



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2008

Сыктывкар 2009

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2009. – 72 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2008 г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН является самостоятельным государственным научным учреждением: образован Постановлением Президиума РАН № 258 от 19.12.1995 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 2008 году 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 года и дальнейшую перспективу», «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН», «Планом фундаментальных исследований РАН на период до 2025 года» и «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы». Научно-исследовательские работы были направлены на решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с изучением структуры, свойств химических соединений и материалов, получаемых из природных и синтетических компонентов, а также на разработку новых направлений химической переработки и рационального использования природных ресурсов региона.

Редакционная коллегия:

член-корр. РАН, доктор хим. наук А.В.Кучин – главный редактор
кандидат хим. наук И.В.Ключкова – 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 2008 Г.	7
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2008 Г. И ГОТОВЫЕ К ПРИМЕНЕНИЮ	9
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ	10
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	11
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	18
РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ДОГОВОРАМ ЗАКАЗОВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАКАЗЧИКОВ.....	22
ПУБЛИКАЦИИ	24
ИННОВАЦИИ	25
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
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ ЭПОКСИАНГИДРИДНАЯ МАТРИЦА/ОКСИД АЛЮМИНИЯ	30
ОПТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ.....	32
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АНАТАЗА И РУТИЛА	34
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИНИЛ- И СУЛЬФИНОЛ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОЛАНОВ МЕНТОНА И ВЕРБЕНОНА.....	37
СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЯ ДИКСИДА КРЕМНИЯ В СМЕСИ ФОСФОРНОЙ И ХРОМОВОЙ КИСЛОТ	41
УТОЧНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ Ti_3SiC_2	44
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЭТИЛЕНОКСИДОМ.....	46
АНТИКОАГУЛЯНТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ.....	50
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ Ti_3SiC_2 В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ Ti И SiC	52
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В АЛКИЛИРОВАНИИ ЛАРА-КРЕЗОЛА КАМФЕНОМ	57
ПРОСТОЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТИОННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ	59
ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ТЕРПЕНОВЫМИ СПИРТАМИ.....	63
СОБЫТИЯ	66
ЮБИЛЯРЫ	69
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ	71

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-ВОСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ 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
доктор 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 01.12.2008 г.

ПОКАЗАТЕЛИ	Численность			Возраст					
	Всего	Из них:		до 29	от 30 до 39	от 40 до 49	от 50 до 59	от 60 до 69	старше 70
		муж.	жен.						
НАУЧНЫЕ РАБОТНИКИ, В том числе:	29	12	17	4	11	9	1	2	2
Академики	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Члены-корреспонденты РАН	1	1	-	-	-	-	1	-	-
Доктора наук	4	4	-	-	-	-	-	2	2
Кандидаты наук	16	6	10	1	7	8	-	-	-
Без ученой степени	8	1	7	3	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	2	2	-	-	-	-	-	2	-
Советник структурного подразделения	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Главный научный сотрудник	2	2	-	-	-	-	-	-	2
Ведущий научный сотрудник	1	-	1	-	-	1	-	-	-
Старший научный сотрудник	5	4	1	-	3	2	-	-	-
Научный сотрудник	10	3	7	2	4	4	-	-	-
Младший научный сотрудник	6	-	6	2	4	-	-	-	-
Прочие научные сотрудники	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Численность всех работников (бюджет), состоящих в списочном составе на 1 декабря 2008 г. – 53 чел.

Средний возраст: докторов наук – 67,5 лет, кандидатов наук – 37,9 года, научных работников без степени – 31,6 год.

Выбыло в 2008 г.: докторов наук – 0 чел., кандидатов наук – 0 чел., научных работников без степени – 3 чел.

Принято на постоянную работу в 2008 г.: докторов наук – 0 чел., канд. наук – 3 чел., науч. работников без степ. – 0 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-ротор»;
- Электропечь Linn High Therm HT-1800;
- Печь вакуумная СШВЗ-1.25/25-ИГ; печь вакуумная СНВЗ-1,3.1/16-ИЗ; печь SNOL;
- Ротационные испарители «Heidolph»; ИП-1, ИП-10;
- Автоматизированный 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» с градиентная приставкой;
- 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);
- Ультracентрифуга MOM-3180;
- Газовые хроматографы «Кристалл», «Кристалл 2000М»;
- 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».
- Центрифуга УО-01.00.000;
- Шкаф сушильный «Универсал-3В».

Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий. Институт обеспечен локальной сетью с 81 компьютером (компьютеризация 95%). Сервер Института вошел в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН, Институт администрирует [www – ресурс](http://www.chemi.komisc.ru): <http://chemi.komisc.ru> – официальный сайт Института, сайты Всероссийских конференций: <http://keram-inform.narod.ru> – «Керамика и композиционные материалы», <http://phitochemi.narod.ru> – «Химия и технология растительных веществ».

В Институте действует локальная сеть, состоящая из двух сегментов: один объединяет компьютеры административных подразделений (бухгалтерия, патентно-лицензионный отдел, отдел кадров), другой – компьютеры научных и научно-вспомогательных подразделений. Сегменты сети полностью отделены друг от друга. В локальной сети Института действуют следующие средства безопасности:

- на входе в административный сегмент установлен FIREWALL;
- сеть управляется сервером под управлением Linux Debian, выполняющего роль домен-контроллера;
- выход в интернет для пользователей происходит только через прокси-сервер;
- в качестве почтового сервера используется EXIM;
- возможность мониторинга проходящих пакетов теоретически есть, но практически не применяется ввиду отсутствия необходимых мощностей и ресурсов;
- индивидуальная защита рабочих станций централизованно не решена, каждый пользователь самостоятельно выбирает антивирусные программы; в основном это антивирус Касперского или Avast.

Итоги года

Основные результаты законченных фундаментальных и прикладных исследований, полученные в 2008 г.

В ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Впервые исследовано влияние полиморфных модификаций оксида алюминия на химические процессы, протекающие при синтезе эпоксиангидридных композиционных материалов. Показана двустадийность взаимодействия эпоксидной матрицы с поверхностными гидроксильными группами и координационно-активными центрами гамма оксида алюминия.

Группа технологии и механики материалов

Руководитель: к.х.н. П.А. Ситников

Проведено исследование химического взаимодействия между фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и поверхностно активными центрами (кислотными и основными Льюисовскими центрами, образовавшимися в процессе

дегидратации гидратированного оксида алюминия) и гидроксильными группами оксида алюминия методами ИК-Фурье-спектроскопии, ДСК, химического анализа. Выявлена двустадийность процесса – непосредственно химическое взаимодействие ФГЭ с гидроксильными группами, находящимися на поверхности оксида алюминия, и гомополимеризация фенилглицидилового эфира, инициированная поверхностно активными центрами оксида алюминия. Графическим методом и методом Пилояна определена энергия активации процесса взаимодействия ФГЭ с гамма оксидом алюминия, которая составила 106-110 кДж/моль. Установлено, что гамма оксид алюминия понижает температуру начала реакции поликонденсации эпоксидиановых олигомеров с изометилтетрагидрофталевым ангидридом на 30 - 40 °С.

