положении 13(1) со стороны диметиламинного фрагмента. Этот факт, в свою очередь, свидетельствует о предпочтительности протекания превращения непосредственно частицы (VII) в хлорин (V) (схема 2) без отщепления протона, что также согласуется с предложенным механизмом. Вместе с тем, протонирование 13(1)-карбонильной группы не является, по всей вероятности, необходимым условием изомеризации, и хлорин (V) может образоваться как из катиона (VII), так и непосредственно из соединения (IV) (схема 2). Тот факт, что и образование соединения (IV) и его изомеризация

могут происходить при относительно низких температурах в смеси ТГФ с уксусной кислотой позволяет предложить еще один способ получения соединения (V). Оно может быть получено непосредственно из метилфеофорбида а (I) при взаимодействии последнего с бис-амином (II) в течение 48 часов при комнатной температуре в смеси равных объемов ТГФ с уксусной кислотой. Проведение реакции в этих условиях позволяет несколько повысить выход хлорина (V) (до 45%). Таким образом, условия, при которых оказывается возможным синтез промежуточного соединения (IV) и его химические превращения, полностью соответствуют предложенному механизму.

Принципиальная возможность реализации механизма 2 может быть обоснована тем, что соединение (V) может быть получено непосредственно из 1 при его кипячении с 2 в ТГФ без добавления уксусной кислоты, причем образование продукта аминотилирования (IV) при этом не наблюдается. Возможность протекания реакции I с бисамином (II) в отсутствие кислоты, то есть в условиях, в которых генерирование катиона (III) затруднено, позволяет предположить возможность образования 15-метакрилового производного хлорина е₆ (V) по механизму 2, в ходе реализации которого аминотилирование положения 13(2) в соединении (I) не происходит (схема 3): вместо аминотилирования α-положения по отношению к кето-группе экзоцикла происходит размыкание последнего при действии II с последующей миграцией относительно стабильного диметиламинотильного катиона (III) к атому углерода в положении 15(1) (гетеролитический разрыв связи C-N в цвиттер-ионном интермедиате (XVI) вполне возможен в жестких условиях реакции). Аналогично происходит размыкание экзоцикла I и его аналогов под действием первичных или вторичных аминов [9], с той разницей, что в этом случае к атому углерода в положении 15(1) мигрирует протон. Образование соединения (V) происходит в результате элиминирования диметиламина. Последнему способствуют жесткие условия проведения реакции и стабилизация образующейся кратной связи за счет сопряжения с π-электронами карбометоксильной группы. Таким образом, приведенные выше данные не позволяют полностью исключить реализацию механизма 2, особенно в случае кипячения I с бис-амином II в ТГФ.



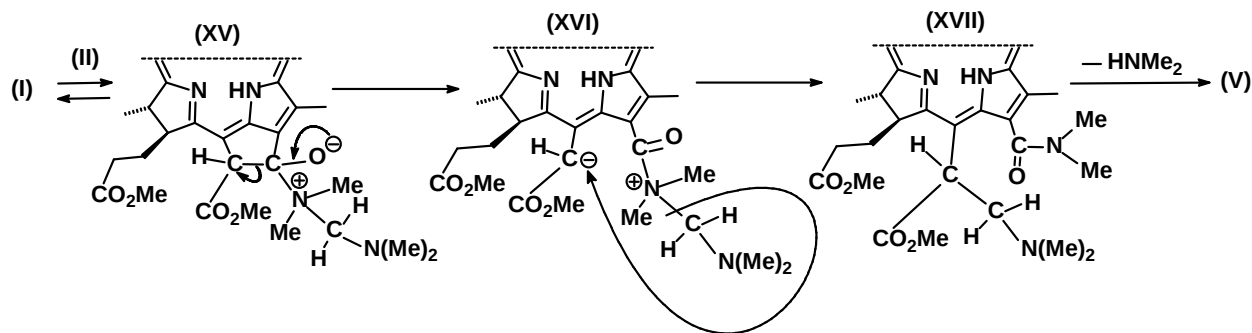


Схема 3

Таким образом, действием *бис*N,N(диметиламино) метана на метилфеофорбид **I** в зависимости от условий могут быть получены не описанные ранее 13(2)-N,N-диметиламинотетильное производное метилфеофорбида **a** (**IV**) и 13-диметиламидное производное хлорина **e**, с

фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15 (**V**), причем последнее может быть получено как непосредственно из **I**, так и из продукта его аминотетилирования (**IV**).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений записывали на приборе Bruker AMX-400 (рабочая частота 400 МГц) в CDCl_3 . ИК-спектры записывали на приборе Specord M-80 в таблетках KBr. Масс-спектры были получены на масс-спектрометре DSQ фирмы Thermo (Direct Probe System), ионизация электронным ударом, энергия электронов 70 эВ. Для колоночной хроматографии использовали силикагель производства Lachema (40/100 mesh). Метилфеофорбид **a** (**I**) получали из сине-зеленой водоросли спирулины согласно [8]. Спектральные характеристики соединения (**I**) аналогичны описанным ранее [7].

13(2)-N,N-диметиламинотетил-феофорбид **a** метиловый эфир (**IV**)

К раствору 100 мг (0.16 ммоль) **I** в смеси 10 мл ТГФ и 10 мл уксусной кислоты добавляли 1.5 мл (11.70 ммоль) **II**. Смесь выдерживали 24 ч при температуре 10-12°C. Реакционную массу разбавляли хлороформом, промывали водой, сушили (Na_2SO_4) и упаривали досуха при пониженном давлении и температуре 25-30 °C. Продукт переосаждали из хлороформа с пентаном. Выделили 82 мг (75 %) соединения (**IV**) в виде темно-синих кристаллов. ИК-спектр (cm^{-1} , KBr): 2876 ($\nu\text{C-H}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1742 ($\nu\text{C=O}$, сложный эфир), 1706 ($\nu\text{C=O}$, экзоцикл), 1618 ("хлориновая полоса"), 1164, 1044 (C-O-C, сложный эфир). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ -1.62 уш.с (1H, I-NH); 0.24 уш.с (1H, III-NH); 1.69 т (3H, 8(2)- CH_3 , J 7.6 Гц); 1.70 д (3H, 18(1)- CH_3 , J 7.2 Гц); 1.84 с (6H 13(2)- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1.87-2.21 м (2H, 17(2)- CH_2); 2.22-2.79 м (2H, 17(1)- CH_2); 3.24 с (3H, 7(1)- CH_3); 3.40 с (3H, 2(1)- CH_3); 3.53 с (3H, 12(1)- CH_3); 3.55 с (3H, 17(4)- CH_3); 3.72 с (3H, 13(2)- CO_2CH_3); 3.66-3.74 м (2H, 8(1)- CH_2); 13(2) $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 3.99 д (1H, J 14.0 Гц) и 4.06 д (1H, J 14.0 Гц); 4.39-4.42 м (1H, H^{17}); 4.43 к (1H, H^{18} , J 7.2 Гц); 6.17 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{цис})}$, J 12.0 и 1.2 Гц); 6.53 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{транс})}$, J 17.6 и 1.2 Гц); 8.00 дд (1H, $\text{H}^{3(1)}$, J 17.6 и 12.0 Гц); 8.57 с (1H, H^{20}); 9.39 с (1H, H^5); 9.55 с (1H, H^{10}).

13(1)-N,N-диметиламид 17(3) метиловый эфир 15-(1-карбометоксивинил)-хлорина **e** (**V**)

Метод А. К раствору 142 мг (0.23 ммоль) **I** в 15 мл ТГФ добавляли 1.5 мл (11.70 ммоль) **II**. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 8 часов. Реакцион-

ную смесь разбавляли хлороформом, промывали водой, сушили (Na_2SO_4) и упаривали досуха при пониженном давлении и температуре 40-50 °C. Продукт очищали колоночной хроматогией на силикагеле (элюент четыреххлористый углерод-ацетон, 50:1 – 1:1) и переосаждали из хлороформа с пентаном. Выделили 60 мг (40 %) соединения (**V**) в виде темно-зеленых кристаллов. ИК-спектр (cm^{-1} , KBr): 1740, 1730 ($\nu\text{C=O}$, сложный эфир), 1644 ("амид-I"), 1606 ("хлориновая полоса"), 1164, 1066 (C-O-C, сложный эфир) Масс (ЭУ, m/z): 664 (MH^+), 332 (MH^{+2}), 606 ($\text{MH-CO}_2\text{CH}_3^+$), 592 ($\text{MH-CON}(\text{CH}_3)_2^+$), 532 ($\text{MH-CO}_2\text{CH}_3\text{-CON}(\text{CH}_3)_2^+$), 445 ($\text{MH-CO}_2\text{CH}_3\text{-CON}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+$).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ (сигналы различных изомеров приведены отдельно, содержание изомеров определяли по интенсивности синглетов протонов в положении 20).

Изомер 1 (47% от смеси): -2.09 уш.с (1H, I-NH); -1.90 уш.с (1H, III-NH); 1.72 т (3H, 8(2)- CH_3 , J 8.0 Гц); 1.66 д (3H, 18(1)- CH_3 , J 6.8 Гц); 1.98-1.78 м (2H, 17(2)- CH_2); 2.40-2.10 м (2H, 17(1)- CH_2); 13(1)- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 2.55 с (3H) и 3.45 с (3H); 3.30 с (3H, 7(1)- CH_3); 3.42 с (3H, 2(1)- CH_3); 3.51 с (3H, 12(1)- CH_3); 3.50 с (3H, 17(4)- CH_3); 3.83 с (3H, 15(3)- CH_3); 3.76-3.84 м (2H, 8(1)- CH_2); 4.11-4.08 м (1H, H^{17}); 4.46 к (1H, H^{18} , J 7.2 Гц); 6.14 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{цис})}$, J 11.0 и 1.4 Гц); 6.53 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{транс})}$, J 17.6 и 1.4 Гц); 15-(1) $\text{C}=\text{CH}_2$: 7.44 д (1H, J 0.5 Гц) и 6.49 д (1H, J 0.5 Гц); 8.11 дд (1H, $\text{H}^{3(1)}$, J 17.6 и 11.6 Гц); 8.88 с (1H, H^{20}); 9.73 с (1H, H^5); 9.74 с (1H, H^{10}).

Изомер 2 (37% от смеси). -1.92 уш.с (1H, I-NH); -1.90 уш.с (1H, III-NH); 1.75 т (3H, 8(2)- CH_3 , J 7.6 Гц); 1.72 д (3H, 18(1)- CH_3 , J 8.0 Гц); 1.98-1.78 м (2H, 17(2)- CH_2); 2.40-2.10 м (2H, 17(1)- CH_2); 13(1)- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 3.24 с (3H) и 3.46 с (3H); 3.33 с (3H, 7(1)- CH_3); 3.40 с (3H, 2(1)- CH_3); 3.49 с (3H, 12(1)- CH_3); 3.50 с (3H, 17(4)- CH_3); 3.85 с (3H, 15(3)- CH_3); 3.76-3.84 м (2H, 8(1)- CH_2); 4.11-4.08 м (1H, H^{17}); 4.47 к (1H, H^{18} , J 7.2 Гц); 6.13 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{цис})}$, J 12.0 и 1.6 Гц); 6.53 дд (1H, $\text{H}^{3(2)(\text{транс})}$, J 18.0 и 1.6 Гц); 15(1)- $\text{C}=\text{CH}_2$: 7.25 д (1H, J 2.0 Гц) и 6.01 д (1H, J 2.0 Гц); 8.11 дд (1H, $\text{H}^{3(1)}$, J 18.0 и 11.6 Гц); 8.84 с (1H, H^{20}); 9.68 с (1H, H^5); 9.71 с (1H, H^{10}).

Изомер 3 (9% от смеси). -1.73 уш.с (1H, I-NH); -1.64 уш.с (1H, III-NH); 1.70-1.74 м (3H, 8(2)- CH_3); 1.62 д (3H,

18(1)-CH₃, J 7.2 Гц); 1.98-1.78 м (2H, 17(2)-CH₂); 2.40-2.10 м (2H, 17(1)-CH₂); 13(1)-N(CH₃)₂: 2.71 с (3H) и 3.46 с (3H); 3.32 с (3H, 7(1)-CH₃); 3.37 с (3H, 2(1)-CH₃); 3.48 с (3H, 12(1)-CH₃); 3.49 с (3H, 17(4)-CH₃); 3.55 (3H, 15(3)-CH₃); 3.76-3.84 м (2H, 8(1)-CH₂); 4.67 уш.д (1H, H¹⁷, J 8.0 Гц); 4.46-4.50 к (1H, H¹⁸, J 7.2 Гц); 6.11-6.16 м (1H, H^{3(2)(цис)}); 6.31-6.38 м (1H, H^{3(2)(транс)}); 15(1)-C=CH₂: 7.49 д (1H, J 1.6 Гц) и 6.83 д (1H, J 1.6 Гц); 8.03-8.10 м (1H, H³⁽¹⁾); 8.81 с (1H, H²⁰); 9.67 с (1H, H⁵); 9.72 с (1H, H¹⁰).

Изомер 4 (7% от смеси). -1.95 уш.с (1H, I-NH); -1.84 уш.с (1H III-NH); 1.70-1.74 м (3H, 8(2)-CH₃); 1.68-1.72 м (3H, 18(1)-CH₃); 1.98-1.78 м (2H, 17(2)-CH₂); 2.40-2.10 м (2H, 17(1)-CH₂); 13(1)-N(CH₃)₂: 3.04 с (3H) и 3.48 с (3H); 3.32 с (3H, 7(1)-CH₃); 3.34 с (3H, 2(1)-CH₃); 3.47 с (3H, 12(1)-CH₃); 3.49 с (3H, 17(4)-CH₃); 3.64 с (3H, 15(3)-CH₃); 3.76-3.84 м (2H, 8(1)-CH₂); 4.62 уш.д (1H, H¹⁷, J 8.0 Гц); 4.46-4.50 м (1H, H¹⁸); 6.11-6.16 м (1H, H^{3(2)(цис)}); 6.31-6.38 м (1H, H^{3(2)(транс)}); 15(1)-C=CH₂: 7.34 д (1H, J 2.6 Гц) и 6.83 д

(1H, J 2.6 Гц); 8.03-8.10 м (1H, H³⁽¹⁾); 8.75 с (1H, H²⁰); 9.64 с (1H, H⁵); 9.67 с (1H, H¹⁰).

Метод В. К раствору 100 мг (0.16 ммоль) (I) в смеси 10 мл ТГФ и 10 мл уксусной кислоты добавляли 1.5 мл (11.70 ммоль) (II). Смесь перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь обрабатывали аналогично методу А. Выделили 57 мг (45 %) соединения (V) в виде темно-зеленых кристаллов. Спектральные и хроматографические характеристики полученного соединения совпадают с характеристиками вещества, полученного по методу А.

Метод С. Раствор 50 мг (0.16 ммоль) (IV) в смеси 10 мл ТГФ и 10 мл уксусной кислоты перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь обрабатывали аналогично методу А. Выделили 22 мг (44 %) соединения (V) в виде темно-зеленых кристаллов. Спектральные и хроматографические характеристики полученного соединения совпадают с характеристиками вещества, полученного по методу А.

Литература

1. Миронов А.Ф., *Рос. хим. журн.*, **1998**, №5, 23.
2. Sternberg E.D., Dolphyn D., *Tetrahedron* **1998**, V 54, p. 4151.
3. Ellsworth P.A., Storm C.B. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 281.
4. Ma L., Dolphin D. *Tetrahedron* **1996**, 52, 849.
5. Seely G.R. The structure and chemistry of functional groups. In "The chlorophylls" / ed. by L.P. Seely and C.R. Vernon, N-Y., Acad. Press, **1966**, p. 67-108.
6. Belykh D.V., Karmanova L.P., Spirikhin L.V., Kutchin A.V. *Mend. Comm.* **2002**, p. 77.
7. Бельх Д. В., Карманова Л. П., Спирихин Л. В., Кучин А. В. *Журнал органической химии*, **2007**, том 43, №. 1, с. 120.
8. Титце Л., Айхер Т. *Препаративная органическая химия*. М.: Мир, 2004. 704 С.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-3005) и гранта НШ-1206.2006.3

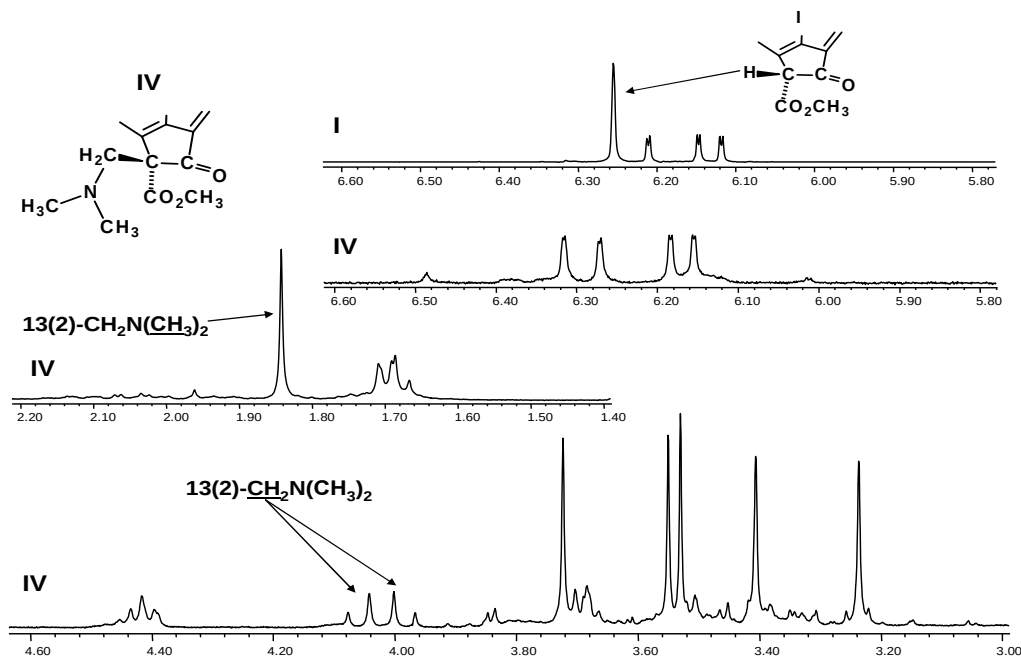


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H продукта взаимодействия бис(N,N-диметиламино)метана с метилфеофорбидом а (IV) (400 МГц, CDCl₃).