2. Впервые получены полифункциональные сульфатированные производные целлюлозы, содержащие амидоэтильные и фосфатные группы. Данные производные обладают способностью ингибировать клеточную адгезию и антитромбиновой активностью.

Сульфат амидоэтилцеллюлозы проявляет способность ингибировать клеточную адгезию.

Лаборатория химии древесины

Зав.лабораторией: д.х.н. В.А. Демин

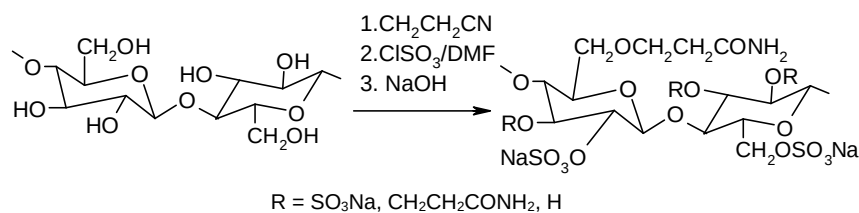


Рис.1. Схема получения сульфата амидоэтилцеллюлозы.

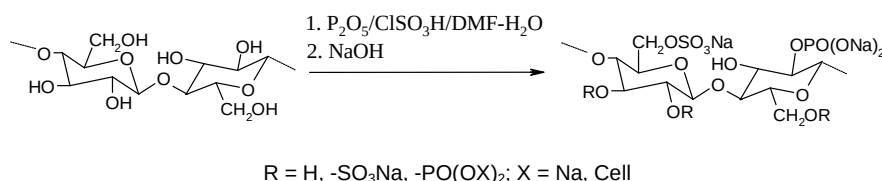


Рис. 2. Схема получения сульфата фосфата целлюлозы.

Для получения сульфата амидоэтилцеллюлозы использована реакция этерификации цианоэтилцеллюлозы в гомогенной среде комплексом триоксид серы-диметилформамид с последующей нейтрализацией сульфатных групп и гидролизом цианогрупп (рис.1). Сульфат фосфора целлюлозы получен методом одно-

стадийной гомогенной этерификации целлюлозы в системе оксид фосфора (V) – ClSO₃H-H₂O-ДМФА (рис. 2). Производные имеют степень замещения по амидоэтильным группам 0.36; по фосфатным группам до 1.2; по сульфатным группам до 1.4 (рис. 2).

3. В результате изучения физико-химических свойств макромолекул диоксанлигнинов злаковых растений в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики установлены конформационные и конфигурационные параметры лигнинных биополимеров и впервые доказано, что, в отличие от древесных лигнинов, макромолекулы лигнинов ксилемы пшеницы, ржи, овса, ячменя относятся к классу линейных полимеров и представляют собой фрактальные объекты с размерностью самоподобия 5/3.

Лаборатория физико-химии лигнина

Зав.лабораторией: д.х.н. А.П. Карманов

Реализован классический подход к исследованию макромолекулярных свойств молекулярно-дисперсной системы лигнин-ДМФА, включающий независимую оценку коэффициентов поступательной диффузии, скоростной седиментации и характеристической вязкости для фракций, выделенных методом последовательного

осаждения в системе диоксан-бензол. По результатам фракционирования рассчитаны молекулярные массы разного усреднения и параметры полидисперсности для препаратов диоксанлигнинов, выделенных из ксилемы злаковых растений пшеницы, овса, ячменя и ржи.

Показано, что фракции лигнинов являются топологически подобными и определены скейлинговые параметры Марка-Куна-Хаувинка. Доказано, что макромолекулы лигнинных полимеров в ДМФА принимают конформацию набухшего непротекаемого клубка с параметрами, характерными для макромолекул в термодинамически хорошем растворителе. Определены значения параметров набухания, гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина, коэффициентов Хаггинса, фрактальных размерностей d_f и d_s и доказано, что, в отличие от древесных лигнинов, макромолекулы лигнинов ксилемы пшеницы, ржи, овса, ячменя относятся к универсальному классу линейных полимеров и представляют собой фрактальные объекты с размерностью самоподобия 5/3.

В ОБЛАСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

4. Впервые установлена в СВЧ-диапазоне радиопрозрачность твердых растворов карбида кремния с оксикаридом алюминия, полученных в результате термообработки смесей на основе природных кварц-углеродистых образований (шунгита) и оксида алюминия. Доказана корреляция электрофизических свойств конструкционных композиционных материалов с содержанием радиопрозрачной фазы.

Лаборатория керамического материаловедения

Руководитель работ: д.г.-м.н., профессор Б.А. Голдин

Синтез радиопрозрачной гексагональной фазы на основе твердых растворов карбида кремния с оксикаридом алюминия осуществлен в результате двухстадийной высокотемпературной обработки природных корунд-

кварц-углеродистых смесей на основе кварц-углеродистых образований (шунгитов) различных марок и глинозема.

Определено влияние состава шунгитов на последовательность фазообразования, приводящую к формированию оксикаридных твердых растворов и чередующихся структур на основе карбидных и оксидных фаз кремния и алюминия, легированных переходными элементами. Порошки, содержащие радиопрозрачную фазу – активную в диапазоне частот 8-26 ГГц ($K_{\text{пр.}} = 40-55\%$), могут быть использованы при изготовлении конструкционных материалов на основе керамических и полимерных матриц, включая производство изделий сложной формы.

В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

5. Разработан низкотемпературный (400–600 °С) способ получения ультрадисперсных (субмикроразмерных) порошков оксида алюминия в α -форме (корунд).

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Зав.лабораторией: к.х.н. Б.Н. Дудкин

Изучение влияния условий синтеза, состава дисперсионной фазы, химического состава и строения прекурсора на механизм формирования и морфологию зародышей дисперсной фазы золя гидратированного оксида

алюминия и закономерностей последовательного физико-химического перехода «золь – гель – ксерогель – порошок» позволило получить порошки гидратированного оксида алюминия в различных полиморфных модификациях, в том числе, диаспора, частицы которого при температурах 400 – 600 °С, переходят в α -форму оксида алюминия.

Предлагаемый способ получения ультрадисперсных частиц корунда является энергосберегающим и может привести к значительному снижению энергозатрат и стоимости данного вида продукции.

В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

6. Синтезированы новые производные терпено-фенолов, имеющие формильные, аминотетильные заместители, а также макроциклические порфириновые фрагменты.

Лаборатория лесохимии

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

На основе терпенофенолов получена серия потенциальных физиологически активных соединений. Синтезированы третичные аминотетильные производные, содержащие диэтиламинотетильную, ди-н-бутиламинотетильную, ди-н-гексиламинотетильную, ди-н-октиламинотетильную, морфолинотетильную и 1-пиперидинилтетильную группы с выходами 91-97%, а также вторичный бутиламинотетилфенол (47%), введены гидроксиметильная, формильная и амидотетильная группы. Синтезированы конъюгаты, содержащие в молекуле терпенофенольный и порфириновый фрагменты, соединенные при помощи амидной и сложноэфирной связей. Физиологические испытания некоторых аминотетилфенолов, проведенные на лабораторных животных, показали противовирусную, противовоспалительную, гемореологическую активность и антиоксидантные свойства.

7. Впервые осуществлено препаративное разделение на энантиомеры замещенных салициловых альдегидов, содержащих изоборнильный заместитель с высоким выходом и высокой энантиомерной чистотой.

Лаборатория лесохимии

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

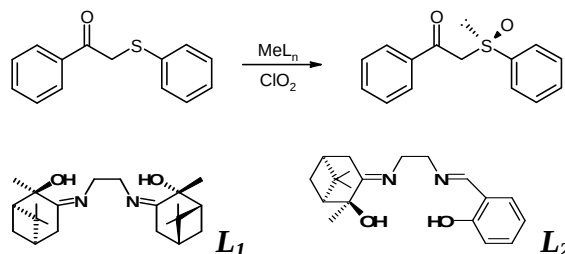
Предложен метод разделения на энантиомеры замещенных салициловых альдегидов, содержащих изоборнильный заместитель, который не требует дорогостоящего оборудования и реагентов и является эффективным. Метод позволяет получать оптические изомеры с выходом до 74% и энантиомерной чистотой 72-98%.

8. Впервые осуществлено асимметрическое окисление кетосульфидов диоксидом хлора модифицированными системами Шарплесса и Боляма, полученными in situ комплексами на основе ванадия(IV) и титана(IV) с терпеновыми лигандами.

Лаборатория сероорганических соединений

Зав.лабораторией: к.х.н. С.А. Рубцова

Проведено асимметрическое окисление фенилфенацетилсульфида модифицированными системами Шарплесса и Боляма, полученными in situ комплексами на основе ванадия(IV) и титана(IV) с известными и синтезированными впервые хиральными основаниями Шиффа (L_1 - L_2). В качестве окислителя впервые в этих системах использован диоксид хлора.



Применение несимметричного диимина (L_2) с комплексами на основе ванадия(IV) и титана(IV) приводит к образованию кетосульфоксида с энантиомерным избытком 32 и 47% соответственно.

Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (разработки), выполненные в 2008 г. и готовые к практическому применению

9. Усовершенствована система отверждения эпоксидной композиции на основе полидивинилизопренуретанэпоксида (отвердитель, катализатор, температурно-временной режим поликонденсации). Показано значительное повышение физико-механических и адгезионных характеристик.

Группа технологии композиционных материалов

Руководитель работ: к.х.н. П.А. Ситников

Предложены системы отверждения полидивинилизопренуретанэпоксида, включающие модификатор, ангидридный или аминный отвердитель и катализаторы отверждения. Сокращен температурно-временной режим

отверждения и показано значительное повышение прочности на разрыв, модуля упругости, относительного удлинения и адгезии к металлу (в два-три раза) при отверждении полидивинилизопренуретанэпоксида изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии катализатора – имидзола и модификатора – гамма – Al_2O_3 и при отверждении полидивинилизопренуретанэпоксида изофорондиаминном и эвтектической смесью метафенилендиамина и диаминодифенилметана. В процессе отверждения имидзолы встраиваются в полимерную цепь, повышают жесткость макромолекул и межмолекулярное взаимодействие.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ПРЕМИЕЙ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

награждены:

Кривошапкин Павел Васильевич, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории коллоидно-химического материаловедения

Ситников Петр Александрович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения

Тимшина Анастасия Владимировна, младший научный сотрудник лаборатории сероорганических соединений

ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И ПРОФСОЮЗА РАБОТНИКОВ РАН

награжден:

Секушин Николай Александрович, канд. физико-хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения

ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

награждена:

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

Диссертации, ученые звания



Денис Владимирович СУДАРИКОВ

14 ноября 2008 г. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоялась защита диссертации

«Каталитическое окисление сульфоксидов диоксидом фтора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

доктор химич. наук, чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор Артемов А.Н.,

доктор хим. наук, профессор Гринвальд И.И.

Ведущая организация:

Институт металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева РАН

Актуальность темы. Окисление сульфидов и сульфоксидов – один из способов получения сульфонов, которые находят широкое применение в медицине, органическом синтезе и как мономеры для получения ценных полимерных материалов. Для этого используются различные окислители: пероксид водорода, пероксокислоты, гидропероксиды, хлор, оксиды азота, кислород или озон, а также каталитические системы на основе комплексных соединений переходных металлов (W, Mo, V).

Перспективным окислителем может быть диоксид хлора – доступный многотоннажный продукт, который используется в качестве отбеливающего агента и в водоочистке. Однако его реакции с сероорганическими соединениями мало изучены.

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН была исследована реакционная способность диоксида хлора в реакциях окисления различных сульфидов. В результате проведенных работ установлено, что ClO_2 является хемоселективным окислителем, и его реакцию можно регулировать, меняя условия реакции (соотношение реагентов, температуру, время реакции, растворитель). Поэтому представляет интерес дальнейшее изучение реакционной способности диоксида хлора и расширение области его синтетического применения для получения сульфонов.

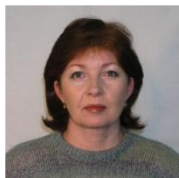
Однако органические сульфоксиды медленно, с небольшой конверсией и значительным количеством побочных продуктов окисляются диоксидом хлора, поэтому реакция окисления сульфоксидов в сульфоны может быть хорошей моделью для проведения каталитического окисления.

Цель исследования. Изучение закономерностей протекания реакций каталитического и некаталитического окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора; поиск новых методов хемоселективного окисления органических сульфидов и сульфоксидов в сульфоны; расширение области синтетического применения диоксида хлора.

Научная новизна.

1. Впервые проведено каталитическое окисление сульфоксидов диоксидом хлора и установлено, что в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ хемоселективно образуются сульфоны.
2. Установлено, что основным интермедиатом и активным окислителем органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ является $\text{VO}_2(\text{acac})$ в неполярных растворителях, VO_2^+ (ванадий (V) диоксокаатион) в уксусной кислоте.
3. Ацетилацетонат ванадила проявляет свойства катализатора окисления и ингибитора хлорирования сульфоксидов.
4. Выявлено, что взаимодействие сульфоксидов с диоксидом хлора в отсутствие катализатора приводит к образованию хлорированных продуктов; повышение температуры приводит к увеличению конверсии сульфоксидов и выходов хлорсульфоксидов; методом спиновых ловушек обнаружены аддукты радикалов хлора в системе.

Практическая ценность работы. Разработана новая окислительная система на основе $\text{ClO}_2\text{--VO}(\text{acac})_2$, которая показала себя как селективный окислитель в реакциях каталитического окисления диалкил- и алкиларилсульфидов и сульфоксидов, позволяющая получать сульфоны с высокими препаративными выходами.