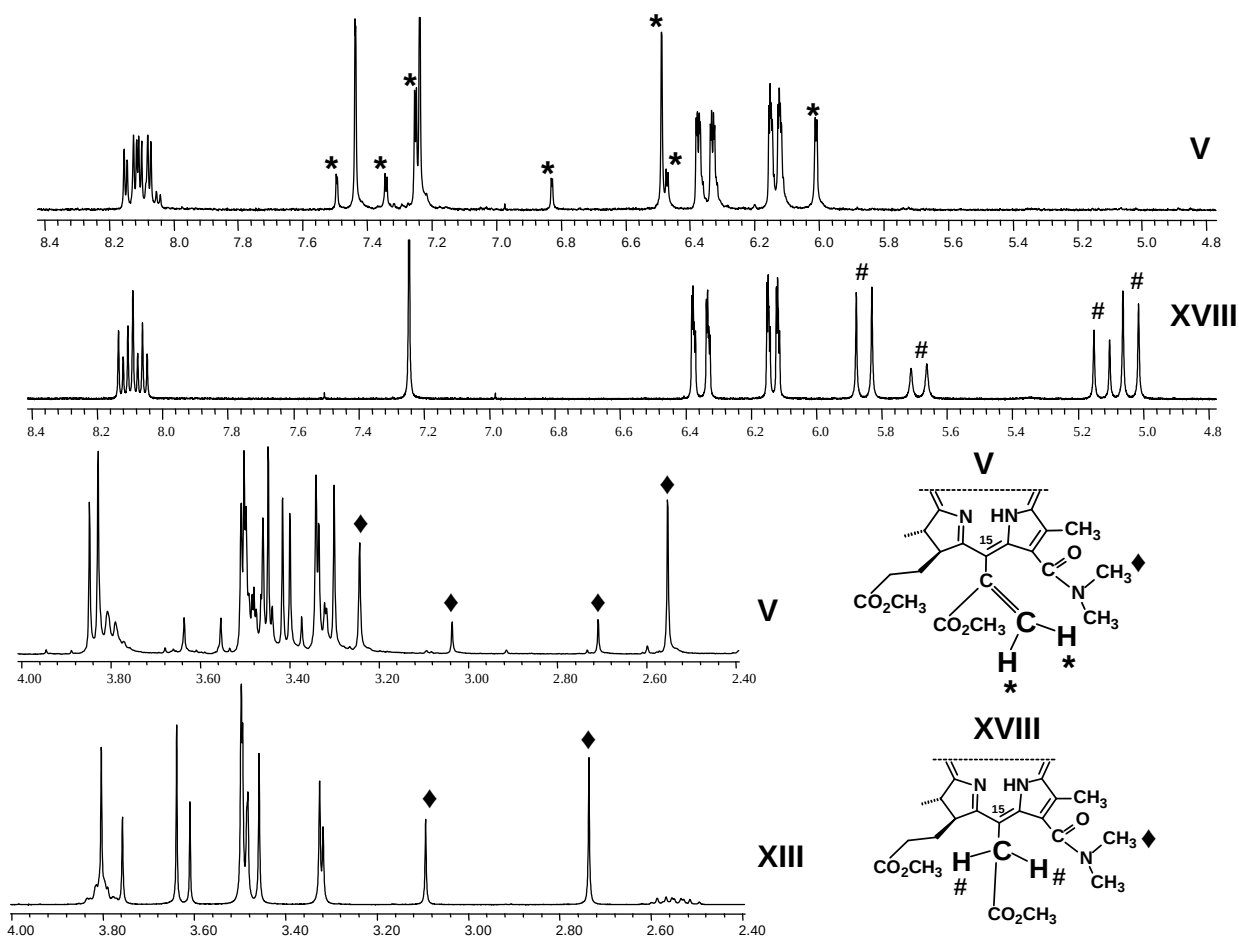


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H 13-диметиламидных производных хлорина e_6 (V) и (XVIII), отличающихся заместителями в положении 15 макроцикла (Области сигналов винильной и замещенной винильной групп; сигналов Ar-CH_3 , O-CH_3 (сложный эфир) и N-CH_3 (амид)) (400 МГц, CDCl_3).

* сигналы протонов при кратной связи фрагмента метилового эфира акриловой кислоты в молекуле (V) (четыре набора сигналов, соответствующих четырем атропоизомерам);

сигналы протонов метиленовой группы в положении 15 молекулы (XVIII) (два набора сигналов, соответствующих двум атропоизомерам);

♦ сигналы протонов одной из метильных групп диметиламидного фрагмента в положении 13 молекул (V) и (XVIII) (четыре набора сигналов, соответствующих четырем атропоизомерам для (V), и два набора сигналов, соответствующих двум атропоизомерам для (XVIII)).

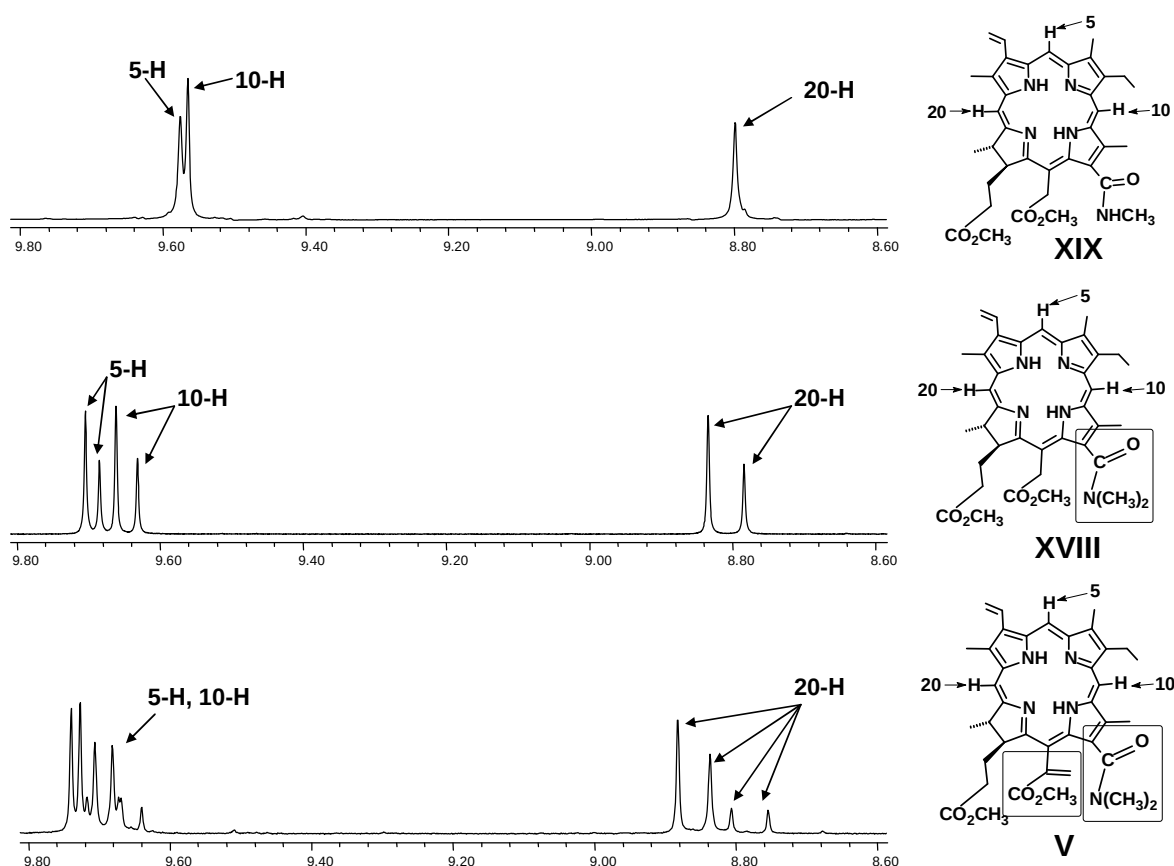


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (область сигналов мезо-протонов) 13-амидных производных хлорина e_6 (V), (XIX) и (XVIII), (400 МГц, CDCl_3).

МОДЕРНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ МОМ-3180

Беляев В.Ю., Кузнецов С.П., Алексеев И.Н., Ипатова Е.У.

Лаборатория физико-химических методов исследования

Среди методов исследования полимеров в настоящее время широкое применение получил седиментационный анализ или метод аналитического центрифугирования [1]. Аналитическая ультрацентрифуга МОМ-3180 (Венгрия, Венгерский оптический завод МОМ, год выпуска – 1987) (рис. 1) предназначена для определения молекулярных весов, молекулярно-массовых характеристик полимеров, гидродинамических параметров макромолекул в растворе и находится в эксплуатации в Институте химии Коми НЦ УрО РАН с 1991 г. В стандартном заводском исполнении прибора предусмотрена фиксация сформированной тем или иным способом концентрационной границы при помощи широкоплечного фотоаппарата на катушечную фотопленку шириной 60 мм с последующим ручным обсчетом фотопленки [1]. С целью упрощения достаточно трудоемких расчетов была проведена модернизация прибора, которая заключалась в следующем:

1. Подобрана система линз для фокусировки получаемого изображения без его искажений.

2. Разработаны узлы крепления системы линз и цифрового фотоаппарата на место заводского широкоплечного фотоаппарата без переделки прибора.

3. Согласно представленным чертежам экспериментальными мастерскими Коми НЦ УрО РАН были изготовлены соответствующие детали крепления линз и фотоаппарата.

4. Проведена сборка, установка и юстировка всей системы с целью получения качественного изображения. Узел крепления фотоаппарата представлен на рис. 2.

6. Разработаны и отлажены компьютерные программы для расчета коэффициентов седиментации S_0 , коэффициентов диффузии D_0 , молекулярных масс, гидродинамических инвариантов и параметров уравнений типа Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады. Интерфейсы программ для расчета коэффициентов седиментации и диффузии представлены на рис. 3, 4. Полученные данные по коэффициентам седиментации и диффузии соответствуют результатам ручного обсчета фотопленок (см. таблицу).

Сравнительные результаты ручного обсчета фотопленок и данных, полученных на модернизированном приборе.

Образец	$S_0 \cdot 10^{13}, c$	$S_0^* \cdot 10^{13}, c$	$D_0 \cdot 10^7, cm^2/c$	$D_0^* \cdot 10^7, cm^2/c$
ДЛБ-1 (ДМФА)	2,98	2,95	4,6	4,5
ДЛБр-1 (ДМФА)	3,00	3,09	8,8	9,0
ЛМРС-1 (ДМФА)	2,06	1,98	11,1	11,0

S_0, D_0 – коэффициенты седиментации и диффузии, полученные ручным обсчетом фотопленок.

S_0^*, D_0^* – коэффициенты седиментации и диффузии, полученные обсчетом снимков цифровой камерой с помощью компьютерных программ.

7. С целью увеличения силы света произведено подключение стандартной двухэлектродной ртутной лампы

После модернизации прибора время расчета коэффициента диффузии сократилось с 5 – 6 час. до 1 час., коэффициента седиментации – с 1 – 1,5 час. до 20 – 30 мин.

Таким образом, проведенная модернизация аналитической ультрацентрифуги MOM-3180 позволяет значительно снизить трудоемкость обработки результатов седиментационно-диффузионного анализа и расчета гид-

Литература

1. Бектуров Е.А., Шаяхметов Ш.Ш., Роганов В.В. и др. Практическое руководство по исследованию полиме-

НВО-200W/2 ("Osram") вместо штатной трехэлектродной ртутной лампы без переделки блока питания прибора.

родинамических характеристик макромолекул в растворе.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Института геологии Коми НЦ УрО РАН, д.г.-м.н. Ракину В.И. и ведущему электронику Института геологии Коми НЦ УрО РАН Есеву Г.Г. за большую помощь в работе.

ров. Метод ультрацентрифугирования. Алма-Ата: Мектеп, 1983. 85 с.



Рис. 1. Аналитическая ультрацентрифуга MOM-3180.



Рис. 2. Узел крепления фотоаппарата.

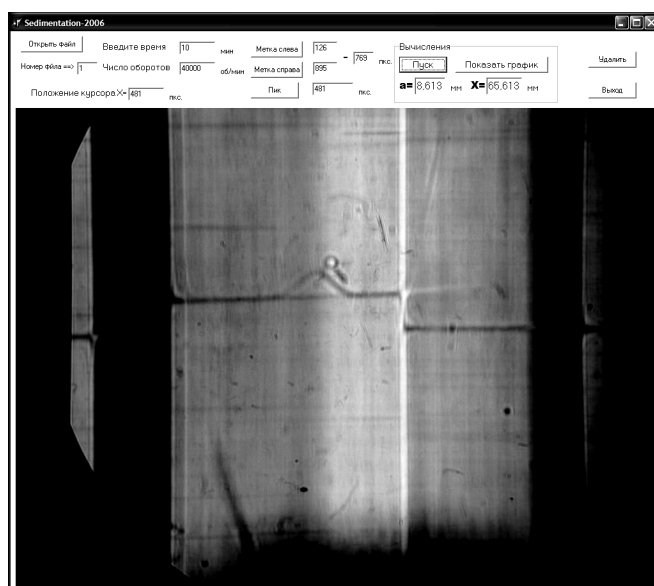


Рис. 3. Интерфейс программы для расчета коэффициента седиментации.

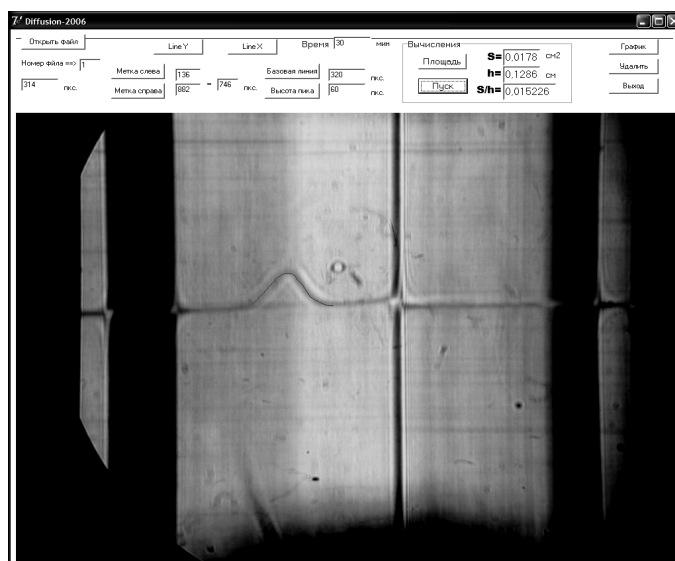


Рис. 4. Интерфейс программы для расчета коэффициента диффузии.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ НА ОСНОВЕ 3-КАРЕНА И α -ПИНЕНА

Фролова Л.Л., Древаль И.В., Алексеев И.Н., Кучин А.В.

Лаборатория лесохимии

Скипидары, независимо от способа их получения, служат надежным источником α -пинена **1** и 3-карена **2**. Но в отличие от α -пинена, широко используемого в производстве синтетических душистых веществ, витаминов, лекарственных препаратов, феромонов насекомых, промышленное применение 3-карена пока достаточно скромное. В производстве душистых веществ на основе 3-карена получают вальтерилацетат **3**, 4 α -ацетил-2-карен **4**, ментол **5**, карвон **6** [1].

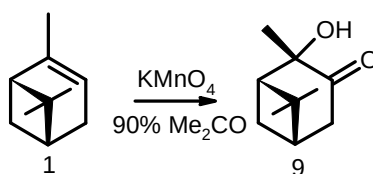
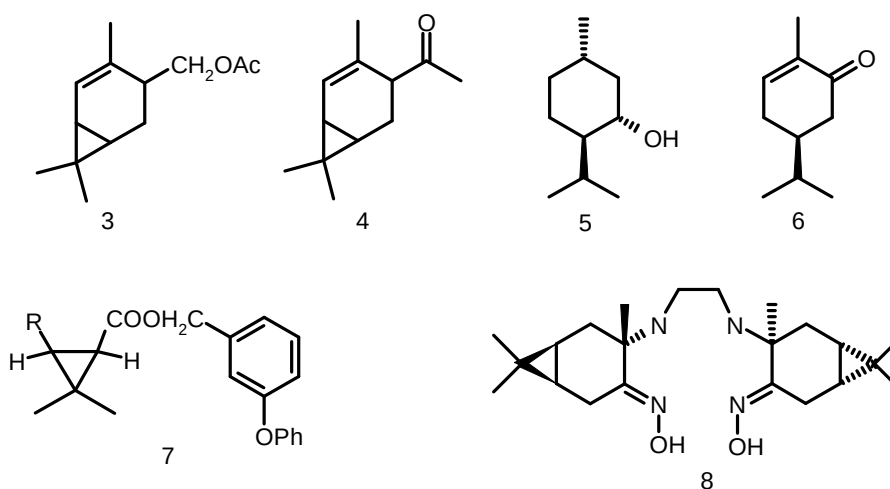
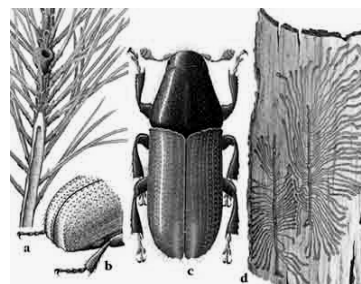


Схема 1.

3-карен является исходным сырьем для производства оптически активных пиретроидных инсектицидов **7**, используемых в основном в закрытых помещениях против бытовых насекомых [1].

В органической химии 3-карен используется для синтеза хиральных лигандов для металлокомплексного катализа [2].

Окисление является, пожалуй, основным методом функционализации терпенов для получения важных оптически активных продуктов. Хорошо известно окисление

α -пинена KMnO_4 в водном ацетоне, приводящее к образованию 2 α -гидроксипинанона-3 **9** с выходом 50-55 % [3], который широко используется в органическом синтезе [4].

Окисление же 3-карена **2** в подобных условиях приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых обнаружены диол **10**, дикислота **11**, 3-каренон-5 **12**, 3-каренон-2 **13**, 3-карен-2,5-дион **14**, циклогептадиенон **15**, эукарвон **16** (схема 2).

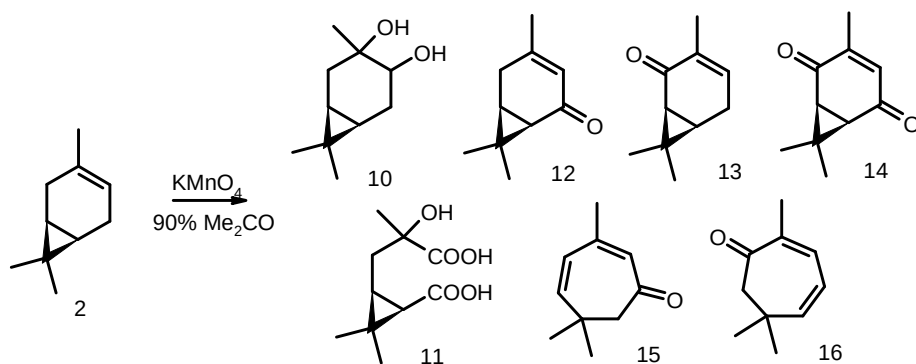


Схема 2.

В то же время известно, что окисление олефинов KMnO_4 в щелочных условиях протекает, в основном, как *син*-вицинальное гидроксилирование с образованием соответствующих диолов. Так, при окислении 2-карена

17 KMnO_4 в *трет*-бутаноле в щелочной среде с высокой стереоселективностью образуется 2 α ,3 α -карандиол 18, который легко окисляется до соответствующего кетона 19 [5].

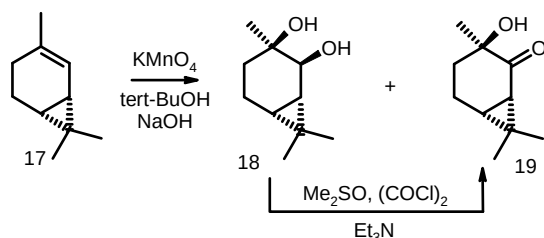


Схема 3.

Мы использовали этот метод окисления для синтеза 3 α ,4 α -карандиола 20 из 3-карена 2 (схема 4), результаты

приведены в табл. 1.

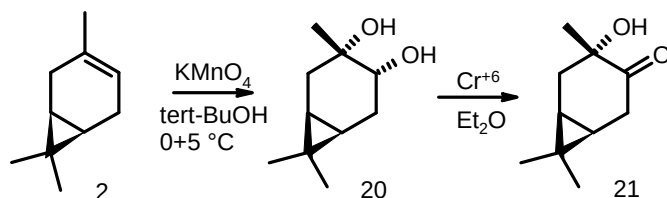


Схема 4.