Людмила Сергеевна КОЧЕВА

Защита диссертации «Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» состоялась 26 сентября 2008 г. на заседании диссертационного совета Д.212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор, Дейнеко И.П.;

доктор хим. наук, профессор Пряхин А.Н.;

доктор хим. наук, профессор Офицеров Е.Н.

Ведущая организация:

Институт органической химии УНЦ РАН

Актуальность темы. Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологии природных высокомолекулярных соединений растительного происхождения создают научную основу комплексного и рационального использования возобновляемого сырья и имеют важное народнохозяйственное значение. Основным промышленным потребителем растительного сырья традиционно является целлюлозно-бумажное производство (ЦБП), которое использует преимущественно хвойные породы древесины. Не менее ценным возобновляемым сырьем является солома злаковых (мятликовых) растений и другие отходы сельского хозяйства. В последние годы наметилась мировая тенденция к росту производства волокнистых материалов из недревесного растительного сырья. Как известно, ксилема злаковых растений на ~ 80-90% состоит из высокомолекулярных соединений – целлюлозы и лигнина, которые обладают весьма ценными свойствами и могут быть использованы не только в ЦБП, но и в самых различных областях народного хозяйства. В связи с этим особенно актуальными становятся фундаментальные исследования этих биополимеров, что позволит в перспективе расширить спектр продуктов, получаемых из недревесного растительного сырья. Важной задачей является получение новых знаний об особенностях структурной организации основных высокомолекулярных компонентов ксилемы однолетних злаковых растений на различных иерархических уровнях как научной основы химической переработки недревесного растительного сырья. Для решения актуальных проблем строения растительных биополимеров различного ботанического происхождения требуется разработка и привлечение новых научных подходов, основанных на современных концепциях синергетики, нелинейной динамики, строения лигнуглеводной матрицы, а также новейших теорий о детерминированном хаосе и фракталах.

Совершенно очевидна необходимость поиска новых методов химической переработки биомассы недревесного сырья с целью получения ценных продуктов с уникальными свойствами. Успех в этом поиске зависит, главным образом, от понимания структуры макромолекул лигнина и целлюлозы. При этом современные подходы к переработке любого возобновляемого растительного сырья должны базироваться на принципах «зеленой

химии», исключающих применение токсичных реагентов, что позволит минимизировать экологическую нагрузку на окружающую среду.

Таким образом, исследование структурной организации растительных биополимеров – от квантовохимического до ультраструктурного уровня, изучение химических и физико-химических свойств лигнинов и целлюлозы ксилемы злаков, разработка новых продуктов – от сорбентов до антиоксидантов на основе этих биополимеров, представляют собой проблемы, отвечающие современным тенденциям развития науки. Решение этих проблем позволит создать более глубокую теоретическую базу для работ технологического направления с целью рационального использования недревесного растительного сырья.

Цель и задачи исследования. Цель работы – исследование строения целлюлозы и лигнина однолетних злаковых растений на различных иерархических уровнях структурной организации для создания теоретических основ новых технологических процессов химической переработки недревесного растительного сырья. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление особенностей молекулярной структуры целлюлозы и лигнина из стеблей растений семейства злаковых – пшеницы (*Triticum* sp.), ржи (*Secale* sp.), овса (*Avena sativa*), ячменя (*Hordeum* sp.).
2. Квантовохимические расчеты электронной структуры модельных соединений целлюлозы и лигнина – целлобиозы, целлотриозы и дилигнолов.
3. Фрактальный анализ макромолекул лигнинов злаковых растений.
4. Количественная характеристика лигнификации клеточных оболочек ксилемы злаков на основе принципов синергетики и нелинейной динамики и установление закономерностей динамической самоорганизации при формировании ультраструктуры лигнинов.
5. Оценка возможности использования биомассы недревесных растений в качестве сырья для получения экологически чистых практически полезных продуктов для различных областей народного хозяйства.

Научная новизна. Разработаны новые подходы к изучению структурной организации биополимеров растительного происхождения, в основе которых лежат универсальные принципы теории полимеров и теории самоорганизации сложных систем.

Впервые проведено сравнительное изучение строения лигнинов пшеницы (*Triticum* sp.), ржи (*Secale* sp.), овса (*Avena sativa*) и ячменя (*Hordeum* sp.) и установлено, что исследуемые лигнины относятся к композиционно неоднородным биополимерам, отличающимся от лигнинов древесных растений.

Предложен новый подход для анализа рентгенограмм недревесных целлюлоз, основанный на разработанной трехфазной модели целлюлозы и аппроксимации дифракционного пика (002) пика функциями Лоренца. Дана количественная оценка степени кристалличности злаковых целлюлоз. Впервые проведен фрактальный

анализ макромолекул лигнинов, выделенных из ксилемы пшеницы, ржи, овса и ячменя. Установлено, что лигнины различных биологических видов семейства злаковых характеризуются близкими значениями фрактальной и фрактонной размерностей, свидетельствующими о возможности отнесения их к одному и тому же универсальному классу фрактальных объектов типа Микина-Кольба. На основании анализа ультраструктуры лигнинов клеточных оболочек проведена реконструкция динамики лигнификации и показано, что этот процесс представляет собой суперпозицию периодического и странного аттракторов.

Впервые методом CNDO/2 проведен квантовохимический расчет электронной структуры димерных модельных соединений лигнина с предварительной полной оптимизацией геометрии.

Впервые показана высокая сорбционная способность лигнинов, в отличие от целлюлоз, в отношении стероидных гормонов. Выдвинута гипотеза о ключевой роли природных лигнинов в составе растительных волокон в поддержании баланса половых гормонов в организме млекопитающих. Найдены условия для перевода лигнинов в водорастворимое состояние, и впервые проведена количественная оценка антиоксидантных свойств лигнинов различного ботанического происхождения. Предложено новое научное направление «физиологическая роль лигнина».

Результаты фундаментальных исследований являются вкладом в развитие теоретических основ структурной организации растительных биополимеров различной предыстории.

Практическая значимость работы. Результаты прикладных исследований, выполненных в соответствии с принципами «зеленой химии», служат научной основой для создания новых экологически чистых, практически полезных лигноцеллюлозных продуктов и материалов на основе недревесного растительного сырья, рекомендуемые для использования в медицине, фармакологии, парфюмерии, химической и пищевой промышленности.

Предложены водорастворимые препараты лигнинов, практически не уступающие по антиоксидантной активности широко применяемым в медицинской практике синтетическим антиоксидантам. Предложен новый эффективный способ получения МКЦ из соломы, в основе которого лежит обработка целлюлозного сырья перокси-моносерной кислотой. Разработан способ получения сорбентов радионуклидов на основе биомассы соломы ржи и овса, обладающих высокой сорбционной способностью и прочным связыванием радиоактивных изотопов (U^{238} , Th^{232} и Ra^{226}). Найдено профилактическое и дезактивирующее средство, рекомендуемое для ухода за кожей людей в районах с повышенным уровнем радиоактивного загрязнения, а также для косметических целей. Показана возможность получения новых энтеросорбентов на основе лигнинов травянистых растений.