Таблица 1.

Результаты окисления 3-карена.

N	Растворитель	Время, сут.	Конверсия, %	Выход продуктов, %	Содержание по ГЖХ, %			Выход диола 20, %	Выход кетона 21, %
					3-карен	Диол	Кетол		
1.	90%-ный Ацетон	1	28	37	72	5.5	1.9	-	-
2.	<i>трет</i> -Бутанол	1	55	36	45	55	-	19	30
3.	<i>трет</i> -Бутанол	2	99	90	<1	97	-	52	35
4.	Этанол	3	100	24	-	77	-	-	-

Реакцию проводили в среде различных спиртов (этанол, пропанол-2, *трет*-бутаноле) в течение 1-3 суток. В отличие от 2-карена для полной конверсии 3-карена требуется значительно больше времени. При кристаллизации из гексана выход диола **20** в среднем составляет 42-52 %. $[\alpha]_D^{+12.2^\circ}$ (с 0.5, ац.), $t_{пл}$. 69-70 °С (лит. $[\alpha]_D^{+15^\circ}$ (ац.), $t_{пл}$. 71-72 °С). На рис. 1 приведены ИК- и ЯМР-спектры 3 α ,4 α -карандиола.

Синтез 3 α -гидроксикаранона-4 **21** проводили в диэтиловом эфире окислением **20** хромовой кислотой при температуре 0+5 $^{\circ}$ C в течение 1.5-2 ч, при этом конверсия составила 90-97%, а содержание основного компонента – 60-77. После колоночной хроматографии выход кетона составил 30-35%, содержание основного вещества

ва – 82-92 %. В отличие от 2 α -гидроксипипанона-3, соединение **21** является жидкостью с n_D 1.4785. Кроме того, для получения этого соединения использовали диоксид хлора, окисление которым дает значительно лучшие результаты по выходу и чистоте целевого продукта, чем хромовая кислота. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 5 ч в пиридине без катализатора или в присутствии VO(асас)₂. По данным ГЖХ, конверсия исходного диола составила 92-100 %, содержание кетона – 86-92 %. После колоночной хроматографии на SiO₂ выход **21** составил >50% в расчете на исходное соединение, содержание основного компонента – ~100%, светло-желтое масло.

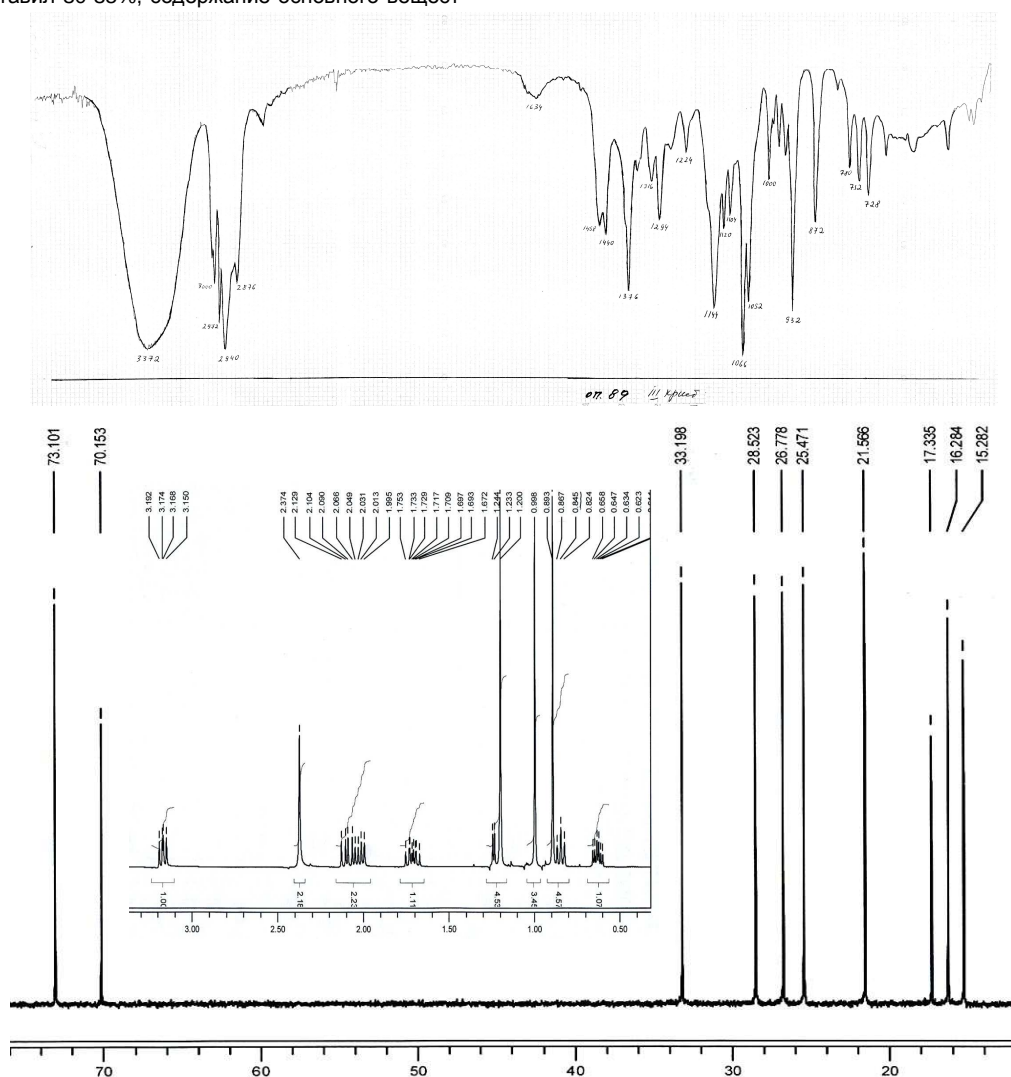


Рис.1. ИК- и ЯМР-спектры 3 α 4 α -карандиола.

На рис. 2 приведены ИК- и ЯМР-спектры кетона **21**, который в дальнейшем предполагается использовать для синтеза хиральных лигандов.

Из литературы известно, что для мониторинга большого соснового лубоеда *Tomicus piniperda* эффективны смеси α -пинена с *транс*-вербенолом, миртенолом и до-бавками этанола. Для мониторинга малого соснового лубоеда *T. minor* возможно применение *транс*-вербенала

и 3-карен-10-ола. В качестве средства борьбы с этими вредными насекомыми можно также использовать смесь спиртов С6 и С8 с вербеноном. Средством, сильно привлекающим шестизубого короеда *Ips sexdentatus*, является смесь ипсдиенола с 2-фенилэтанолом в растворе α -пинена, а также смесь ипсдиенола с любым энантиомером α -фелландрен-8-ола в растворе метилбутен-ола.

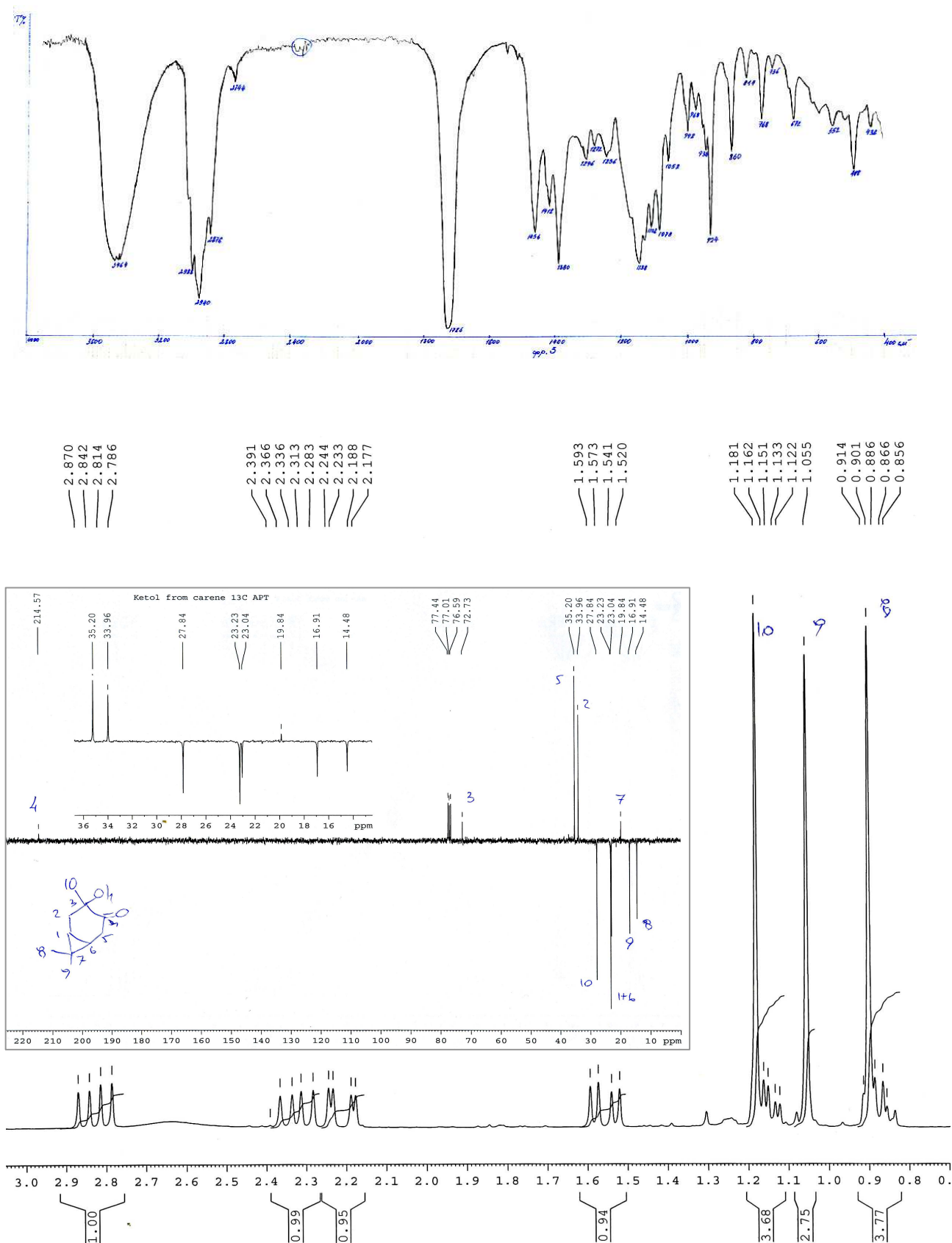


Рис.2. ИК- и ЯМР-спектры 3α-гидроксикардиона-4.

По заказу ВНИИХСЗР нами были синтезированы следующие вещества: (+) и (-)-миртенол, (+) и (-)-транс-вербенол, α-фелландрен-8-ол. Схема 5 иллюстрирует

5-стадийный синтез α-фелландрен-8-ола **22**, исходя из карвона с общим выходом 23-37 % [6].

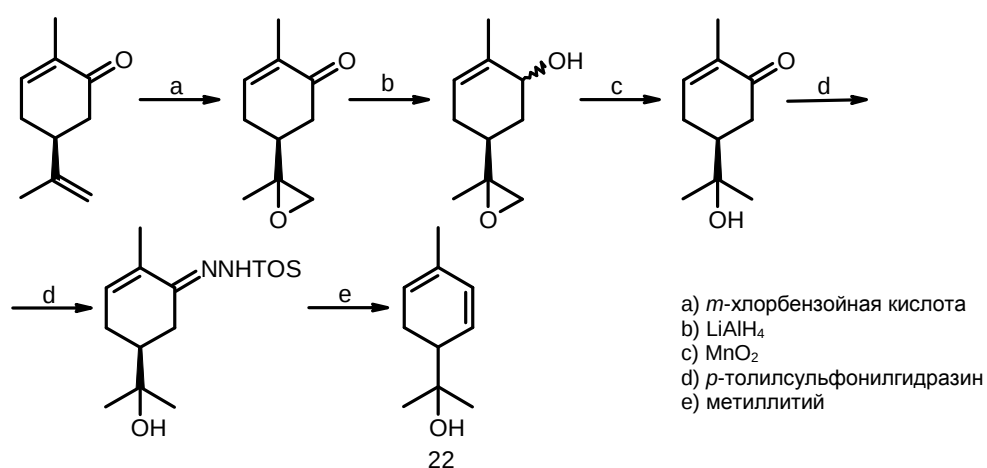


Схема 5.

Известно, что при окислении 3-карена ацетатом ртути основным продуктом является ацетат α -фелландрен-8-ола, омыление которого приводит к спирту **22** [7]. Хотя ожидаемым продуктом этой реакции является ацетат *l*-ментадие-н-1,5-ола-3 **23**, образование которого можно

представить схемой 6, аналогичной для реакции окисления α -пинена тетраацетатом свинца [8]. Механизм же образования ацетата *l*-ментадие-н-1,5-ола-8 в реакции ацетилирующего окисления 3-карена ацетатом ртути пока не выяснен.

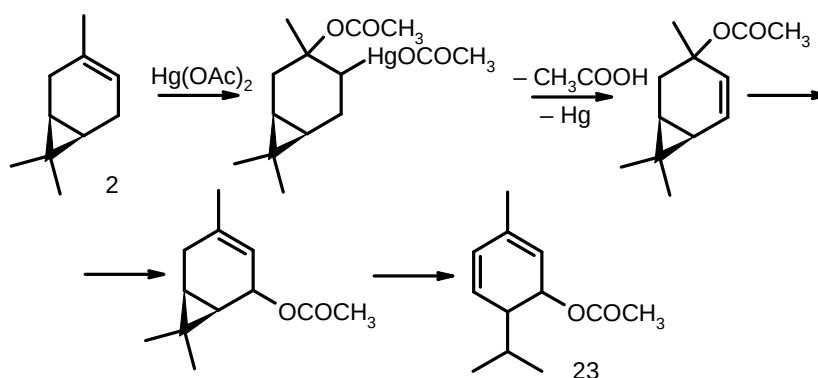


Схема 6.

Реакцию проводили при нагревании смеси 3-карена и ацетата ртути до 140-150 °С в течение 2.5 ч с одновременной отгонкой получающейся уксусной кислоты. Далее продукты реакции перегоняли с паром, отгоняли непревращенный 3-карен, остаток подвергали колоноч-

ной хроматографии для выделения ацетата α -фелландрен-8-ола с последующим гидролизом его в спирт. При конверсии 3-карена 53%, общий выход ацетата составил 15%, спирта – 8. На рис. 3 приведены ИК-спектры соединения **22** и его ацетата.

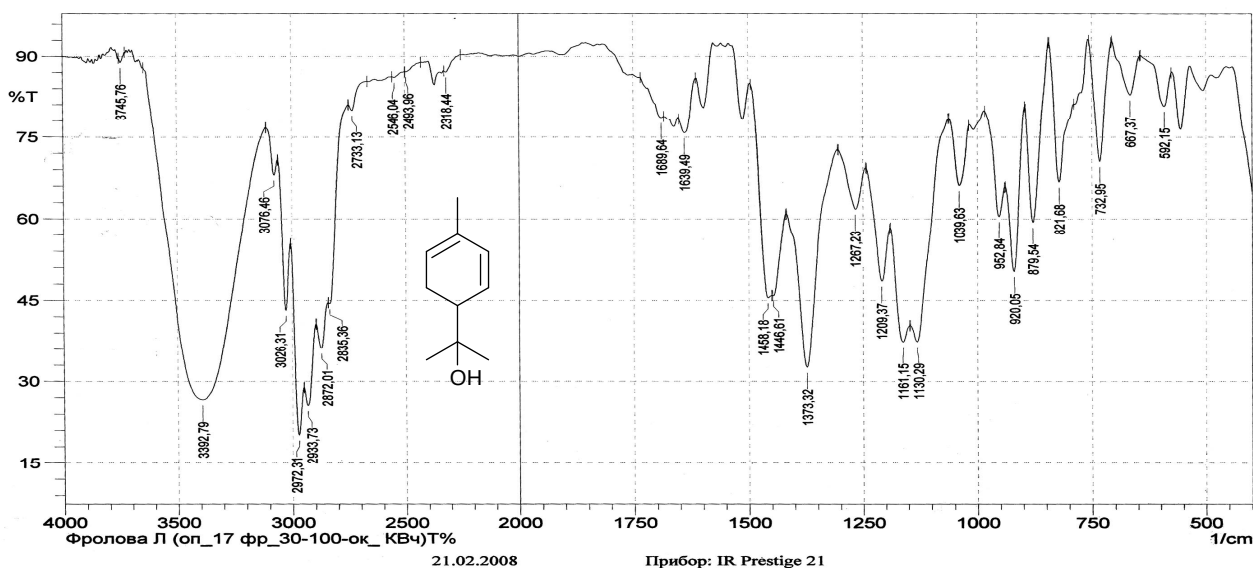
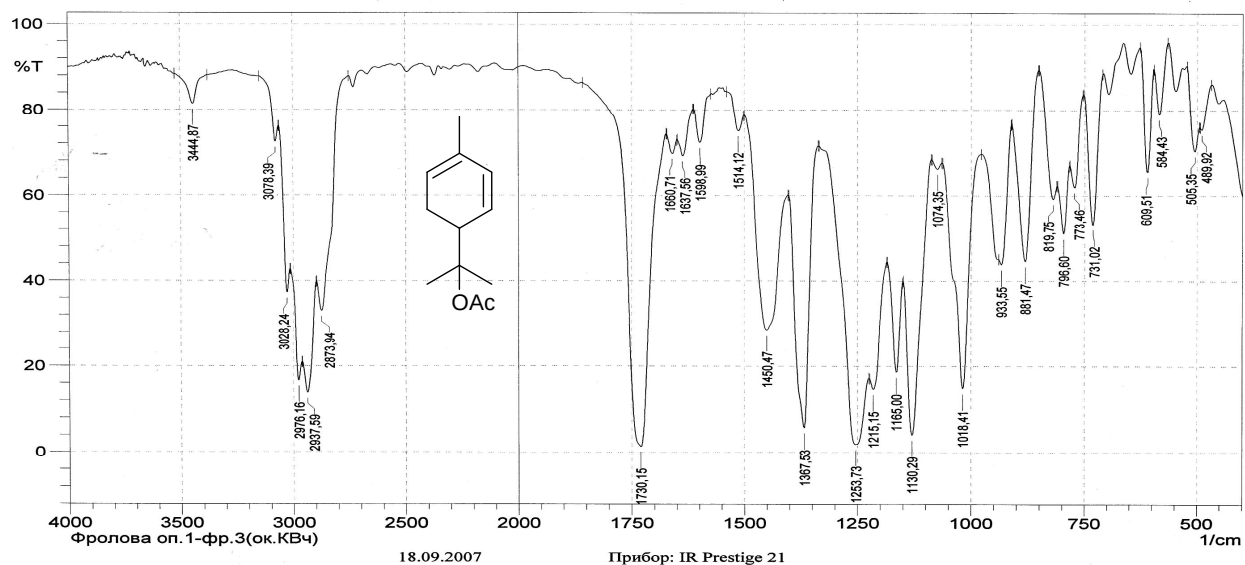


Рис.3. Спектры фелландренола-8 и его ацетата.

В литературе существуют противоречивые данные относительно образования карен-3-ола-10 **23** и соответствующего ему альдегида **24** при окислении 3-карена селенистым ангидридом или селенистой кислотой. Авторы работ [9] утверждают, что спирт **23** является основным продуктом данной реакции, тогда как Арбузов Б.А. с сотрудниками при повторении опытов Захаревича карен-3-ол-10 не обнаружили [10]. С целью получения карен-3-

оля-10 мы также провели реакцию взаимодействия 3-карена с диоксидом селена. Карбонильные соединения были отделены от основной спиртовой фракции через сульфитное производное, разложением которого получено вещество с содержанием основного компонента ~80%. Хроматографической очисткой удалось получить индивидуальное соединение, которое оказалось эукарвоном **16**. На рис. 4 приведен ИК-спектр эукарвона.

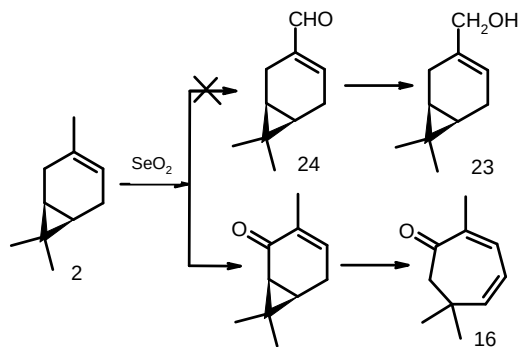
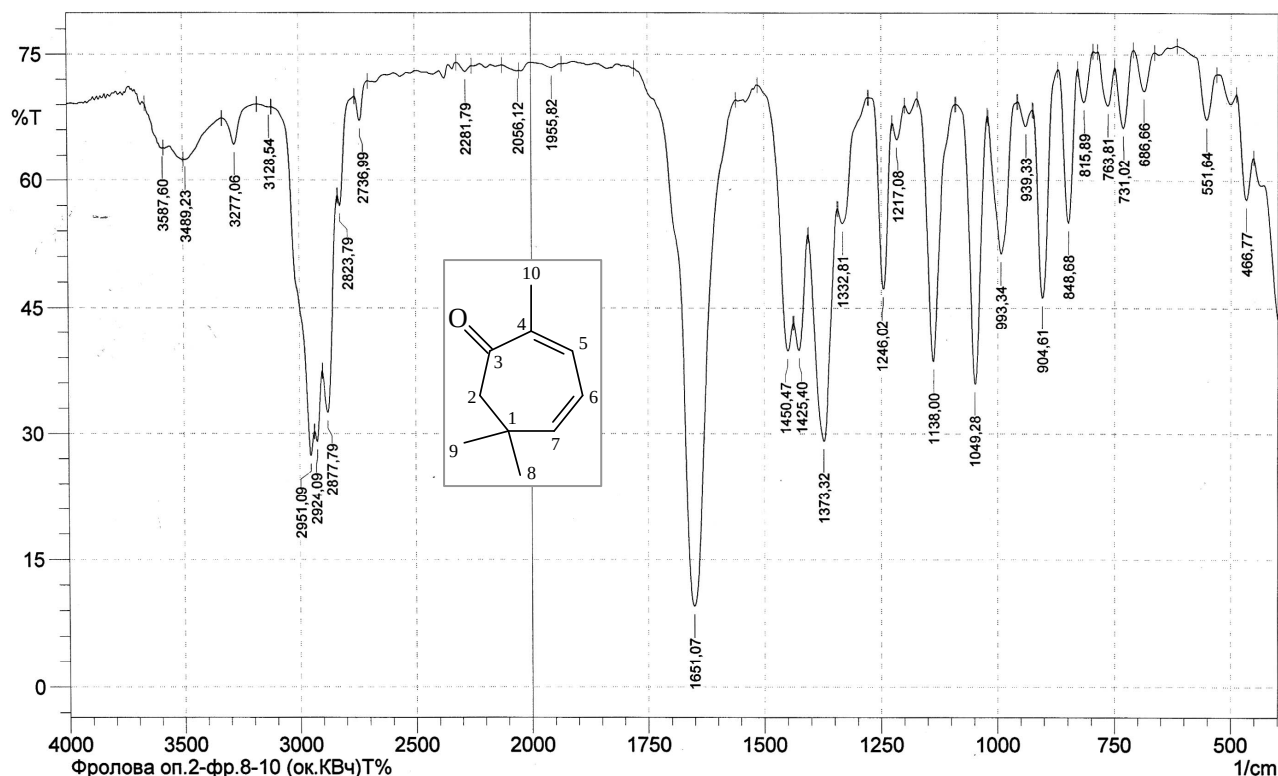


Схема 7.



16:14:48

21.09.2007

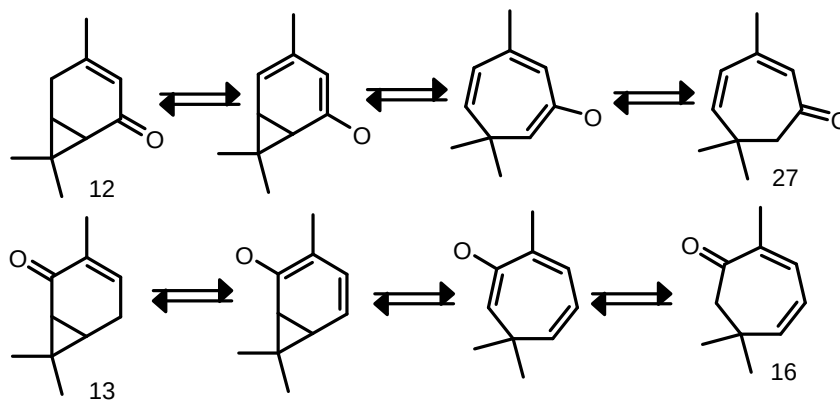
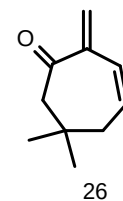
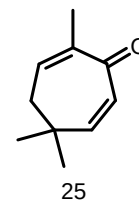
Прибор: IR Prestige 21

Рис.4. ИК-спектр зукареона.

Спиртовая фракция продуктов окисления пока не была исследована нами, за исключением того, что методом ГЖХ обнаружено значительное количество (~40%) α -фелландрен-8-ола **22**.

Попытка выделить 3-карен-10-аль из продуктов автоокисления 3-карена также оказалась безуспешной (видимо, он не образуется таким путем в отличие от миртеналя). Обработкой продуктов окисления сульфитом натрия была выделена смесь карбонильных соединений с содержанием основного компонента 71%. ИК-спектр этой смеси полностью соответствует спектру т.н. «кетона А» [11], которому авторы приписывали структуры 2,5,5-

триметилциклогептадиен-2,6-она-1 **25** и 2-метил-6,6-диметилциклогептен-3-она-1 **26**. Но спектр ЯМР ^1H этого «кетона А» не полностью согласуется с указанными структурами. Позднее было установлено, что при жидкофазном каталитическом окислении 3-карена образующиеся кетоны карен-3-он-2 **13** и карен-3-он-5 **12** изомеризуются в циклогептадиеноны (два вида таутомерии – кето-енольная и валентная) [12].



Выделенная нами смесь состоит по данным ГЖХ на 19% из эукарвона **16** и 71% неустановленного пока соединения, которое не является 3,6,6-триметилциклогептадиен-2,4-оном-1 **27**, ИК-спектр которого хорошо известен (см^{-1} , 1631, 1575, 1236, 1028, 919, 885, 840, 794).

Транс-вербенол **28** непосредственно образуется при каталитическом жидкофазном окислении α -пинена **1** ки-

слородом или воздухом, но получающаяся при этом сложная смесь близкостоящих соединений делает затруднительным выделение целевого спирта. Более селективным методом синтеза *транс*-вербенола является окисление α -пинена тетраацетатом свинца через промежуточное образование *транс*-вербенилацетата **29** (схема 8).

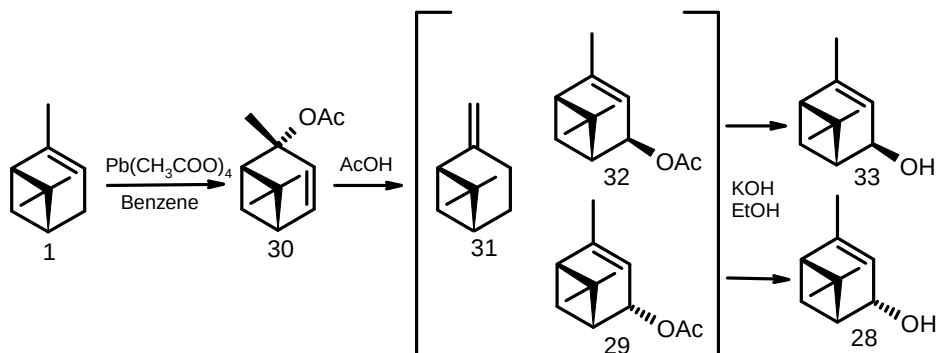
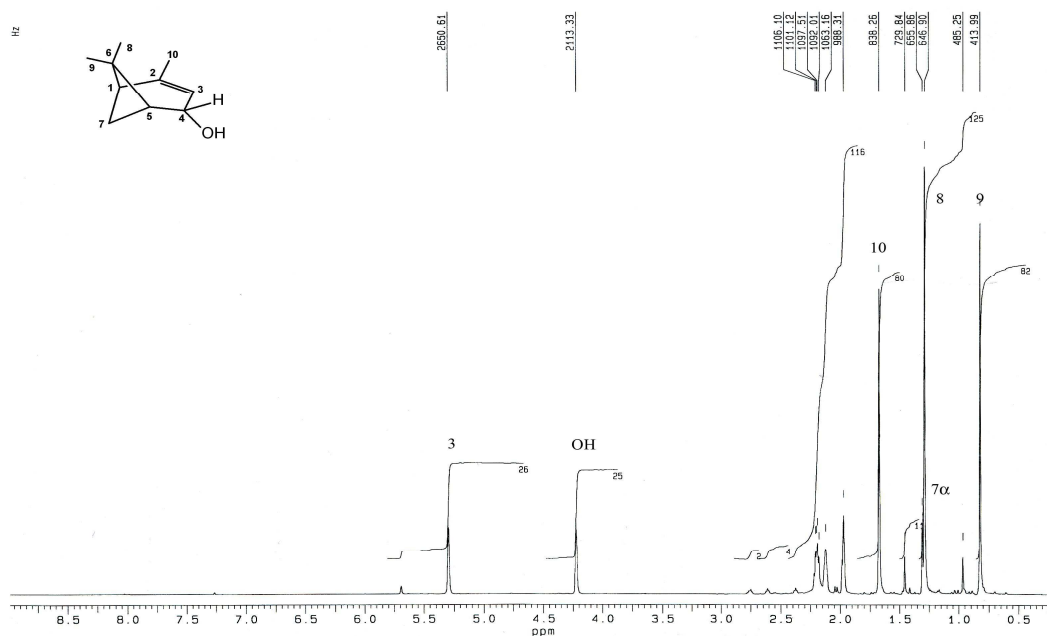


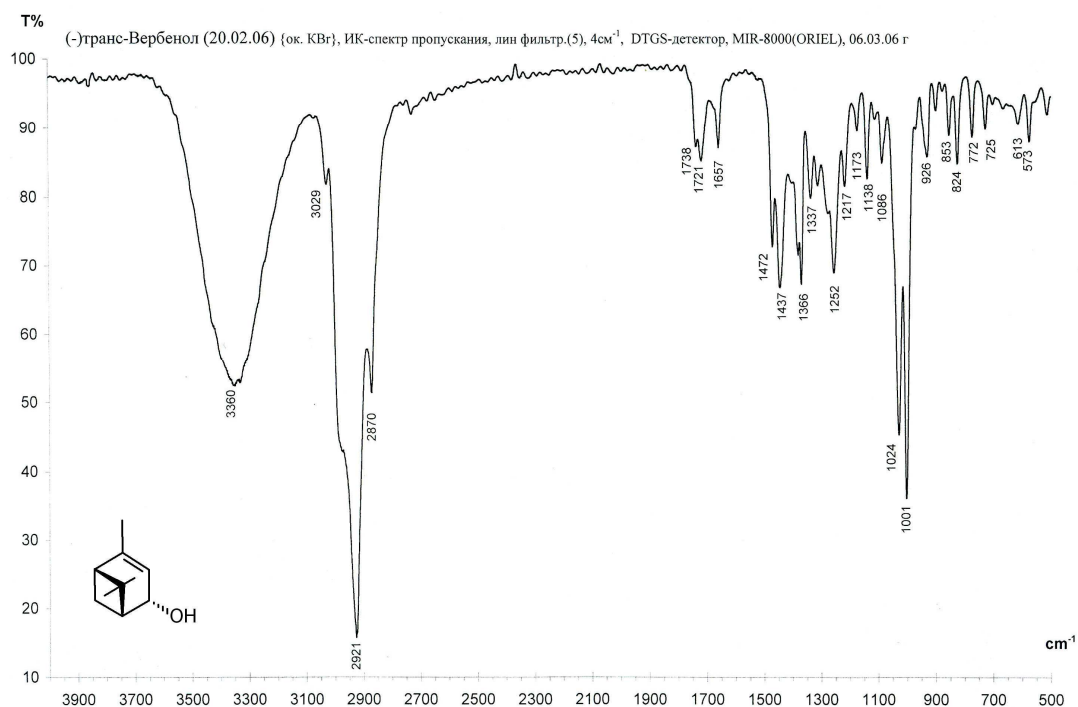
Схема 8.

Ранее было установлено, что первичным продуктом реакции $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ и α -пинена является *цис*-2-ацетоксипинен-3 **30**, который в кислой среде быстро подвергается аллильной перегруппировке с образованием *транс*-вербенилацетата **29**. Щелочной гидролиз последнего приводит к *транс*-вербенолу **28**. Реакцию проводили в сухом бензоле при 60–70 °С в течение 2–3 часов. При мольном соотношении α -пинен: $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, равном 1 : 0.6, конверсия составила ~60%, выход ацетата после вакуумной перегонки ~46 на исходный субстрат.

Детальное обсуждение ГЖХ и ТСХ хроматограмм показало, что уже на первых двух стадиях этой реакции образуется, кроме основного вещества, немного вербена **31** и *цис*-вербенилацетата **32**, который после омыления дает *цис*-вербенол **33**. Образование небольшого количества вербена в этих условиях описывалось ранее, и это объясняется скорее всего элиминированием уксусной кислоты из соединения **30**.

На рис. 5 приведены спектры соединения **28**.



Рис.5. ИК- и ЯМР ^1H -спектры транс-вербенола.

(+) и (–)-миртенол были получены окислением (+) и (–)- α -пиненов диоксидом селена по разработанной ра-

нее методике [13].

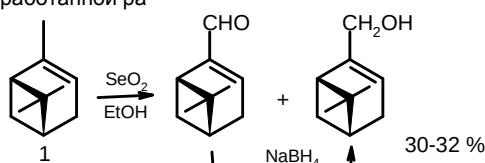


Схема 9.

Изучение активности веществ, привлекающих вредителей сосны – большого соснового лубоеда *Tomicus piniperda* и малого соснового лубоеда *T. minor*, проводили в Подмосковных лесах, Национальном парке «Куршская коса» и в заповеднике «Бузулукский бор» (Оренбургская область).

Диспенсеры с привлекающими смесями представляли собой герметичные многослойные пакетики из фольгапленки с картонным вкладышем внутри. Испускание веществ происходило через внутренний полиэтиленовый слой; были изучены диспенсеры с различной толщиной испускающей пленки. Диспенсеры помещали в пластиковые барьерные ловушки, снабженные съемными сборниками для насекомых. Ловушки вывешивали перед началом лета лубоедов на расстоянии 50-100 м друг от друга. Учет проводили один-два раза в неделю.

Результаты полевых испытаний показали attractive активность некоторых составов для этих двух видов

вредителей сосны. Самыми аттрактивными для большого соснового лубоеда во всех местах испытаний были ловушки, снабженные двумя диспенсерами одновременно: один с α -пиненом, другой – с трехкомпонентной смесью из этанола, транс-вербенола и миртеннола, причем при прочих равных эта смесь с (–)-транс-вербенолом и (+)-миртеннолом увеличивала привлечение жуков по сравнению со смесью (+)-транс-вербенола и (–)-миртеннола. Замена полиэтиленовой пленки в диспенсере с α -пиненом с толстой на тонкую уменьшала привлечение лубоедов почти в два раза. Самой привлекательной для малого соснового лубоеда в Подмосковье была трехкомпонентная смесь с (–)-транс-вербенолом, (–)-миртеннолом и этанолом в одном диспенсере и α -пиненом в другом диспенсере – в одной ловушке, в то время как на Куршской косе лучше привлекал диспенсер с трехкомпонентной смесью из α -пинена, (+)-транс-вербенола и (–)-миртеннола.

Таблица 2.

Результаты полевых испытаний различных привлекающих смесей.

Смесь веществ (дозировка)	кол-во повт.	пленка дисп.	Tomicus piniperda		Tomicus minor		Другие виды	
			всего	на лов	всего	на лов	вид	всего
Бузулукский Бор								
α-P (3 мл), (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл)	5	тс	26	5.2	9	1.8		
α-P (3 мл), (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (100 мкл)	5	тс	15	3.0	17	3.4		
[α-P (3 мл)], (-) E-VOL (20 мкл), (+) MOL (20 мкл), EtOL (200 мкл)	5	[тс] тн	74	14.8	35	7.0	В	2.0
[α-P (3 мл)], (-) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл), EtOL (200 мкл)	5	[тс] тн	63	12,6	38	7.6	В	1.0
Сергиев Посад								
α-P (3 мл), (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл)	3	тс	165	55	11	3.7	Ф, Д	19, 50
[α-P (3 мл)], (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл), EtOL (200 мкл)	3	[тн] тн	173	57.7	39	13	Ф, Д	17, 57
[α-P (3 мл)], MOL (30 мкл), EtOL (200 мкл)	3	[тн] тн	137	45.7	18	6.0	Ф, Д	23, 65
Алексеевский лесхоз								
α-P (3 мл), (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл)	3	тс	43	14.3				
[α-P (3 мл)], (+) E-VOL (20 мкл), (-) MOL (20 мкл), EtOL (200 мкл)	3	[тс] тн	82	27.3				
[α-P (3 мл)], MOL (30 мкл), EtOL (60-70 мкл)	3	[тс] тн	69	23.0				

В – вершинный короид, Д – древесинник, Ф – фиолетовый усач; тс – толстая пленка, тн – тонкая пленка, [] – α -пинен висел в ловушке в отдельном диспенсере.