Полученные данные по структурной организации и свойствам лигнина и целлюлозы могут быть использованы в научно-прикладных исследованиях, связанных с совершенствованием технологий химической переработки растительного сырья различного ботанического происхождения. Значимость и новизна практических разработок подтверждена выдачей 7 патентов РФ.



Анна Геннадиевна БЕЛЫХ

3 октября 2008г. защитила кандидатскую диссертацию по спецтеме на соискание ученой степени кандидата технических наук на заседании диссертационного совета ДС 004.001.01 в Институте техни-

ческой химии Уральского отделения Российской Академии наук, г. Пермь. Специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

**Юрий Иванович РЯБКОВ**

10 сентября 2008 г. на заседании диссертационного совета 212.298.04 в Южно-Уральском государственном университете защитил диссертацию «Карботермические процессы с участием оксидов алюминия, титана и кремния: закономерности и моделирование» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, чл.-корр. РАН Бамбуров В.Г.;
доктор тех. наук, профессор Баринов С.М.;
доктор тех. наук, профессор Михайлов Г.Г.

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Актуальность работы. Широкое применение в науке и технике получили керамические и композиционные материалы на основе оксидных, нитридных и карбидных соединений алюминия, титана, кремния, что обусловлено распространенностью этих элементов в природе и образованием большого числа термодинамически устойчивых соединений с ковалентным типом химической связи.

Однако эффективность применения ряда важных материалов на основе соединений этих элементов невысока вследствие отсутствия систематизации данных об изменениях физико-химических свойств в результате высокотемпературных окислительно-восстановительных процессов.

Важным аспектом алгоритма создания материалов является определение причин чувствительности их свойств к любым изменениям внутренних (химический и фазовый состав, микро- и субмикроструктура) и внешних (температура, давление и состав среды) условий. При этом изменения свойств в значительной мере зависят от возможных межфазных взаимодействий в материале в условиях его эксплуатации.

Применение известных оксидных материалов обусловлено их повышенной устойчивостью в окислительных средах. Бескислородные тугоплавкие материалы лучше сохраняют свои функциональные свойства в контакте с восстановителями. В результате протекания, по сути, противоположно направленных (встречных) процессов восстановления оксидных фаз материалов или окисления предварительно восстановленных фаз материалов, химические системы стремятся перейти в новое состояние равновесия или минимума энергии, на достижение и сохранение которого наиболее существенное влияние могут оказывать: химическая и физическая природа взаимодействующих компонентов и структурообразующих фаз материалов; дисперсность и предыстория исходных порошков, свойства их поверхности; активность примесей; температура и давление; продолжительность контакта окислителей и восстановителей.

В работе проведен анализ последовательности и динамики химических и фазовых превращений и анализ факторов, влияющих на изменение химического строения оксидных и бескислородных соединений Al, Si, Ti в окислительно-восстановительных процессах при высо-

ких температурах, при атмосферном давлении и в вакууме.

Термодинамический анализ окислительно-восстановительных процессов проведен с целью выработки подходов к управлению процессами, лежащими в основе получения новых керамических и композиционных материалов с заданными свойствами.

Реализация схем карботермической переработки природного оксидного сырья, не подвергнутого предварительной глубокой химической очистке, существенно снижает себестоимость целевых продуктов и, как следствие, повышает конкурентоспособность обогатительных производств.

Известные в настоящее время методы анализа химического строения веществ успешнее позволяют исследовать относительно простые системы с однотипными атомами в подрешетках (например, бинарные оксидные или карбидные). Однако для смешанных подрешеток сложнее интерпретировать данные большинства известных структурочувствительных методов, в частности, магнитной восприимчивости, электронно-зондового, масс-спектрометрии и других. Систематизация таких данных с использованием моделирования кристаллохимических превращений, позволит прогнозировать изменение свойств материалов в результате высокотемпературных воздействий.

Цель исследования – установление общих физико-химических закономерностей карботермических процессов с участием оксидов алюминия, титана и кремния для создания высокоэффективных технологий переработки оксидного сырья и проектирования конкурентоспособных оксидных, карбидных и силицидных керамических и композиционных материалов.

Для достижения цели работы поставлены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Определить термодинамические факторы, влияющие на последовательность, динамику и направленность высокотемпературных химических и фазовых превращений в системах Ti – Si – O – C, Al – Si – O – C. Обобщить экспериментальные данные о высокотемпературных окислительно-восстановительных процессах с участием оксидов и субоксидов Al, Si, Ti, C и углеродсодержащих фаз.
2. Разработать методы и способы синтеза соединений и фаз, включая фазы твердых растворов на основе карбидов, оксикарбидов, карбидосилицидов Al, Si, Ti с заданным распределением элементов в смешанных анионных подрешетках кристаллических структур.
3. Исследовать взаимосвязь химического строения и свойств соединений Al, Si, Ti с гетероатомным составом подрешеток (с использованием методов масс-спектрометрии, рентгенографии, дериватографии, магнетохимии, электронной спектроскопии).
4. Разработать схемы химических и фазовых превращений, инициированных карботермическим воздействием на оксиды Al, Si, Ti и их смеси.

Научная новизна работы. Определены общие закономерности химических и фазовых превращений, инициированных карботермическим воздействием на многокомпонентные оксидные системы на основе бокситов,

титанового лейкоксена и соответствующих модельных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}$.

Разработана физико-химическая модель направленного гетерофазного синтеза сложных карбидных соединений Ti, Si, Al (слоистого Ti_3SiC_2 , кристаллических модификаций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ и др.), основанного на высокотемпературном химическом взаимодействии тугоплавких карбидных и оксидных соединений Ti, Si, Al с парами алюминия, субоксидами кремния и алюминия.

Предложен новый метод синтеза Ti_3SiC_2 и других сложных карбидосилицидов, основанный на взаимодействии карбидов титана с газообразным монооксидом кремния. Метод принципиально отличается от существующих в настоящее время методов (химического осаждения из газовой фазы – CVD, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – CBS и др.) тем, что предполагает использование в качестве исходных реагентов оксидных соединений.

Доказано наличие в слоистом Ti_3SiC_2 парамагнитных атомов титана, между которыми осуществляются обменные антиферромагнитные взаимодействия. Изменение магнитных характеристик композиционного материала на основе $\text{TiC} - \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ коррелирует с изменением соотношения фаз в материале и положено в основу магнетохимического метода контроля за превращениями в системе $\text{TiC} - \text{SiO} - \text{Ti}_3\text{SiC}_2$.

Определены области равновесного существования термодинамически устойчивых оксикарбидных фаз в системе Al-O-C в зависимости от состава газовой фазы. Проведена классификация структурных типов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$. Установлена корреляция между распределением атомов C и O в анионных подрешетках монооксикарбидов алюминия и термической и химической устойчивостью материалов на их основе. Доказана оксидно-карбидная природа шпинельной фазы, образующейся при карботермическом воздействии на алюмооксидные системы.

Результаты исследований обобщены в виде схем, отражающих последовательность химических и фазовых превращений при высокотемпературной восстановительной обработке природных и синтетических оксидных систем, и могут быть использованы для разработки альтернативных высокоэффективных технологий обогащения, переработки алюминиевого и титанового сырья с целью получения технически важных оксидных и карбидных материалов с заданными характеристиками.

Практическая значимость.

1. Систематизированы результаты экспериментальных исследований карботермических процессов и определены последовательности фазовых и химических превращений при высокотемпературной ($1500 \div 2200$ K) обработке оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2

и их смесей с восстановителями (углеродом, карбидами или субоксидами элементов) в интервале давлений от 0,01 до 105 Па.

2. Предложены методики синтеза оксидно-карбидных соединений алюминия и карбидо-силицидных соединений титана со смешанными анионными подрешетками, основанные на взаимодействии газообразных субоксидов алюминия или кремния с карбидами алюминия или титана.
3. Экспериментально установлена и теоретически объяснена возможность стабилизации неустойчивых фаз – высокотемпературной модификации аносовита (Ti_3O_5) и неупорядоченной структуры монооксикарида алюминия (модификация $\alpha\text{'-Al}_2\text{O}_3\text{C}$), что важно для разработки технологических схем получения на их основе материалов с задаваемыми свойствами.
4. Предложены эффективные схемы сухого обжигового разделения многокомпонентных смесей оксидов титана, алюминия и оксидных соединений кремния (кварц, силикаты). Дано физико-химическое обоснование для разработки новых экологически безопасных безотходных и технологически гибких способов карботермической переработки оксидного сырья (бокситов, широкого класса алюмосиликатов, кварц-титанооксидных пород, т.п.). Установленные закономерности позволяют, с одной стороны, регулировать степень выделения кремнийсодержащих компонентов в виде газообразного SiO , а с другой – совершенствовать технологии получения товарных продуктов и оптимизировать условия эксплуатации технически важных материалов за счет формирования стабильной модификации монооксикарида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ и твердых растворов в системе $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{C}$.
5. Получены экспериментальные данные о высокотемпературной восстановительно-окислительной устойчивости оксидных и карбидных материалов на основе соединений Al, Si, Ti. Проанализированы и обобщены основные факторы, влияющие на эксплуатационные характеристики широко используемых материалов (абразивы, огнеупоры, конструкционные и функциональные материалы, т.п.) на основе: оксидов с углеродом и оксикаридами алюминия, карбидами титана и кремния; карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 и гетерофазных продуктов на основе смесей TiC+SiC , $\text{TiC+Ti}_3\text{SiC}_2$.

Научные результаты работы, новые методики, полученные автором и под его руководством, используются в практике исследований ряда Институтов РАН и вузов России.

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

Тема: «Структурная организация и физико-химические свойства природных полисахаридов и лигнинов – перспективных биополимеров для создания новых материалов растительного происхождения».

№ гос. рег. 0120.0 604258

Научные руководители: д.х.н. Демин В.А., д.х.н. Карманов А.П.

1. Синтез сульфатпроизводных целлюлозы, содержащих другие функциональные группы.
2. Деструкция целлюлозы кислотами Льюиса.
3. Синтез полифункциональных соединений на основе растительных биополимеров.
4. Получение порошковой целлюлозы из льняного сырья низкого качества.
5. Физико-химические свойства порошковой целлюлозы, полученной из различного сырья.

Тема: «Физико-химические основы создания керамических и композиционных оксидных и карбидных материалов с заданными свойствами».

№ г.р.0120.0604260

Научный руководитель д.г.-м. н. Голдин Б.А.

Раздел 1

(лаборатория керамического материаловедения;
зав. лаб. к.х.н. Рябков Ю.И.)

1. Синтез композитов с керамической матрицей. Изучение физико-химических закономерностей формирования композитов на основе карбидосилицида титана.
2. Разработка конструкционных функциональных материалов на основе оксидной и карбидной керамики.

Раздел 2

(лаборатория коллоидно-химического материаловедения; зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.)

1. Разработка методики получения мембран и фильтров на основе нановолокон и наночастиц оксида алюминия.
2. Изучение кислотно-основных свойств золя и суспензий оксидов титана.
3. Исследование процесса перехода коагуляционных контактов частиц в гелях в фазовые контакты при формировании структуры ксерогеля.
4. Изучение микроструктуры керамического наполненного композиционного материала, армированного нановолокном алюмооксидного состава.

Тема: «Разработка физико-химических основ высокоэффективных технологий композиционных материалов на основе органополимерных матриц и неорганических наполнителей».

№ г.р. 0120.0 604257

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

1. Исследование процессов, протекающих при синтезе композиционных материалов в системе: эпоксиполимерная матрица/ Al_2O_3 .
2. Исследование процессов, протекающих при синтезе композиционных материалов в системе: эпоксиполимерная матрица/анальцим.

3. Исследование влияния производных целлюлозы, модифицированных эфиров целлюлозы алкоголями алюминия и титана на процесс полимеризации при синтезе эпоксидного полимера.

4. Разработка составов и технологических режимов для получения полимерной матрицы с теплостойкостью до 150 °C.

Тема: Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья; синтез хиральных функциональных производных изопреноидов, липидов и природных порфиринов для получения новых физиологически активных веществ и материалов.

№ гос.рег.0120.0 604259

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

Раздел 1

(лаборатория лесохимии;
зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.)

1. Синтез полифункциональных хлоринов на основе хлорофиллов и их производных.
2. Размыкание экзоцикла метилфеофорбида (а).
3. Гидроксид- и метилирование экзоцикла метилфеофорбида (а).
4. Взаимодействие бис(N,N-диметиламино)метана с метилфеофорбидом а и его аналогами.
5. Реакции винильной группы. Модификация аминометилированных производных хлорина e_6 .
6. Исследование алкилирования фенолов бициклическими и линейными изопреноидами.
7. Хемоселективное восстановление полиненасыщенных аллильных терпеновых спиртов.
8. Разработка методов функционализации монотерпеноидов.
9. Синтез хиральных симметричных и несимметричных дииминов, содержащих терпеновый фрагмент пинановой структуры. Стереоселективное восстановление дииминов до соответствующих диаминов.
10. Синтез гликозидов фенолов и терпенофенолов.
11. Выделение экстрактивных веществ из древесной зелени ели и коры березы методом эмульсионной экстракции.

Раздел 2

(лаборатория сероорганических соединений;
зав. лаб. к.х.н. Рубцова С.А.)