Литература

- Осадчий С.А., Толстиков Г.А. Скипидары как исходное сырье для промышленного синтеза // Химия в интересах устойчивого развития, 1997. Т.5. С. 79-93.
- Петухов П.А., Бизяев С.Н., Ткачев А.В. Синтез α -аминооксимов и *бис*- α -аминооксимов из монотерпеновых углеводородов 3-карена и α -пинена и α,ω -диаминов // Известия РАН. Сер. химическая, 2001. Т.11. С. 2013-2018.
- S.W. Markowicz, et al. Enantiomerically pure α -pinene derivatives from material of 65% enantiomeric purity. Part 1: Di[3 α -(2 α -hydroxy)pinane]amine // Tetrahedron: Asymmetry, 2002. V.13. P. 1981-1991.
- S.W. Markowicz, et al. Enantiomerically pure α -pinene derivatives from material of 65% enantiomeric purity. Part 2: C₂-symmetric N,N'-3-(2 α -hydroxy)pinane diimines and diamines // Tetrahedron: Asymmetry, 2006. V.17. P. 434-448.
- N. Irako, Y. Hamada, T. Shiori. A new asymmetric synthesis of (S)-Dolaphenine and its heteroaromatic congeners utilizing (+)-2-hydroxy-3-pinanone and (-)-3-hydroxy-2-caranone as chiral auxiliaries // Tetrahedron, 1995. V.51, N46. P. 12731-12744.
- K. Mori and Y. Igarashi. Synthesis of the enantiomers of α -phellandren-8-ol (*p*-mentha-1,5-dien-8-ol), a monoterpene from bark beetles // Liebigs Ann. Chem., 1988. P. 93-95.
- Исаева З.Г., Арбузов Б.А., Ратнер В.В. и Поводырева И.П. Окисление Δ^3 -карена ацетатом ртути // Известия АН СССР. Сер. химическая, 1965. С. 466-475.
- Арбузов Б.А., Исаева З.Г., Ратнер В.В. Действие тетраацетата свинца на Δ^3 -карена // Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1962. N4. С. 644-649.
- W. Zacharewicz, J. Krupowicz, L. Borowiecki. O Nowym alkoholu karenowym // Roczniki chemii, 1959. V.33. P. 87-91.
- Исаева З.Г., Арбузов Б.А., Ратнер В.В. Окисление Δ^3 -карена селенистой кислотой // Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1965. N3. С. 475-485.
- Арбузов Б.А., Исаева З.Г., Ибрагимова Н.Д. Окисление Δ^3 -карена кислородом в присутствии хромового ангидрида // Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1962. N4. С. 649-657.
- Выглазов О.Г. и др. Продукты каталитического жидкофазного окисления 3-карена // Химия природ. соедин., 1991. N3. С. 328-334.
- Кучин А.В., Фролова Л.Л., Древаль И.В., Пантелеева М.В., Алексеев И.Н. Способ получения миртенола // Патент РФ 2176994. 26.07.2000.

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ IN VITRO И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Торлопов М.А.

Научный руководитель д.х.н. Демин В.А.

Лаборатория химии древесины

Взаимодействием с хлорсульфоновой кислотой в присутствии третичных аминов получены сульфаты целлюлозы со степенью замещения 1,4. Сульфаты карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ)

получены сульфатированием в гомогенной среде при комнатной температуре. Степень замещения для сульфата КМЦ (СКМЦ) до 1,0 и сульфата ЦЭЦ (СЦЭЦ) до 1,3. Последующим омылением нитрильных групп СЦЭЦ

получен сульфат амидоэтилцеллюлозы (САЭЦ), содержащий наряду с амидными группами также карбоксиэтильные группы. Структура производных подтверждена методами ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Изучена биологическая активность препаратов СЦ, СКМЦ, САЭЦ. Сульфатированные препараты целлюлозы отнесены к 4 группе токсичности. Исследована гипополидемическая и антикоагулянтная активность сульфатированных производных *in vitro*, их способность к адгезии на клеточных мембранах. Препараты проявляют свойства гипополидемиков и антикоагулянтов крови. Адгезия сульфатированных полисахаридов на клеточных мембранах резко

Введение

Природные и синтетические сульфатированные полисахариды представляют собой прекрасную основу для создания новых биологически активных препаратов. Описана антикоагулянтная [1], противовирусная активность [2] сульфатированных полисахаридов как природных [3], так и синтетических [4]. Между тем, для целенаправленного создания препаратов медицинского назначения необходимо понимание механизма активности сульфатированных полисахаридов по отношению к биологическим матрицам и факторов, влияющих на эту активность.

Удобным объектом для выяснения общих закономерностей взаимодействия сульфатированных полисахаридов с биологическими матрицами является целлюлоза. Это доступный и физиологически инертный полисахарид с известной структурой, химия которого хорошо разработана.

Ранее нами была показана возможность получения высокозамещенных сульфатированных производных на основе микрокристаллической целлюлозы [5]. В данной работе представлены методы получения высокозамещенных сульфатов целлюлозы (СЦ), сульфатов карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ) и нового сульфатированного производного целлюлозы – сульфата амидоэтилцеллюлозы (САЭЦ).

Целью получения этих производных целлюлозы является разработка на их основе физиологически активных углеводных полимеров широкого спектра действия, а также использование их в качестве моделей для выяснения механизма биологического действия сульфатированных полисахаридов, связанного с интерполиэлектrolитными взаимодействиями типа «матрица-олигомер» [6].

Экспериментальная часть

Аналитические методы

Содержание серы и азота в модифицированных образцах целлюлозы определено на приборе EA-1110 фирмы «CE instruments».

ИК – спектры пропускания получены на ИК-Фурье спектрометре MIR-8000 (ORIEL) в таблетках KBr.

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) производных целлюлозы осуществлены методом гель - проникающей хроматографии на хроматографе Shimadzu (элюент - 0,15 М раствор NaCl).

Приведенная вязкость растворов определена с помощью вискозиметра Убеллоде с диаметром капилляра 0,54 мм. Время истечения чистого растворителя 88 с при температуре 30°C.

изменяется при активации клеточных рецепторов. Показано, что биологическая активность СЦ, СКМЦ, СЦЭЦ возрастает при увеличении степени замещения по сульфатным группам. Сделан вывод об образовании интерполимерных комплексов полисахарид-белок, как механизма биологической активности сульфатированных полисахаридов.

Ключевые слова: сульфаты целлюлозы, комплекс SO_3 -пиридин, биологическая активность сульфатированных полисахаридов, антикоагулянты крови.

Материалы и реактивы

В качестве исходного материала для синтеза производных целлюлозы использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) с $\text{СП}_{\text{ср}}=230$ (определение в кадоксене [7]). Минеральные соединения удаляли обработкой 1 н соляной кислотой, а затем водой до нейтральной реакции и обезвоживали ацетоном.

Все применяемые реактивы квалификации ч.д.а. Пиридин и ДМФА перед использованием осушали встряхиванием с BaO и перегоняли в вакууме.

Получение производных целлюлозы

Полупродукты KMCl-Na^+ получали действием монохлоруксусной кислоты в присутствии NaOH по методу, подробно описанному ранее [5].

Цианэтилцеллюлозу (ЦЭЦ) получали следующим образом: воздушно-сухую целлюлозу (10 г. а.с., 0,06173 моль) диспергировали в 4%-ном водном растворе NaOH и термостатировали 30 мин при 40 °C. Суспензию охлаждали до 5 °C, при перемешивании вносили акрилонитрил. Реакцию проводили в течение 3 час. при постепенном повышении температуры до 40 °C, после чего продукт отделяли на фильтре, промывали большим количеством воды, затем ацетоном и сушили в вакууме при 60 °C.

Сульфатированные производные

Для получения СЦ-Na^+ образец МКЦ (1 г, 6,17 ммоль), предварительно высушенный до постоянной массы при 103 °C, суспендировали в пиридине. При охлаждении и интенсивном перемешивании к смеси прибавляли хлорсульфоновую кислоту (3 моль на ангидроглюкозную единицу АГЕ). Реакционную смесь термостатировали в течение 1 час. при 90 °C, затем реакцию продолжали в течение 2 час. при 80 °C. Продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 100 см³ ацетона, растворяли в 50 см³ 4%-го NaOH. Образовавшуюся натриевую соль сульфата целлюлозы (СЦ-Na^+) осаждали 150 см³ этанола, промывали водно-этанольной смесью от неорганических солей и сушили в вакууме при 60 °C.

Сульфат карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ-Na^+) получали по методу [5] с некоторыми изменениями. Высушенный до постоянной массы образец KMCl-Na^+ (1,0 г) суспендировали в 10 см³ ДМФА. При перемешивании добавляли безводную *p*-толуолсульфоновую кислоту (моль на моль карбоксильной группы полимера) и термостатировали 0,5 ч при 40 °C. Затем колбу с сильно набухшим полимером охлаждали до 0 °C, добавляли по каплям хлорсульфоновую кислоту и термостатировали при 20 °C 1 час. Для выделения полимера к охлажденной реакционной смеси прибавляли 20 см³ ацетона.

Осажденный полимер отделяли на фильтре, промывали небольшими порциями ацетона (всего 100 см³), диспергировали в воде и нейтрализовали 4 %-ным водным раствором NaOH по фенолфталеину. Полученный раствор диализировали на целлофановых мембранах. После чего СКМЦ-Na^+ осаждали этанолом (150 см³), отделяли, инклюдировали ацетоном и сушили в вакууме при 60 °С.

Сульфат цианэтилцеллюлозы (СЦЭЦ-Na^+) получали по оригинальному методу. Для сульфатирования цианэтилцеллюлозы ($\text{СЗ}_{\text{CN}}=0,36$) 1 г образца растворяли в 10 см³ ДМФА и оставляли на 1 час при комнатной температуре. Колбу, с сильно набухшим и частично растворившимся полимером, охлаждали до 0 °С, по каплям прибавляли хлорсульфоновую кислоту (2 моль на моль мономерного звена) и термостатировали при 20 °С. По окончании реакции, охлаждая и перемешивая, реак-

ционную смесь нейтрализовали насыщенным раствором ацетата натрия в этаноле. Осажденный препарат СЦЭЦ-Na^+ отделяли на фильтре, промывали несколькими порциями этанола (всего 100 см³) и очищали диализом на целлофановых мембранах. После чего СЦЭЦ-Na^+ осаждали этанолом (150 см³), отделяли, промывали водно - этанольной смесью, ацетоном и сушили в вакууме при 60 °С.

Получение сульфата амидоэтилцеллюлозы (САЭЦ-Na^+). Препарат СЦЭЦ-Na^+ 1,0 г растворяли в 20 см³ раствора 3%-го H_2O_2 при $\text{pH}=10$. Гидролиз нитрильных групп проводили в течение суток при комнатной температуре, после чего полимер осаждали этанолом (100 см³), отделяли на стеклянном фильтре и промывали этанолом от неорганических примесей.

Испытания на биологических объектах

Острую токсичность определяли с помощью экспресс-метода Прозоровского при однократном внутрибрюшинном введении растворов полисахаридов мышам [8].

Для определения гипополипидимической активности полисахаридов применяли турбидиметрический метод, предложенный авторами работы [9]. Использовали

0,5%-ный водный раствор полисахарида. В качестве положительного контроля применяли нефракционированный гепарин.

Для определения влияния анионных полисахаридов на адгезивность фагоцитирующих клеток использовали метод, подробно описанный [10].

Антикоагулянтные свойства производных целлюлозы изучали по стандартным методикам.

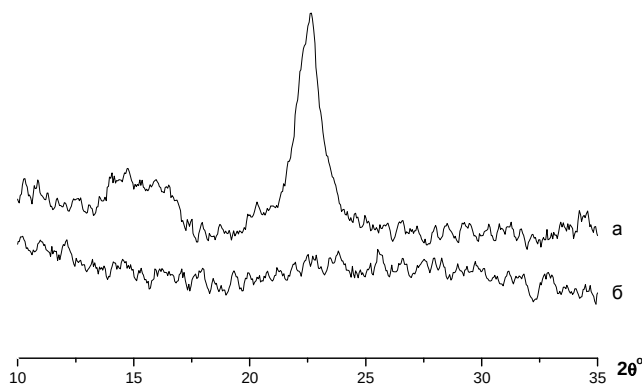


Рис. 1. Рентгенограммы:
а – МКЦ, б – СЦ-Na^+ ($\text{СЗ}_s=1,28$)
Рентгенофазовый анализ проведён
на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение

Получение производных целлюлозы

Для синтеза производных целлюлозы использована хлопковая МКЦ. Индекс кристалличности стартового материала, найденный по рентгенограмме (рис. 1 а) методом Сегала [11], составил 0,86. Дальнейшие химические воздействия приводят к разрушению упорядоченных областей материала (рис. 1 б).

Для получения сульфатированных производных целлюлозы нами использованы высокозамещенные образцы КМЦ, полученные по ранее описанному методу [5]. Цианэтилцеллюлоза была получена адаптацией наиболее распространенных методов цианэтирования целлюлозы.

Высокая степень упорядоченности стартового мате

риала и протекание реакций модификации целлюлозы в гетерогенной среде затрудняют диффузию реагента внутрь полимера. При использовании регенерированной или активированной целлюлозы, с низкими значениями индексов кристалличности, получают более высокозамещенные препараты целлюлозы [9]. Для активации целлюлозы может быть использована обработка щелочами. Такая обработка проведена нами для получения полупродуктов – карбоксиметилцеллюлозы и цианэтилцеллюлозы. При получении КМЦ натриевая щелочь выполняет также роль акцептора хлористого водорода, образующегося при взаимодействии ClCH_2COOH с целлюлозой по реакции (схема 1).

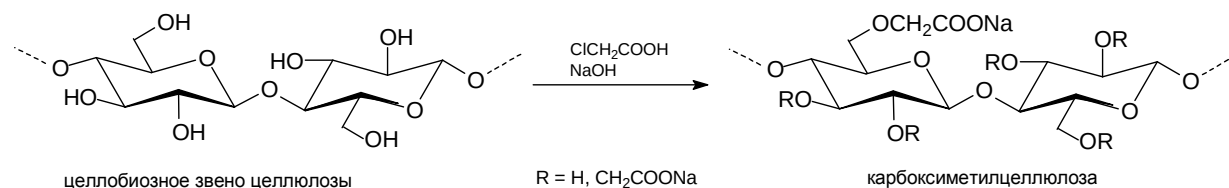


Схема 1. Получение карбоксиметилцеллюлозы.

При получении цианэтилцеллюлозы NaOH используется и как активатор целлюлозы, и как катализатор реакции акрилонитрила с гидроксильными группами элементарных звеньев целлюлозы.

Нами были получены следующие промежуточные карбоксилсодержащие производные целлюлозы (табл.1).

Таблица 1.

Состав и свойства промежуточных карбоксилсодержащих производных целлюлозы.

Образец	СЗ ^а	$\eta_{\text{пр}}^b$, см ³ /г (в воде)	M _w , Da · 10 ³ ^в	Внешний вид полупродукта
КМЦ-1	0,49	217,0	150	Порошок светло-желтого цвета
КМЦ-2 ^г	0,97	394,5	100	Порошок светло-желтого цвета
КМЦ-3 ^а	1,53	431,3	100	Порошок светло-желтого цвета
ЦЭЦ-1	0,14	...	...	Порошок белого цвета
ЦЭЦ-2	0,36	...	...	Порошок белого цвета

Примечания:

а – степень замещения по карбоксиметильным (КМЦ) и цианэтильным (ЦЭЦ) группам;

б – при 30 °С, концентрация полимера 1%-ного;

в – основная фракция 70 – 98%;

г – образец получен после двух обработок;

д – образец сравнения, получен из порошковой целлюлозы ($I_{\text{кр}} = 0,68$, $\text{СП}_{\text{ср}} = 240$) после двух обработок.

При однократной обработке МКЦ монохлоруксусной кислотой удалось ввести в среднем по одному остатку гликолевой кислоты на целлобиозное звено. Более высокозамещенные препараты КМЦ получены после повторной обработки (КМЦ-2). В то же время повторной обработкой порошковой целлюлозы с меньшим содержанием упорядоченной части (КМЦ-3) получен препарат со степенью замещения 1,5. Данные образцы КМЦ-Na⁺ растворимы в воде. КМЦ в H⁺ форме может быть высажена из водных растворов прибавлением сильных минеральных кислот.

ИК-спектры КМЦ-H⁺: 1736 см⁻¹ (COOH); КМЦ-Na⁺: 1602 см⁻¹ (COONa)

ЯМР ¹³C: (δ, м.д.): 62,34 (C₆), 73,71 (CH₂ карбоксиметильной группы), 75-85 (C₁-C₄), 105,3 (C₁), 182,4 (C=O).

Для получения цианэтиловых эфиров целлюлозы нами использована реакция конденсации акрилонитрила с гидроксильными группами целлюлозы. Известно, что

при осуществлении этой реакции в присутствии гидроксидов щелочных металлов расход реагента на целевую реакцию не превышает 30 % [12]. Основная часть акрилонитрила расходуется на побочные процессы омыления и полимеризации [11]. Получаемые препараты ЦЭЦ содержат некоторую часть амидоэтильных групп. При цианэтировании МКЦ в выбранных условиях нами были получены препараты с максимальной степенью замещения 0,36. Они представляют собой порошки белого цвета, не растворимые в воде. В таких органических растворителях, как ацетон, пиридин, ДМАА, ДМСО, ДМФА, препараты ЦЭЦ набухают и частично растворяются.

ИК-спектры ЦЭЦ: в области 3341 см⁻¹ (ОН), 2897 см⁻¹ (CH₂), 2255 см⁻¹ (CN), 899 см⁻¹ (колебания пиранозного цикла).

Для сульфатирования МКЦ нами использована система ClSO_3H -пиридин (схема 2). При взаимодействии

хлорсульфоновой кислоты с пиридином образуется комплекс SO_3 -пиридин [13], который является эффективным сульфатирующим агентом. Кроме того, в реакционной системе присутствует солянокислый пиридин. Получение высокозамещенных препаратов целлюлозы при использовании указанной сульфатирующей системы возможно только при температурах выше 80°C . При температурах

проведения реакции 50 – 80°C получены препараты с низкой степенью замещения $0,2 - 0,74$ (СЦ 1, 2, 3; табл.2). В то же время повышение температуры реакции до 100°C не приводит к значительному увеличению степени замещения, а полученные продукты более деструктивированы, что отражается на уменьшении $\eta_{\text{пр}}$ (СЦ 5; табл. 2).

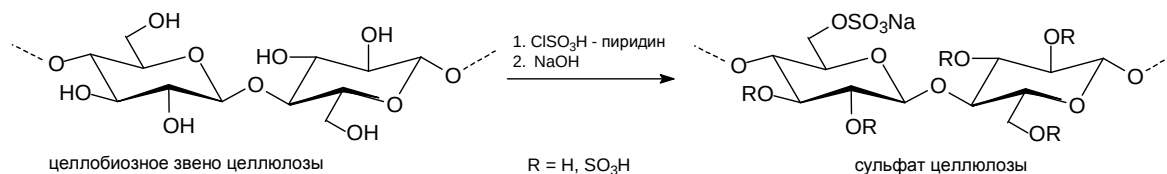


Схема 2. Получение сульфата целлюлозы.

Таблица 2.

Условия и результаты сульфатирования МКЦ.

Образец	Сульфатирующий агент	Растворитель	Мольное соотношение ^а	t, $^\circ\text{C}$	Время, реакции, час	C3 _s	$\eta_{\text{пр}}^{\text{б}}$ см ³ /г в воде	$\eta_{\text{пр}}^{\text{б}}$ см ³ /г в водн. 1% NaCl
СЦ 1	SO_3/Pyr	Пиридин	3	50	3	0,21	-	
СЦ 2	SO_3/Pyr	Пиридин	2	80	3	0,34	176,7	-
СЦ 3 ^в	SO_3/Pyr	Пиридин	3	*	3	0,74	238,4	80,9
СЦ 4 ^г	SO_3/Pyr	Пиридин	3	*	3	1,27	217,2	45,3
СЦ 5 ^г	SO_3/Pyr	Пиридин	3	*	3	1,28	203,5	46,8

Примечания:

а – ангидроглюкозная единица: сульфатирующий агент, моль/моль;

б – концентрация полимера 1%-ного;

в – 1 ч 90°C , 2 ч 80°C ;

г – 30 мин. 100°C , 1 ч 90°C , 1,5 ч 80°C .