1. Синтез терпеновых дитиолов на основе (1R,4S)-ментона, (1S,5S)-вербенона и (1R,5R)-камфоры.
2. Окисление терпеновых дитиолов метановой, пинановой и борановой структур.
3. Синтез оксотиолов ментона.
4. Окисление оптически активных стереоизомеров 5R, 6S, 9R- и 5S, 6S, 9R-оксотиолов ментона.
5. Асимметрическое окисление кетосульфидов.
6. Изучение механизма каталитического окисления сульфоксидов.

ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН

Комплексная программа Президиума Российской академии наук**"ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ НАУКИ – МЕДИЦИНЕ". Направление В.**

Проект: «Создание природных и полусинтетических физиологически активных соединений на основе экстрактивных веществ и лигнинов растительного происхождения».

Изучена возможность получения хлоринов с фрагментами аминокислот. Предприняты попытки получить комплексы алюминия, иттрия и гадолиния и природных хлоринов. В качестве лигандов для комплексообразования были использованы метилпирофосфорбид *a* и его оксим и метоксим. Замена кето-группы на оксимную и метоксимную позволяет увеличить реакционную способность лиганда в реакции комплексообразования за счет +M-эффекта этих групп.

Для синтеза новых спироциклических производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина были получены терпеновые кетоны, альдегиды и кетоспирты: изопинокамфон и изокаранон-4, миртеналь, камфорохинон, 2- α -гидроксипинанон. Исследована реакционная способность диоксида хлора и возможность его использования в качестве окислительного реагента, приведены результаты окисления ClO_2 терпеновых диолов в соответствующие кетоны.

Осуществлено асимметрическое окисление оптически активных терпеновых тиолов с целью получения новых хиральных сульфенил- и сульфонильных производных. Исследована эффективность антимикотического действия терпеновых тиолов и их сульфенил-сульфонилпроизводных.

Выделены растительные биополимеры – диоксан-

лигнины из лекарственных растений родиолы розовой *Rhodiola rosea* (ДЛР) и серпухи венценовой *Serratula coronata* (ДЛС). Охарактеризована макромолекулярная структура диоксанлигнинов и проведена количественная оценка антиоксидантной активности препаратов *in vitro*.

Новые данные о строении лигнинов позволят создать теоретическую базу для прикладных разработок с целью рационального использования растительного сырья.

Продолжены физиологические испытания экстрактивных веществ древесной зелени пихты: тритерпеновые кислоты и полипrenoлы. Установлено протективное действие тритерпеновых кислот из древесной зелени пихты в отношении моделируемых воздействий, имитирующих сочетание факторов окружающей среды естественного и антропогенного происхождения. Профилактическое введение тритерпеновых кислот способствует оптимизации биоэнергетических процессов тканей печени и почки, нивелируя негативные последствия подверженности неблагоприятным влияниям. Полипrenoлы, выделенные из древесной зелени пихты, обладают актопротекторными, хладопротекторными, антиоксидантными свойствами. На основании результатов многофакторного анализа выявлено одновременное проявление данных видов активности, что свидетельствует о системной фармакодинамике и системном типе их действия. В реализацию фармакологических эффектов полипrenoлов вовлекаются молекулярные механизмы антиоксидантной защиты и энергетические процессы в лимфоцитах.

**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. Программа фундаментальных исследований ОХНМ-03 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Координатор: академик Банных О.А.

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

Проект: «Керамический композит с субмикроструктурной, армированный алюмооксидным нановолокном».

Руководитель проекта: к.х.н., в.н.с. Дудкин Б.Н.

Полученный новый, армированный нановолокном и наполненный микрочастицами гексаалюмината лантана, керамический композиционный материал проходит стадию изучения его механических свойств.

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

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

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

1. Методом эмульсионной экстракции из древесной зелени пихты выделены тринортритерпеновые производные.

2. Проводится выделение экстрактивных веществ из внешней коры березы.

3. Биологические испытания экстрактивных веществ древесной зелени пихты на животных показали вируцидное действие.

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

Проект: «Новая технология получения опытных и промышленных партий стимуляторов роста и адсорбента».

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

1. Выполнена серия экспериментов по изучению процесса эмульсионной экстракции низкомолекулярных веществ внешней коры березы.

2. Нарботаны опытные партии и проведены производственные испытания биопрепарата «Вэрва» на различных сельскохозяйственных культурах.

3. Проведены исследования фунгицидного действия препарата «Вэрва» на зерновых культурах.

4. Получены препараты из древесной зелени ели и проведены биологические испытания.

4. Программа фундаментальных исследований ОХНМ №4 РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур нового поколения».

Проект: «Моделирование и структурно-химическая модификация полимеров и олигомеров растительного происхождения, создание гибридных композиционных материалов на основе полиэфиров и субмикро-, нанодисперсных компонентов».

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

1. Получены порошковые формы из растительных полимеров древесного и травянистого происхождения методами химической деструкции.

2. Полученные материалы охарактеризованы химическими и физико-химическими методами анализа.

3. Осуществлена химическая модификация продуктов деструкции растительных полимеров.

4. Получены полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол с использованием в качестве наполнителей синтезированных производных целлюлозы.

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

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

Подпрограмма: «Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области живых систем по критической технологии «Биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения и защиты человека и животных» (мероприятие 1.2 Программы)» по лоту шифр «2008-2-1.2-04-07».

Проект: «Разработка препаратов, обладающих антиоксидантным действием и гемореологической активностью на основе полусинтетических терпеноидов и их производных».

(Гос. контракт №.02.512.11.2229 от 07 июля 2008 г.)

2. Программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 гг.» с возможным использованием потенциала ведущих научных школ Российской Федерации.

Подпрограмма: «Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области живых систем по критической технологии «Биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения и защиты человека и животных» (мероприятие 1.2 Программы)» по лоту шифр «2008-10-1.2-04-09».

Проект: «Синтез хиральных и полифункциональных производных природных изопреноидов и порфиринов с целью получения новых физиологически активных веществ на основе комплексной переработки растительного сырья».

(Гос. контракт №.02.512.12.0011 от 01 августа 2008 г.)

3. Региональная целевая программа УрО РАН РЦП 2008-И25.

Проект: «Организация, поддержка и развитие web-ресурсов Института химии Коми НЦ УрО РАН».

Руководитель: к.г.-м.н. Грасс В. Э.

Разработаны и размещены в сети Интернет следующие ресурсы:

1) представительский сайт Института химии Коми НЦ УрО РАН;

2) информационно-представительский сайт Всероссийской конференции «Химия и технология растительного сырья»;

3) информационно-представительский сайт Всероссийской конференции «Керамика и конструкционные материалы»:

(<http://chemi.komisc.ru>, <http://phytochemistry.narod.ru>, <http://keram-inform.narod.ru>).

По грантам РФФИ

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

Руководитель: д.х.н. Карманов А.П.