Средние молекулярные массы производных, полученные методом ГПХ, составляют 100 (СЦ 5) и 150 кДа (СЦ 4). ММР образцов имеет широкое распределение, что позволяет говорить о значительной полидисперсности сульфатированных производных. Для СЦ 4 основные фракции находятся в пределах 100 – 200 кДа (98%).

ИК спектр СЦ- Na^+ : 1256 см^{-1} (ν_{SO_2}), 810 см^{-1} (ν_{SO}).

Введение карбоксиметильных и цианэтильных групп в макромолекулу целлюлозы позволяет осуществить сульфатирование этих производных в гомогенной среде

при более низкой температуре.

Для гомогенизации реакционной смеси при сульфатировании КМЦ-Na^+ в ДМФА использован прием, основанный на предварительной обработке субстрата *п*-толуолсульфоновой кислотой. После непродолжительного термостатирования при 60°C полимер сильно набухал и частично растворялся. Последующее сульфатирование (схема 3) проводили при комнатной температуре. Данная процедура позволяет получить сульфаты КМЦ с необходимой степенью замещения.

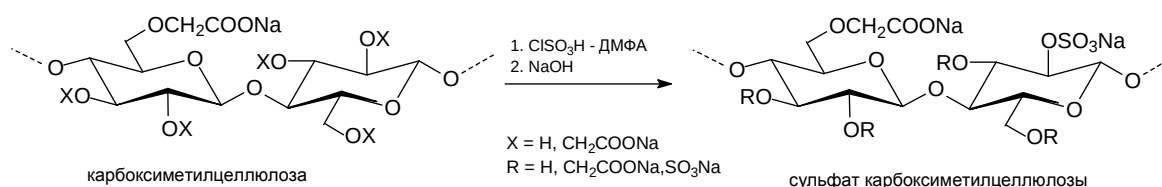


Схема 3. Получение сульфата КМЦ.

Препараты СКМЦ- Na^+ хорошо растворимы в воде как в виде Na^+ -солей, так и с карбоксильными группами в H^+ -форме. Результаты сульфатирования и характеристика полученных препаратов дана в табл.3.

ИК спектр СКМЦ- Na^+ 1626 см^{-1} (νCOO^-), 1240 см^{-1} (νSO_2), 814 см^{-1} (νSO).

Сульфатирование цианэтилцеллюлозы проводили в гомогенной среде, поскольку этот эфир целлюлозы хорошо набухает и затем частично растворяется в ДМФА.

После прибавления хлорсульфоновой кислоты смесь гомогенизируется. Сульфатирование протекает при комнатной температуре. Через час взаимодействия был получен высокозамещенный сульфат ЦЭЦ (ЦЭЦ-1, табл.3). Увеличение продолжительности реакции до 2 – 3 час. приводит к препаратам со степенью замещения около 1,3. Причем после 3 час. реакции C_3S возрастает в меньшей степени, чем после 2 час. реакции, т. е. скорость реакции сильно замедляется.

Таблица 3.

Условия и результаты сульфатирования карбоксилсодержащих производных целлюлозы.

Образец	$\text{C}_3\text{COOH/CN}^a$	Продолжительность реакции, мин.	ClSO_3H на моль AGE	C_3S	$\eta_{\text{пр}}^b, \text{см}^3/\text{г}$ (в воде)	$\eta_{\text{пр}}^b, \text{см}^3/\text{г}$ (в растворе NaCl)	$M_{w, \text{Da}} \cdot 10^3$
СКМЦ-1	0,49	60	2	0,75	119,9	43,2	230
СКМЦ-2	0,97	60	2	0,48	332,4	182,3	200
СКМЦ-3 ^а	0,97	60	2	0,06	...	...	...
СКМЦ-4	0,97	60	3	1,01	113,6	...	200
САЭЦ-1	0,36	60	2	0,79	36,8	36,5	...
САЭЦ-2	0,36	120	2	1,29	39,1	...	250
САЭЦ-3	0,36	180	2	1,37	37,6	...	...

Примечание:

а – степень замещения по карбоксиметильным (СКМЦ) и цианэтильным (СЦЭЦ) группам;

б – концентрация полимера 1%-ного;

в – концентрация NaCl 0,15 н, концентрация полимера 1%-ного;

г – определение методом ГПХ, средняя молекулярная масса основной фракции;

д – без активации.

Омыление цианэтиловых групп осуществляли в щелочной среде в присутствии пероксида водорода. При такой обработке цианэтильные группы количественно омылялись до амидных и, частично, до карбоксиэтильных. По данным потенциометрического титрования, содержание карбоксиэтильных групп в препаратах САЭЦ составляет 5-10 %. Таким образом, полученное соединение является полифункциональным углеводным полимером. В его составе присутствуют сульфатные, амидные и карбоксильные ионогенные группы.

Отмечены низкие значения $\eta_{\text{пр}}$ для препаратов САЭЦ. При этом средняя молекулярная масса полученных препаратов составляет 250 кДа и несколько превы-

шает M_w как сульфатов целлюлозы, так и сульфатов КМЦ.

Препараты САЭЦ представляют собой белые порошкообразные материалы, хорошо растворимые в воде. После высокотемпературной сушки САЭЦ теряют свойство водорастворимости. Вероятно, при высоких температурах происходит образование внутри- и межмолекулярных связей в результате конденсации амидных групп с гидроксильными, по-типу $-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}$ связей, «сшивающих» материал.

ИК спектр СКМЦ- Na^+ 1626 см^{-1} (νCOO^-), 1240 см^{-1} (νSO_2), 814 см^{-1} (νSO).

Комплексообразование с биологическими объектами

Для исследования взаимодействия сульфатированных производных целлюлозы с биологическими объектами были использованы образцы СЦ, СКМЦ, САЭЦ. В качестве образцов сравнения были взяты коммерческие препараты гепарина (нефракционированный образец), сульфата декстрана (СД-3650 и 500) ($\text{C}_3\text{S}=2,5$) и фузан. Исследования антикоагулянтной активности выполнены в Гематологическом научном центре РАМН (г. Москва) под руководством к.б.н. Дрозд Н. Н. Остальные исследования выполнены в Институте физиологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Токсичность производных целлюлозы

Токсичность сульфатированных производных целлюлозы характеризовали по параметру ЛД₅₀. Значение ЛД₅₀ для образцов СЦ, СКМЦ, САЭЦ составило > 1г/кг (мыши, внутрибрюшинно). Таким образом, использован-

ные в работе сульфатированные производные целлюлозы могут быть отнесены к 4 группе токсичности (малотоксичные вещества).

Липиды крови

Для исследования комплексообразования сульфатированных производных целлюлозы с липидами крови использована нормализованная сыворотка человеческой крови. Связывание липидов оценивали фотометрически по увеличению оптической плотности в результате образования нерастворимого комплекса липида с сульфатированным полисахаридом (рис. 2).

Все исследованные препараты показали высокую способность связывать липиды. Подобная способность к интерполимерному взаимодействию с липидами проявляется у декстран-сульфата (163% относительно гепарина). Для препарата САЭЦ-2 это значение составило

123%. Сульфат целлюлозы (СЦ-4) по способности к образованию комплекса с липидами крови наиболее активен,

209%. Активность препарата СКМЦ-2 относительно гепарина составила 126%.

Влияние анионных полисахаридов на адгезивность клеток

Способность ионогенных полисахаридов влиять на клеточную адгезию может характеризовать потенциальную способность препарата ингибировать миграцию и адгезию лейкоцитов, блокируя тем самым два основных фактора возникновения воспалительных процессов [14]. В качестве биологических объектов использовали перитонциальные макрофаги белых лабораторных мышей. Для сравнения активности (рис. 3) взят фукан – сульфатированный полисахарид из морских водорослей *Fucus vesiculosus*. Производные целлюлозы, содержащие карбоксильные группы, были использованы в виде полных Na^+ -солей. В качестве активатора рецепторов клеточных мембран применен форбол-12-миристан-13-ацетат.

Ингибирующее влияние СЦ 4 на адгезию клеток без активации рецепторов (рис. 3, образец 2) превышает показатель фукана, составляя 80 %. При активации клеточных рецепторов ингибирующая способность СЦ 4 снижается.

Для образцов СКМЦ- Na^+ способность ингибировать клеточную адгезию возрастает с увеличением числа анионных заместителей на статистическое звено. Для образца СКМЦ 2 значение составляет 129 %, для СКМЦ 4 – 88 %. При активации клеточных рецепторов способность ингибировать клеточную адгезию для этих производных целлюлозы не наблюдается. Интересные результаты были получены для препарата САЭЦ 2- Na^+ (рис. 3, образец 5). Ингибирующая способность этого препарата резко возрастает при активировании рецепторов клеточной мембраны форболовым эфиром.

Для остальных полисульфатов, включающих в свой состав дополнительные ионогенные группы, ингибирующая способность к активированной адгезии снижена, что объясняется, по-видимому, изменением механизма интерполимерного взаимодействия, т.к. в состав клеточных рецепторов входит значительное число заряженных функциональных групп.

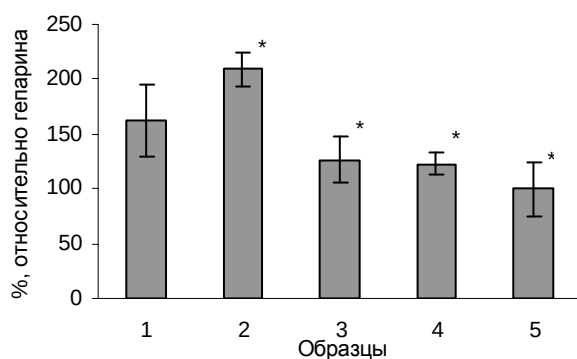


Рис.2. Комплексообразование сульфатированных полисахаридов с липидами крови (активность гепарина принята за 100%).

1. СД-3650; 2. СЦ-4; 3. СКМЦ-2; 4. САЭЦ 1; 5. Гепарин.

Данные представлены в виде среднего арифметического со стандартным отклонением;

* различия достоверны при $p < 0,05$ по сравнению с контролем.

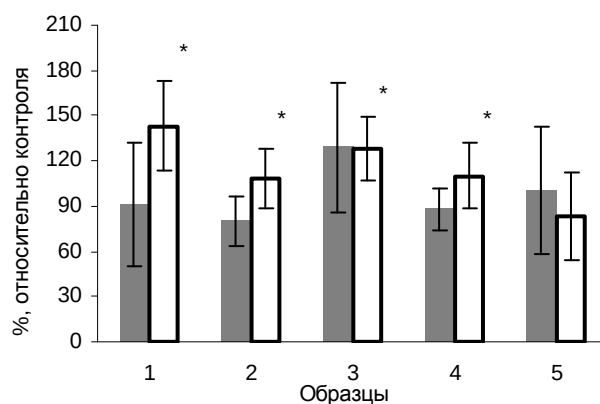


Рис. 3. Влияние сульфатированных полисахаридов на спонтанную ■ и активированную □ адгезию, в % относительно контроля.

1. Фукан; 2. СЦ 4; 3. СКМЦ 2; 4. СКМЦ 4; 5. САЭЦ 2.

Данные представлены в виде среднего арифметического со стандартным отклонением;

* различия достоверны при $p < 0,05$ по сравнению с контролем.

Антикоагулянтные свойства сульфатированных производных целлюлозы

Антикоагулянтные и антитромбические свойства производных целлюлозы сегодня широко исследуются [15]. Современный взгляд на механизм антикоагулянтного и антитромбического действия сульфатированных полисахаридов (за исключением гепарина) предполагает адгезионную теорию ингибирования процессов свертывания крови [16]. Основным ингибирующим фактором является образование интерполимерного комплекса полианиона с катионными доменами белковых участков факторов связывания крови IIa и Ха [17].

Исследования на антикоагулянтную активность проводили по стандартным методикам, в качестве образца сравнения использовали гепарин.

Применяя тест Реаклот определяли влияние сульфатированных производных целлюлозы на активность фактора Ха по времени появления сгустка плазмы. Все образцы в конечных концентрациях 0,0022 - 0,67 мкг/мл удлиняли время появления сгустка плазмы человека (рис. 4). При максимальных концентрациях целлюлозы в плазме время свертывания составило 123 - 150 с (в контроле - $17,0 \pm 1,0$ с). Концентрации, при которых время свертывания плазмы увеличивалось в два раза

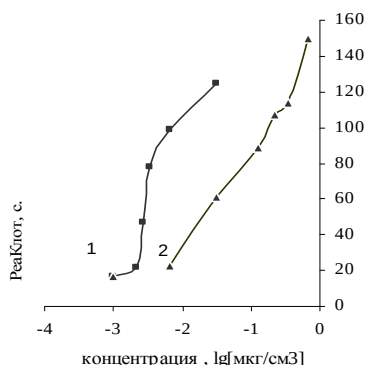


Рис. 4. Ингибирование фактора Ха сульфатированными полисахаридами СКМЦ-1 (1); СКЦ-4 (2).

Дискуссия

Механизм физиологического действия многих анионных полисахаридов до настоящего времени детально не выяснен и, по-видимому, имеет комплексный характер [18]. Вероятно, что взаимодействие анионных полисахаридов с биологическими объектами включает стадию интерполиэлектrolитного взаимодействия, т.е. относится к кооперативным (многоточечным) взаимодействиям [19]. При этом сульфатированные полисахариды выступают в роли полианиона, а биологические объекты, как правило, в виде поликатиона. В случае полисахаридов, макромолекула полимера заряжена тем сильнее, чем более сильная кислотная группа введена в их структуру и чем выше степень замещения.

Нами были получены производные целлюлозы, содержащие в своем составе сульфатные группы, карбоксильные и амидные группы. Исходя из представленных результатов по синтезу этих производных, необходимо сделать вывод о значительном преимуществе сульфатирования карбоксилсодержащих производных целлю-

(2Реаклот), в сравнении с контрольным, составили для: СКМЦ-1 - $1,6 \pm 0,3$ мкг/см³; СКЦ-4 - $8 \pm 0,5$ мкг/см³. Для низкомолекулярного гепарина, выбранного в качестве стандарта, эта величина - $0,3 \pm 0,01$ мкг/см³.

Способность исследуемых образцов целлюлозы ингибировать активность тромбина и фактора Ха определяли в амидолитических тестах с использованием хромогенных субстратов S 2238/S 2222 и антитромбина человека. Образцы в концентрациях 0,47 - 470 мкг/см³ снижали скорость гидролиза тромбином хромогенного субстрата (Рис. 5). Концентрации IC 50 составили для СКМЦ-1 - 79 ± 6 мкг/см³; СКЦ-4 - 79 ± 7 мкг/см³, что в 1000 раз больше, чем для стандарта гепарина ($0,038 \pm 0,005$ мкг/см³).

Ингибирование амидолитической активности фактора Ха (рис. 5) у всех образцов выражено в такой же степени, как у гепарина. Концентрации IC 50 составили 0,05 - 0,095 мкг/см³, для наиболее активного образца данная величина совпадала с IC 50 для стандарта гепарина и аХа активность составила 165 ± 22 ед./мг.

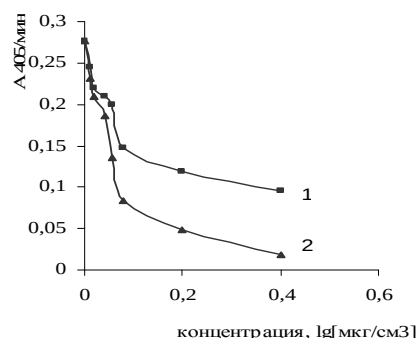


Рис. 5. Ингибирование амидолитической активности фактора Ха сульфатированными полисахаридами СКМЦ-1 (1); СКЦ-4 (2).

лозы с включением стадии активации или подбором растворителя. Особенно легко проходит в этом случае сульфатирование цианэтиловых эфиров целлюлозы. Полученные препараты количественно омыляются до амидосодержащих производных целлюлозы.

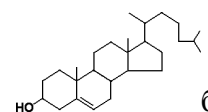
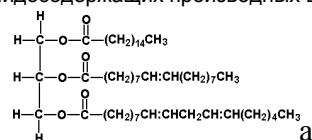


Рис. 6. Липиды крови.
а. Триглицерид
б. Холестерин

Полученные производные интересны также тем, что ионогенные функциональные группы связаны с углеводной матрицей посредством алкильных радикалов (оксиметилового и оксиэтилового), что обеспечивает подвижность ионогенной группы, немаловажную при интерполимерных взаимодействиях [20]. Поскольку исследованные нами биологические объекты имеют сложное строение и в большинстве случаев их размеры во много раз больше углеводного аниона, последний «подстраивается» под поверхность поликатиона. При этом для образования прочного комплекса необходимо как можно больше сблизить противоположно заряженные участки полисахарида и поверхности биологического объекта. Следовательно, большую роль при кооперативном взаимодействии будут играть подвижность ионогенных групп полисахарида и равномерность их распределения по элементарным звеньям полимера.

Эти заключения подтверждаются следующими данными. Наибольшую активность при комплексообразовании с липидами крови проявили образцы *САЭЦ-2* и *СЦ-4*, а из образцов сравнения – сульфатированный декстран (рис. 2). Образование комплекса с липидами крови происходит, по-видимому, за счет нескольких механизмов. Известно, что липиды, прежде всего триглицериды (рис. 6 а) и холестерин (рис. 6 б) циркулируют в комплексе с белками. Поэтому можно предположить, что связывание липидов происходит при взаимодействии сульфатированных полисахаридов с белковой компонентой этого комплекса, т.е. с конъюгированным поликатионом и, в результате образования сложных, трехсоставных интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) белок–липид–полисахарид.

Несколько иной механизм образования ИПЭК, по-видимому, наблюдается при адгезии анионных полисахаридов на поверхность клеточной мембраны. Последняя имеет сложную структуру, поэтому полное описание взаимодействия клеточной мембраны с полисахаридной цепочкой не может быть дано в рамках взаимодействия одного типа. Мы рассмотрели адгезию сульфатированных полисахаридов на клеточную мембрану в двух случаях – без активации рецепторов клетки и адгезию полисахарида на клеточную мембрану с активированными (доступными) рецепторами (рис. 3). В этих случаях наблюдается дифференциация по ингибирующему влиянию сульфатированных полисахаридов. Препараты сульфата целлюлозы и фукоидана, наиболее активные в первом случае, утрачивают способность к ингибированию после «высвобождения» клеточных рецепторов. И наоборот, менее активный в первом случае препарат *САЭЦ-2* показывает высокую способность к адгезии после активации рецепторов. Обращают на себя внимание препараты *СКМЦ*. Из двух изученных образцов, способность к ингибированию адгезии проявил только препарат *СКМЦ-4*, причем только на мембранах без активации рецепторов. Учитывая эти данные, можно сделать предположение о большом влиянии структуры сульфатированного полисахарида на комплексообразование с белком. А именно, адгезия на неактивированной клеточной мембране носит, по-видимому, вид многоточечного взаимодействия полианион-поликатион. Сульфатированные полисахариды взаимодействуют с белковыми доменами на поверхности мембраны. При этом образование водородных связей не наблюдается, или играет небольшую роль, т.е.

имеет место интерполимерная реакция, обусловленная кооперативными электростатическими взаимодействиями. После активации рецепторов мембраны, механизм взаимодействия, по-видимому, меняется. Следует также заметить, что в целом при адгезии на поверхность клеточной мембраны более активны препараты с наибольшим содержанием сульфатных групп. Также при увеличении C_{3S} повышается способность к комплексообразованию. Вместе с тем, при активации рецепторов во многом возрастает роль карбоксильных и амидных групп.

Образцы сульфатированных производных целлюлозы ингибируют тромбообразование, что тоже в своей основе имеет, по-видимому, интерполимерное взаимодействие полианион-поликатион, в котором последний представлен белковой компонентой факторов свертывания крови.

По концентрациям исследованных образцов целлюлозы, при которых время свертывания плазмы в тестах увеличивается в два раза, наибольшим влиянием на внутренний путь свертывания крови обладает образец *СКМЦ-1*. Этот же образец, в большей степени, чем два других, тормозил появление сгустка, снижая активность фактора Ха. А образец *СЦ-4* имел очень низкую аХа активность. Наличие связи между эффективными концентрациями образцов и их антитромбической активностью относительно гепарина свидетельствует о подобных механизмах влияния этих соединений на внутренний путь свертывающей системы крови. Такая же закономерность отмечена и при определении способности образцов ингибировать амидолитическую активность тромбина и фактора Ха. Различия в эффективных концентрациях образцов целлюлозы в коагулологических (в присутствии плазменных ингибиторов антитромбина и кофактора гепарина II) и амидолитических (присутствует только анти-тромбин) тестах свидетельствуют о том, что для проявления антитромбиновой активности *СКМЦ-1* и *СЦ-4* необходимо наличие плазменного ингибитора сериновых протеиназ – кофактора гепарина II. Отмечено возрастание в 70 раз аХа амидолитической активности препаратов, в сравнении с их аХа коагулологической активностью, что свидетельствует о разных механизмах действия стандарта низкомолекулярного гепарина и образцов целлюлозы.

Заключение

Таким образом, биологическое действие анионных полисахаридов в значительной мере может объясняться физико-химическими взаимодействиями с макромолекулярными биологическими объектами, а именно с кооперативными взаимодействиями между макромолекулой анионного полисахарида и биологической структурой (липидом, клеточной мембраной, белковыми доменами факторов Ха и all). Принципиально такое взаимодействие может быть описано в терминах интерполимерных реакций. При этом на подобные взаимодействия оказывают влияние как природа биологического объекта, так и структура полианиона. Следует подчеркнуть, что ключевое значение в интерполиэлектrolитных реакциях сульфатированных полисахаридов с биологическими объектами имеет комплексообразование полисахарида с белком. При этом белок выступает своего рода интермедиа-тором, являясь составной частью – доменом – таких

объектов, как клеточная мембрана, факторы свертывания крови, или конъюгатом в комплексах с липидами.

Наибольшее влияние на способность производных целлюлозы образовывать комплексы с биологическими матрицами оказывают степень сульфатирования и, по-видимому, наличие подвижных, боковых ионогенных групп. Самыми перспективными с этой точки зрения являются высокозамещенные производные.

Основываясь на экспериментах *in vitro*, можно предполагать, что эти производные способны проявлять гипополипидемическую, противовоспалительную и антикоа-

гуляционную (антитромбическую) активность. При этом основу их биологического действия определяют интерполимерные взаимодействия с белковой составляющей биологической матрицы.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в подготовке работы сотрудникам Института физиологии Коми НЦ УрО РАН: к.х.н. Головченко В.В., к.б.н. Попову С.В., м.н.с. Витязеву Ф.В., а также д.б.н. Володину В.В., в.н.с. Ипатовой Е.У.

Литература

1. Baumann H., Liu C., Faust V. Regioselectively modified cellulose and chitosan derivatives for mono-and multi-layer surface coatings of hemocompatible biomaterials // *Cellulose*, 2003. N. 10. P. 65–74.
2. Nishimura S-I., Kai H., Shinada K. Regioselective synthesis of sulfated polysaccharides: specific anti HIV-1 activity of novel hitosan sulfate // *Carb. Res.*, 1998. Vol. 306. P. 427–433.
3. Kolender A., Matulewicz M., Cerezo A. Structural analysis of antiviral sulfated α -D-(1 $\rightarrow$ 3)-linked mannans // *Carb. res.*, 1995. Vol. 273. P.179–185.
4. Dedgumjorn A. C., Toyoda H., Woo E. Effect of (1 $\rightarrow$ 3)– and (1 $\rightarrow$ 4)–linkages of fully sulfated polysaccharides on the *ir* anticoagulant activity // *Carbohydrate Res.*, 2002. Vol. 337. P. 925–933.
5. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // *Химия растительного сырья*, 2007 (в печати).
6. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектrolитных комплексов (обзор). // *Высокомолекулярные соединения*, 1994. Т. 36. № 2. С. 183–197.
7. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // *ЖПХ*, 1966. № 1. С. 176–180.
8. Прозоровский В., Прозоровская М., Демченко В. // *Фармакол. токсикол.*, 1978. №4. С. 497–502.
9. Климов А.Н., Ловягина Т.Н., Баньковская Э.Б. Турбидиметрический метод определения β -липопротеидов и хиломикронов в сыворотке крови и тканях // *Лабораторное дело*, 1966. Т.5. С. 276–279.
10. Попов С.В., Оводова Р.Г., и др. Ингибирующее действие пектиновых галактоуронанов на адгезию нейтрофилов // *Биоорг. химия*, 2007. Т. 33. №1, С.187–192.
11. Целлюлоза и её производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала; пер. с англ. под ред. З.А.Роговина, Т. 2. М.: Мир, 1974.
12. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 231.
13. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 3. / Пер. с англ. М.: Мир, 1970. С.282.
14. Matsui S., Muizzudin N. a. all. Sulfated polysaccharides from red microalgae have antiinflammatory properties *in vitro* and *in vivo* // *Applied biochemistry and biotechnology*, 2003. Vol.104. P.13–21.
15. Groth T., Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose // *Biomaterials*, 2001. Vol. 22. P. 2719–2729.
16. Wang Z. M., Li L., Sheng Zheng B., Normak-Hamatov N. Preparation and anticoagulation activity of sodium cellulose sulfate // *International Journal of Biological Macromolecules xxx(2007)xxx–xxx* (in print).
17. Miyamoto K., Shimizu M., Tokita M. Adhesion of 3-carboxymethyl-cellulose-6-sulfate to extra domain A-containing fibronectin: development of ligands for cryogel removal // *J Artif. Organs*, 2002. N 5. P.132–135.
18. Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е. Фармакология некрахмальных полисахаридов // *Вестник ДВО РАН*, 2005. № 1. С. 72–82.
19. Кабанов В.А., Зезин А.Б. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы – новый класс синтетических полиэлектролитов // *Итоги науки и техники. Сер. "Органическая химия"*. М., 1984. Т. 5. С. 131–189.
20. Изумрудов В. А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.. Равновесие интерполиэлектrolитных реакций и явление молекулярного «узнавания» в растворах интерполиэлектrolитных комплексов // *Успехи химии*, 1991. Т.60. Вып. 7. С.1534 – 1570.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНАТА ЛАНТАНА НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ХРОМИТЕ ЛАНТАНА (300 °С) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДСК

Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Керамические материалы на основе хромита лантана находят применение в качестве резистивных элементов в области высоких температур, в частности, как электропроводящие элементы в различных электротехнических устройствах (рис.1). Однако керамические ма-

териалы на основе хромита лантана имеют невысокую механическую прочность и термостабильность. На практике после 3–10 циклов нагревания (1000 °С) и охлаждения их прочность снижается в 20 – 50 раз (рис.2). Возникает задача повышения данных характеристик изделий.



Рис.1. Основные типы нагревателей ЛАНТЕРМ [1].

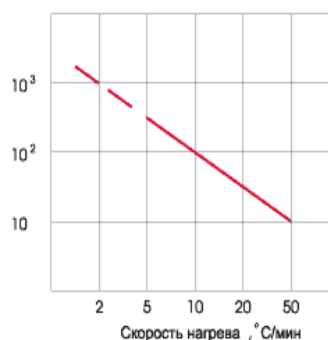


Рис.2. Предельное количество термоциклов в зависимости от скорости нагрева.

Двойной оксид LaCrO_3 имеет структуру перовскита с кубической ячейкой пространственной группы $O_h - Pm\bar{3}m$ (рис. 3) [2]. Реальная структура оксида обычно характе-

ризуется орторомбическим искажением кубической ячейки.

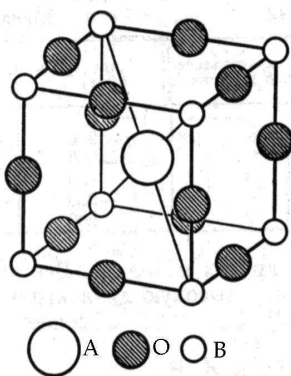


Рис. 3. Структура перовскита ABO_3 .

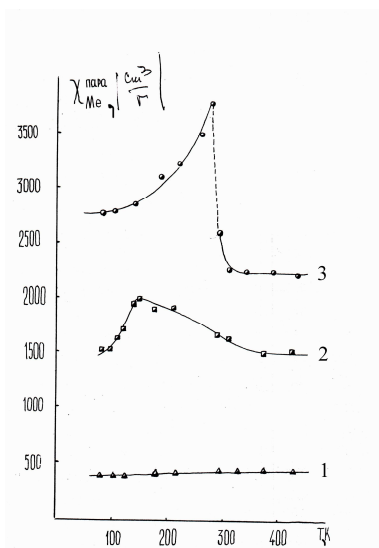


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сложных оксидов со структурой перовскита. Примечание: 1 – LaTiO_3 , 2 – LaVO_3 , 3 – LaCrO_3 .

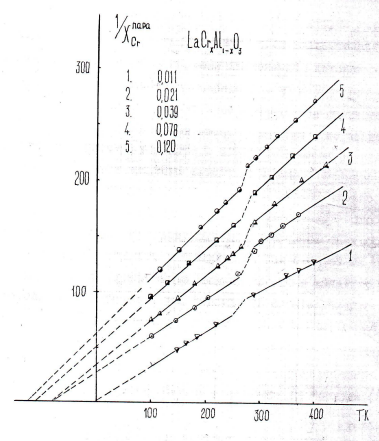


Рис. 5. Температурная зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{LaCrAl}_{1-x}\text{O}_3$.

При температуре 290 К хромит лантана претерпевает фазовый переход без изменения симметрии ячейки и без теплового эффекта, который обусловлен изменением состояния электронов, фиксируется магнитными или электрическими методами (рис. 4, 5) и приводит к появлению электронной проводимости и температурно-независимого парамагнетизма [3]. Кроме данного перехода, при температуре около 300 °С хромит лантана претерпевает структурный монокотропный переход экзотермического характера «орторомбический → кубический» (рис. 6). Подавление данного полиморфного перехода и является главной задачей, так как его протекание приводит к значительному снижению термической и механической прочности изделия. Подавление перехода достигается

введением в состав материала добавок, отличающихся по структуре и составу от хромита лантана.

Термостабильность керамики можно повысить, сформировав в ней доменную микроструктуру с минимально возможным размером домена. Локализация миграции атомов, вакансий и дефектов в пределах таких доменов, за счет отражения мигрирующих ионов на межфазной поверхности раздела доменов, приводит к топомимическому взаимодействию доменов, возникающему в результате смачивания, без эффекта плавления, за счет большой поверхности и высокой подвижности поверхностных атомов субмикроразмерных частиц. Такой вариант реален в случае, когда используют частицы, состав которых близок составу материала.

Синтез хромита лантана осуществляют различными способами, включая: обжиг шихты, полученной помолот смеси оксидов; прокаливание смеси солей металлов или их органических и неорганических соединений; прокаливание соосажденных гидроксидов; гидротермальный способ в жидкой фазе с ВЧ подогревом; золь-гель способ. Способ формирования частиц в золе позволяет приблизиться к получению требуемой доменной структуры в случае частиц, обладающих структурой "ядро-оболочка", и обеспечивает равномерное распределение стабилизирующей добавки в объеме материала.

В работе представлены результаты изучения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) влияния добавки алюмината лантана на свойства керамического материала на основе хромита лантана, полученного по золь-гель способу.

Алюминат лантана имеет структуру перовскита, близкую к кубической симметрии, но характеризующуюся ромбоэдрическим искажением, которую более корректно

рассматривать в ромбической установке. Переход ромбоэдрической структуры в кубическую протекает при температуре 435 °С (полиморфный, энантиотропный).

Синтез образцов проведен методом однофазного золя, в результате получены золи составов, отвечающих хромиту и алюминату лантана, и составам с различным соотношением данных компонентов. Золи переводили в состояние ксерогеля, прокаливали при 450 °С, получали исходные порошки заданных составов. Окончательный синтез проводили на воздухе и в вакууме, по керамической технологии, при температурах 800 – 1450 °С в течение 1–5 час.

Наиболее интересной для целей нашего исследования представляет область с небольшим содержанием оксида алюминия. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазными являются образцы, отвечающие составам $\text{La}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах значений $0 < x < 0.2$, обладающие орторомбической ячейкой (рис. 5).

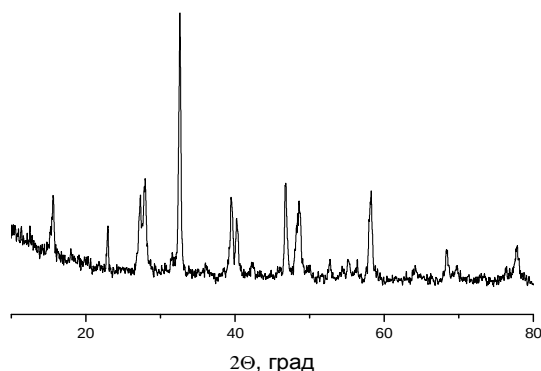


Рис.5. Рентгенограмма образца состава LaCrO_3 , синтезированного при температуре 1500 °С с изотермической выдержкой в течение 5 час.

Изменение параметров и объемов элементарных ячеек в пределах указанных значений "x" подчиняется правилу Вегарда (табл. 1). Образцы составов $\text{La}_2\text{O}_3(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, где «x» колеблется в интервале

$0.2 < x < 0.05$, по результатам РФА не однофазны. В данных образцах идентифицировано присутствие алюмината и хромита лантана, а также полупрозрачных оксидов.

Изменение параметров элементарных ячеек a , b и c хромита лантана и твердых растворов состава $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$.

Таблица 1.

Состав $\text{LaCr}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$	Параметры решетки			Объем элементарной ячейки ($V \pm \Delta$), нм ³
	($a \pm \Delta$), нм	($b \pm \Delta$), нм	($c \pm \Delta$), нм	
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	0.5090 ± 0.0289	0.7430 ± 0.0300	0.374 ± 0.042	0.1400 ± 0.0184
$\text{LaCr}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$	0.5101 ± 0.0281	0.7470 ± 0.0300	0.441 ± 0.042	0.1675 ± 0.0192
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$	0.5140 ± 0.0281	0.7579 ± 0.0262	0.448 ± 0.041	0.1750 ± 0.0191
$\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$	0.5358 ± 0.0270	0.7609 ± 0.0286	0.452 ± 0.042	0.1843 ± 0.0201
LaCrO_3	0.5543 ± 0.0287	0.7801 ± 0.0304	0.563 ± 0.041	0.2424 ± 0.0234

На рис. 6 представлен типичный вид кривых ДСК (скана), получаемых в процессе нагревания и охлаждения

синтезированных образцов хромита лантана различных составов.

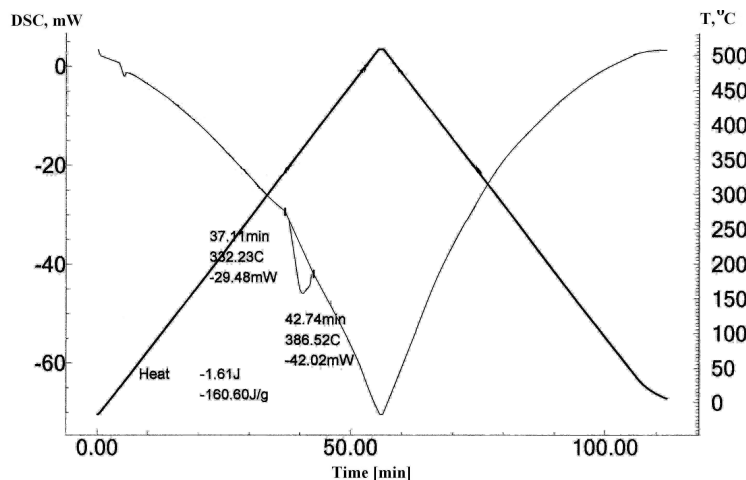


Рис.6. Кривые ДСК нагрева и охлаждения образца состава LaCrO_3 .

Изменения энтальпии системы в области температур 330 – 380 °С (полиморфный переход) отвечают фазовому превращению.

Принцип ДСК предусматривает автоматическую электрическую компенсацию изменения тепловой энергии в образце, вследствие чего его температура будет поддерживаться на одном и том же уровне в течение протекания фазового перехода. Количество теплоты, необходимой для поддержания изотермических условий, фиксируется как функция времени или температуры.

Теплоемкость (C_p) при постоянном давлении определяется как производная энтальпии (H) по температуре (уравнение Кирхгофа) [4, 5].

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad \text{или} \quad C_{уд} = - \Delta H / m \Delta T.$$

Данное выражение применимо на участках, где отсутствуют фазовые превращения, и теплоемкость твердого тела определяется только колебаниями атомов в узлах кристаллической решетки, из чего следует, что теплоемкость даже при высоких температурах слабо зависит от температуры. В области фазовых переходов или в условиях реакционного взаимодействия такое определение теплоемкости системы некорректно.

Полиморфные твердофазные превращения протекают с изменением структуры, но без изменения состава. Превращением первого рода считается фазовый переход, при котором энергия Гиббса как функция параметров состояния (P, V, T) непрерывна, а ее первые производные претерпевают разрыв. Переходы 1-го рода присущи всем без исключения веществам: как простым, так и сложным. Фазовые переходы первого рода связаны со значительным гистерезисом, который часто используют для характеристики «рода» перехода.

Фазовые переходы 2-го рода не регистрируются методами калориметрии, так как не сопровождаются тепловыми эффектами $\Delta H_{ф.п.}$ и изменениями энтропии $\Delta S_{ф.п.}$.

Полиморфные переходы в порядке возрастания температуры могут быть двух типов: экзотермические (монотропные) – необратимые, односторонне осуществимые, не имеющие постоянной температуры перехода, которая зависит от способа получения метастабильной модификации, дефектности и наличия примесей, и эндотермические (энантитропные) – обратимые.

Эффект воздействия примесей нельзя предвидеть априори, учитывая многообразие возможных изменений матрицы, обусловленных количеством и видом примеси. Примесь способствует зарождению новой фазы и облегчает фазовый переход метастабильной матрицы. Однако примесь способна не только уменьшать устойчивость метастабильного состояния, но и стабилизировать его [6].

При термических полиморфных переходах высокотемпературная фаза имеет симметрию выше, чем низкотемпературная. Например, искаженный перовскит будет переходить в кубическую структуру при высоких температурах.

Полученные нами кривые представляют собой зависимость теплового потока dH/dt от температуры, а площадь пика характеризует теплоту перехода. Интегральные величины теплового эффекта, отвечающего протеканию полиморфного фазового перехода хромита лантана – «орторомбический – кубический», для образцов разного состава представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Интегральная величина теплоты фазового превращения образцов разного состава.

X мол. доля Cr	-ΔH, Дж/г	X мол. доля Cr	-ΔH, Дж/г
1.00	160	0.70	32.5
0.95	143	0.60	47
0.90	13.5	0.50	77
0.85	12	0.40	13
0.80	32	0.30	12

Тепловые эффекты данного перехода в образцах, имеющих составы в области предельной растворимости алюмината в хромите лантана, твердые растворы составов $\text{LaCr}_{(0,8-0,85)}\text{Al}_{(0,2-0,15)}\text{O}_3$, аномально низки, что указывает на значительное подавление перехода. В образцах, содержащих большее количество алюмината, в которых присутствуют, как индивидуальные фазы хромита и алюмината, так и твердый раствор данных компонентов, тепловые эффекты фазового перехода увеличиваются скачком и растут до состава эквимольной смеси компонентов. Дальнейшее снижение доли хромита в материале приводит к адекватному уменьшению теплового эффекта фазового перехода. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Выводы

Методом однофазного зольа проведен синтез хроми

та и алюмината лантана и образцов, содержащих данные двойные оксиды в различных соотношениях. Установлена область существования твердых растворов алюмината в хромите лантана.

Методом ДСК показано, что полиморфное превращение хромита лантана имеет монотропный характер и протекает во всей области изученных составов, о чем свидетельствуют результаты изучения зависимости теплового эффекта полиморфного перехода от состава образцов.

Установлено, что на границе существования твердых растворов $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ тепловой эффект, сопровождающий полиморфное превращение, аномально низок, что доказывает значительное подавление фазового превращения хромита в этой области.

Литература

1. Рекламный проспект фирмы «ЛАНТЕРМ».
2. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976. 391с.
3. Дудкин Б.Н. Магнитные свойства твердых растворов со структурой перовскита, содержащих трехвалентные атомы 3d-элементов: Диссертация канд.хим. наук. Ленинград, 1978. 159 с.
4. Рао Ч.Н., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
6. Новиков Г.И. Физические методы неорганической химии. Минск: Высшая школа, 1975. 264 с.

События

Со 2 по 5 апреля 2007 г. состоялась Всероссийская научная конференция «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги».

Конференция прошла при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-06026-г). В рамках этого мероприятия была проведена юбилейная. **30-ая научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Макроциклические красители природного и синтетического происхождения», а также Школа молодых ученых по химии порфиринов.**

Конференция была посвящена обсуждению фундаментальных проблем химии порфиринов. Общее число участников – 100 чел.



На конференции сделано 70 пленарных, устных и стендовых докладов по проблемам синтеза, физической и координационной химии, спектроскопии и электрохимии порфиринов, по синтезу и свойствам новых структурных аналогов порфиринов и их производных с молекулярными структурами различной сложности. Рассмотрены новые подходы к практическому использованию порфиринов в различных областях науки и техники, в биологии и медицине.



Отмечено, что химия порфиринов продолжает развиваться ускоренными темпами. Главными направлениями химии порфиринов в начале XXI в. являются: синтез и свойства порфириновых лигандов и их комплексов, комбинированных в сложных ковалентно-связанных структурах с различными функциональными производными углеводов мономерного и полимерного строения; исследование взаимного влияния атомов и атомных группировок в порфиринах методами физической химии и химической физики с целью установления взаимосвязи "структура – свойства порфиринов"; получение новых окислительно-восстановительных ионных форм порфиринов химическими, электрохимическими и фотохимическими методами, изучение их устойчивости и других координационных свойств; исследование влияния электронных и структурных факторов в порфиринах необычного строения (сэндвичевых, циклофановых, N-замещенных, инвертированных, додеказамещенных и др.) на их термодинамическую и кинетическую устойчивость, на кислотно-основные, окислительно-восстановительные, хромофорные и другие свойства; изучение на теоретическом и экспериментальном уровнях электронных и стерических эффектов стабилизации комплексов порфиринов (макроциклический эффект, пуш-пул эффект, сольватационный эффект, эффекты ассоциации и полимеризации порфиринов, эффектов координации d-металлов, эффектов протонирования и депротонирования); особое место в химии порфиринов на новом этапе занимают поиски и изучение различных форм иммобилизации порфиринов на подвижных и неподвижных, органических и минеральных полимерах и, что особенно важно, на белках, нуклеиновых кислотах и полисахаридах.



Конференция отмечает расширение областей практического использования природных и синтетических порфиринов в медицине, в технологии производства материалов новой техники, в экологии, катализе, в научных исследованиях по созданию новых представлений в теориях реакционной способности и сольватации.



25 - 28 июня 2007 г. в Сыктывкаре состоялась VI Всероссийская конференция (с международным участием) "Керамика и композиционные материалы".

Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарским государственным университетом, Российским химическим обществом имени Д.И.Менделеева и Российским керамическим обществом при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-06048 г) и ряда коммерческих предприятий РК.

В работе конференции приняли очное и заочное участие около 200 чел., представляющих академические институты, университеты, технологические центры, в лице специалистов в области материаловедения и производства керамических и композиционных материалов. Участники представляли научные центры Российской Федерации и зарубежья, включая Украину (г. Харьков), Белоруссию (г. Витебск), Узбекистан (г. Ташкент), Азербайджан (г. Баку) и 31 организацию из 19 городов РФ, в том числе, из Москвы, Екатеринбурга, Санкт - Петербурга, Перми, и др.).



Список авторов и соавторов докладов конференции включает два действительных члена РАН, 21 докторов наук, 83 кандидатов наук, восемь аспирантов, 35 студентов, 36 научных сотрудников и молодых ученых. Участники конференции представляли 31 организацию России, включая 18 ВУЗов, пять академических и четыре научных центров и отраслевых организаций.

На конференции обсуждались фундаментальные проблемы, сформулированные в рамках приоритетных задач современного материаловедения, и новые подходы к их решению, включая актуальную проблему взаи-

В рамках конференции был проведен конкурс молодых ученых и аспирантов на лучший устный доклад и лучшую презентацию и представление стендового доклада.

Участники конференции отмечают высокий уровень организации конференции **«Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги»** и выражают благодарность организаторам этой конференции.

мосье «размерный эффект композиций сложного состава – свойства материалов», как в области фундаментальных задач, так и в области прикладных и технологических разработок.



Отдельным разделом программы обсуждались фундаментальные исследования, связанные с использованием природного сырья в производстве керамических и композиционных материалов и проблемой утилизации отходов переработки бокситов и лейкоксена, возникающей при освоении и расширении сырьевой базы Республики Коми, с использованием научных достижений институтов УрО РАН, университетов, технологических центров РФ.



Участники конференции отметили, что Республика Коми стала традиционным местом обсуждения фундаментальных и прикладных задач создания керамических материалов на основе природного сырья и продуктов его переработки.

27 июня 2007 г. работала **Школа молодых ученых** «Новые композиционные материалы», в рамках которой лекции прочли Н.Е. Аблесимов **«Базальтовые волокна –**

новые подходы при исследовании физико-химических свойств", В.Г. Бамбуров "Редкоземельные магнитные полупроводники: вчера, сегодня, завтра", А.Л. Ивановский "Компьютерное материаловедение композиционных наноматериалов на основе неорганических нанотрубок", В.Я. Рочев "Принципы миметики при создании композиционных материалов", М.А. Рязанов "Применение рК-спектроскопии для изучения кислотноосновных свойств поверхностей оксидов металлов", Г.Д.Семченко "Синтез наночастиц и нитевидных кристаллов в матрицах композиционных материалов" и Н.В.Чежина "Применение магнитной восприимчивости для исследования электронного строения твердого тела".



Юбиляры

В этом году отметили юбилеи четыре сотрудника Института химии. Коллеги тепло поздравляют их с Днем рождения и желают:

*Красоты, очарованья, света оптимизма
Исполнения желаний и удачи в жизни!!!*

Борис Николаевич Дудкин



23 ноября 2007 г. отметил 65-летний юбилей ведущий лабораторией коллоидно-химического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, кандидат химических наук **Борис Николаевич Дудкин.**

Юбилар является одним из ведущих специалистов в области керамических материалов. Он один из ученых-первопроходцев Республики Коми, которые в 1994 г. начинали исследования в области наносостояния вещества и нанотехнологий.

Б.Н. Дудкин автор более 90 научных трудов, а в настоящее время собирает материал для подготовки обзорной работы по физико-химическим основам получения субмикроструктурных наноструктурных материалов с использованием золь-гель систем. Проводимые им исследования имеют большое научное и практическое значение. Их результаты неоднократно докладывались на международных, всероссийских и региональных

конференциях и получили самые высокие оценки. Следствием разработок Б.Н. Дудкина являются научно обоснованные предложения по эффективному применению вновь разработанных материалов для электротехнических и жаропрочных конструкционных изделий.

Борис Николаевич также является членом научного совета РАН по адсорбции, членом ВХО им. Д.И. Менделеева, членом Керамического общества России, принимает активное участие в организации всероссийских конференций, проводимых в Республике Коми по материаловедению, исполнял обязанности секретаря Керамического общества России.

Борис Николаевич Дудкин успешно сочетает научно-исследовательскую работу с преподавательской деятельностью в Сыктывкарском государственном университете. За 30 лет работы им подготовлено большое число высококвалифицированных специалистов. Только за последние пять лет под его руководством выполнено более 12 дипломных работ, защищено пять кандидатских диссертаций.

Работа Бориса Николаевича отмечена следующими наградами и грамотами:

- в 1994 г. вручена Почетная грамота совета министров Республики Коми;
- в 2002 г. нагаражден Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН;
- в 2003 г. Борис Николаевич был награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» второй степени;
- в 2006 г. вручена Почетная грамота РАН;
- в 2006 г. Борис Николаевич Дудкин удостоин звания Ветеран Коми НЦ УрО РАН;
- в 2007 г. награжден Почетной грамотой муниципального образования городского округа «Сыктывкар».



Людмила Сергеевна Кочева



7 августа праздновала юбилей ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии лигнина Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН **Людмила Сергеевна Кочева**.

Она является специалистом в области химии и технологии растительного сырья. Соавтор 13 научных статей, монографии, девяти патентов и более сотни тезисов докладов на конференциях и других нерецензируемых работ.

Людмила Сергеевна принимала активное участие в исследованиях, связанных с изучением физико-химических свойств и разработкой научных основ создания новых лигноцеллюлозных материалов из различных видов растительного сырья, произрастающего на территории Республики Коми. С ее участием разработаны способы получения практически полезных продуктов на основе недревесного растительного сырья.

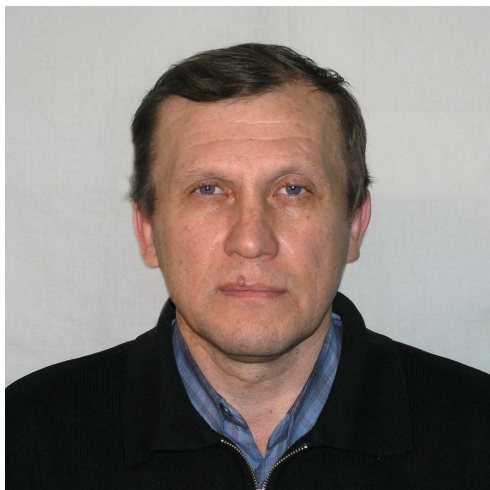
По результатам многолетних исследований лаборатории физико-химии лигнина Людмилой Сергеевной Кочевой подготовлена к защите диссертационная работа на соискание ученой степени доктора химических наук на тему *«Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых»* по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Людмила Сергеевна успешно сочетает научную работу с педагогической деятельностью. В Сыктывкарском лесном институте ею ведется курс лекций «Основы научных исследований» и спецкурс «Недревесное растительное сырье». Под ее руководством защищены дипломные проекты, две кандидатские диссертации. Кочева Л.С. является ученым секретарем Учебно-научного центра «Физико - химическая биология» при Сыктывкарском лесном институте, членом Сыктывкарского отделения Геронтологического общества РАН. Она участвует в работе международных и всероссийских конференций и симпозиумов, в пропаганде научных знаний в средствах массовой информации.

Людмила Сергеевна Кочева в связи с достижением 20-летнего стажа работы в РАН в 1999 г. была награждена Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН. В 2006 г. Л.С. Кочева награждена Почетной грамотой Уральского отделения Российской академии наук и по представлению Сыктывкарского лесного института Санкт-Петербургской лесотехнической академии стала лауреатом Премии правительства Республики Коми имени П.А. Сорокина. А в 2007 г. Людмила Сергеевна была награждена Почетной грамотой Республики Коми.



Юрий Иванович Рябков



28 сентября исполнилось 50 лет заведующему лабораторией керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук **Юрию Ивановичу Рябкову**.

Юрий Иванович один из ведущих специалистов в области керамических материалов. Его научные интересы включают разработку физико-химических основ технологий получения керамических и композиционных материалов, в том числе с использованием минерального сырья и продуктов его переработки. Его научная дея

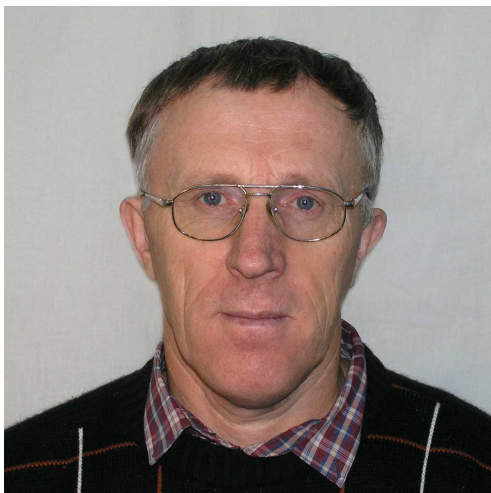
тельность ориентирована на создание эффективных технологий производства изделий из этих материалов на предприятиях Республики Коми. В частности, Ю.И. Рябков участвовал в разработке и внедрении технологий производства изделий из трещиностойкой, конструкционной керамики.

За время работы в Институте химии Юрий Иванович был ответственным исполнителем разделов научно-исследовательских работ по темам лаборатории, соруководителем и руководителем плановых научно-исследовательских работ, руководителем трех инициативных проектов Российского фонда фундаментальных исследований, руководителем инновационных работ по внедрению научных разработок в практику, выполняет исследования материалов в качестве независимого эксперта.

Помимо научной деятельности Ю.И. Рябков с 1993 г. ведет педагогическую работу со студентами Сыктывкарского государственного университета, где читает курсы «Строение вещества» и «Общая химия». Юрий Иванович руководил работой пять аспирантов, работающих в рамках тематики лаборатории. Под его руководством защищено три диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Он соавтор трех монографий, 30 научных работ в ведущих научных журналах, 10 патентов на изобретения.



Николай Александрович Секушин



14 ноября отмечал свой 55-летний юбилей старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, кандидат физико-математических наук **Николай Александрович Секушин**.

Николай Александрович является высококвалифицированным специалистом в области физики и химии оксидных материалов.

В последние годы Н.А. Секушиным совместно с учеными Сыктывкарского государственного университета проводились исследования твердых растворов на основе ниобатов висмута, легированных различными атомами: медью, магнием, хромом и др. Н.А. Секушиным совместно с отделом фотоники Санкт-Петербургского государственного университета проводились также работы по изучению адсорбционных и каталитических свойств стратосферного льда. Эта тема представляет интерес для экологической науки. Результаты были доложены на втором Северном конгрессе в Сыктывкаре и других конференциях экологического профиля.

В последнее время Н.А. Секушин занимается слож-

ными оксидными материалами в СВЧ-диапазоне частот. В частности, в некоторых видах керамики им были обнаружены окна «сверхпрозрачности», в которых коэффициент пропускания составлял около 90%. Это явление было объяснено «мазерным» эффектом, суть которого заключалась в индуцированных переходах ядер примесных атомов между уровнями сверхтонкого расщепления. На основе полученных результатов были предложены усиливающие СВЧ-излучение экраны.

Имея интерес к радиолюбительству, ученый в своей экспериментальной работе нередко использует изготовленные лично им самодельные устройства. Некоторые из этих устройств на протяжении многих лет успешно работают в научной лаборатории. Примером может служить автоматика для печного зала. На несколько технических разработок были получены авторские свидетельства и свидетельства рационализатора.

Н.А. Секушин является автором 80 научных трудов, среди них одна монография, одно учебное пособие, семь патентов, семь статей, опубликованных в рецензированных журналах. Его научная деятельность отмечена в 2006 г. Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН. А в 2007 г. Николай Александрович награжден Почетной грамотой Российской академии наук и профсоюза работников Российской академии наук. В течение 10 лет он является членом Ученого совета Института химии. На протяжении многих лет – член профсоюзного комитета, возглавляет спортивно-массовый сектор.

Н.А. Секушин успешно сочетает научно-исследовательскую работу с преподавательской деятельностью. В разные годы в высших учебных заведениях г. Сыктывкара им прочитаны лекции по всем разделам курса общей физики, по основам радиоэлектроники, по теории автоматического управления. Ежегодно осуществляется руководство 4–6 дипломными работами. В последние пять лет он возглавляет сектор автоматики Сыктывкарского лесного института Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии.



Информация для контактов

✉ 167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел. (8212) 218477, факс (8212) 218477
info@chemi.komisc.ru
<http://www.chemi.komisc.ru>

*Директор Института химии Коми НЦ УрО РАН,
заведующий лабораторией лесохимии*

Александр Васильевич КУЧИН

член-корр. РАН, доктор химических наук

(8212) 21-84-77, 21-99-16

kutchin-av@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по общим вопросам

Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ

(8212) 24-79-18

romanteev-vn@bk.ru

Ученый секретарь

Ирина Владимировна КЛОЧКОВА

кандидат химических наук

(8212) 21-99-47

klochкова-iv@chemi.komisc.ru

Главный бухгалтер

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

(8212) 21-99-18

lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Начальник отдела кадров и аспирантуры

Евгений Степанович ЮРКИН

(8212) 24-33-04

yurkin-es@chemi.komisc.ru

Начальник патентно-лицензионного отдела

Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

(8212) 44-64-98

jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией

Марина Владимировна ДРУГОВА

(8212) 21-99-47

chemi@ksc.komisc.ru

*Заместитель директора по научным вопросам,
заведующая лабораторией сероорганических соединений*

Светлана Альбертовна РУБЦОВА

кандидат химических наук

(8212) 24-02-00, 24-10-45

rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией химии древесины

Валерий Анатольевич ДЁМИН

доктор химических наук

(8212) 21-99-61

demin.chemi@ksc.komisc.ru

Заведующий лабораторией физикохимии лигнина

Анатолий Петрович КАРМАНОВ

доктор химических наук

(8212) 21-99-61

apk.chemi@ksc.komisc.ru

Заведующий лабораторией

коллоидно-химического материаловедения

Борис Николаевич ДУДКИН

кандидат химических наук

(8212) 21-99-16

dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией

керамического материаловедения

Юрий Иванович РЯБКОВ

кандидат химических наук

(8212) 21-99-21

ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Заведующая лабораторией

физико-химических методов исследований

Елена Устиновна ИПАТОВА

(8212) 24-33-04

ipatova-eu@chemi.komisc.ru

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2007

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет Е.В.Шахматова

Лицензия №0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.
Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 10,5.
Тираж 300 экз.
Заказ № 8353
Издательство Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г.Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Коми республиканская типография»
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 70, т. 24-46-57, 24-05-31