Продолжено изучение лигнинов как фрактальных объектов. Определены величины фрактальных размерностей самоподобия и фрактонных размерностей. Установлено, что макромолекулы лигнинов, выделенных из ксилемы злаковых растений, относятся к объектам (кластерам) типа DLA – PCI. Фрактальная размерность самоподобия для всех лигнинов злаковых растений составляет 5/3, фрактонная размерность близка к 1. Проведена детальная оценка фрактальных размерностей по методу Козлова-Темираева-Созаева и показано соответствие величин, определенных различными независимыми методами.

2. Проект РФФИ № 08-03-90011 Бел_а: Международный конкурс российско-белорусских проектов «Моно-терпеноиды в синтезе хиральных азогетероциклов».

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

Для получения новых спироциклических производных 1,2,3,4-тетрагидрохинона с терпеновым фрагментом были синтезированы следующие карбонильные соединения: изо-каранон-4 и изопинокамфон, миртеналь; камфорохинон; 2 α -гидроксипинанон-3, 3 α -гидроксикаранон-4.

Определен оптимальный способ синтеза салицилового альдегида, содержащего изоборнильный фрагмент, при использовании монтмориллонита KSF (выход альдегида составил 70%).

На основе энантиомерно чистого (-) камфорохинона синтезированы производные 1,2,3,4-тетрагидро-хинолина, содержащие в структуре хиральные фрагменты камфоры или изоборнеола, которые предполагается испытать на биологическую активность.

Коллективом Института физико-органической химии Национальной Академии наук Беларуси исследовано восстановительное аминирование ряда терпеновых кетонов (представленных Институтом химии Коми НЦ УрО РАН) различными первичными арилами (анилинами) с целью синтеза соответствующих ариламинов, содержащих в качестве заместителя при атоме азота природный терпеновый фрагмент.

3. Проект РФФИ № 07-03-01132 а: (инициативные проекты) «Спектральное и химическое изучение алкилирования фенолов линейными и циклическими терпеноидами и получение оптически активных производных».

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

Изучается механизм и закономерности селективного алкилирования фенолов терпеноидами в "организованной среде" различных органоалюминиевых катализаторов,

проводится оптимизация условий для повышения регио- и стереоселективности процесса. Главное внимание в этом исследовании уделено изучению механизмов последовательных реакций, влиянию структуры катализатора и алкилирующего агента на направление реакции алкилирования, исследованию молекулярных перегруппировок терпенов. Разрабатываются методы разделения терпенофенолов и их производных на оптические изомеры и методы введения функциональных групп (окси-, оксо-, карбокси- и аминогрупп) в молекулу терпенофенолов на спейсерах различной длины.

Изучается распределение содержания дейтерия в перегруппировках α -пинена в камфен, а затем в 2-изоборнилфенол с помощью разработанного ранее в лаборатории ЯМР химического факультета МГУ метода измерения и анализа спектров ЯМР ^2H .

4. Проект РФФИ 08-03-99508-р_б: «Модификация системы ВЭЖХ SURVEYOR LC + масс-спектрометр FINNIGAN LCQ Fleet».

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

5. Проект РФФИ 08-03-05073-б: «Модернизация ЯМР спектрометра Bruker AVANCE-300».

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

6. Проект РФФИ 08-03-01854-э_б: «Обеспечение проектов 07-03-01132-а, 08-03-90011-Бел_а хроматографическими методами исследований».

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

7. Проект РФФИ 08 № 08-03-06036 г: «Организация и проведение V Всероссийской конференции-школы «Химия и технология растительных веществ».

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

8. Проект № 08-03-09377 моб_з: «Участие в III Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул». Минск.

Руководитель: к.х.н. Белых Д.В.

9. Проект № 08-03-09368 моб_з «Участие в III Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул». Минск.

Руководитель: Федорова И.В.

10. Проект № 08-03-09368 моб_з: «Участие в III Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул». Минск.

Руководитель: Буравлев Е.В.

11. Грант Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук и их научных руководителей МК-3188.2008.3

Проект: «Синтез хлоринов с карборановыми фрагментами».

Руководитель к.х.н. Мальшакова М. В.

Исследование хлоринов, содержащих карборановый фрагмент, направлено на создание препаратов двойного терапевтического действия, которые могут быть использованы в бинарных противоопухолевых стратегиях – Б-НЗТ и ФДТ. Введение в молекулы природных порфиринов нескольких карборановых фрагментов может увеличить эффективность Б-НЗТ за счет значительного повышения содержания бора в молекуле действующего вещества. В настоящей работе исходя из метилфеорбида а синтезирован хлорин с двумя карборановыми фрагментами на периферии макроцикла.

12. Гранты для молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2008 г.

Тема: «Каталитическое окисление сульфидов и сульфоксидов диоксидом хлора».

Руководитель м.н.с. Судариков Д.В.

Проведено изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях каталитического окисления органических сульфидов и сульфоксидов.

Установлено, что в ходе хемоселективного окисления α -, β -, γ -кетосульфидов диоксидом хлора образуются сульфоксиды с выходом 94-98%. Окисление сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{асас})_2$ протекает хемоселективно. Обнаружено, что основным интермедиатом и активным окислителем органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{асас})_2$ являются $\text{VO}_2(\text{асас})$ в неполярных растворителях, VO^{2+} (ванадий (V) диоксокаатион) в уксусной кислоте. Реакция окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{асас})_2$ протекает по механизму оксопереноса.

Найдено, что окисление сульфоксидов диоксидом хлора в отсутствие катализатора приводит к образованию хлорированных продуктов; методом спиновых ловушек обнаружены аддукты радикалов хлора в системе. Выявлено, что повышение температуры вызывает рост конверсии сульфоксидов и выходов хлорсульфоксидов, при этом относительная селективность образования сульфонов снижается.

Темы: «Разработка методов введения гидрофильных групп в молекулу терпенофенола», «Алкилирование фенола терпеновыми спиртами».

Руководитель н.с. Буравлев Е.В.

Проведены работы по введению гидрофильных групп в молекулу терпенофенола: осуществлена функционализация 2-изоборнил-4-метилфенола с использованием реакции аминотетирования и иминотетирования. Получены новые терпенофенол-хлориновые конъюгаты. Изучена реакция алкилирования фенола ментолом, миртенолом и *транс*-2-гептенолом в присутствии органоалюминиевых соединений: изопропилата алюминия ($(i\text{-PrO})_3\text{Al}$) и фенолята алюминия $(\text{PhO})_3\text{Al}$). Выявлены закономерности процесса алкилирования фенола терпеновыми спиртами. Структуры синтезированных соединений охарактеризованы с привлечением современных физико-химических методов анализа.

13. Программа У.М.Н.И.К. (участник молодежного научно-инновационного конкурса) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Тема: «Создание высокоэффективных антиоксидантов широкого спектра действия на основе терпенофенолов.»

(Гос. контракт №6123р/8685 от 22.07.2008).

Руководители: н.с. Буравлев Е.В., м.н.с. Федорова И.В.

Изучена реакция алкилирования фенола циклическими терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых катализаторов фенолята алюминия и изопропилата алюминия. Получены новые терпенофенолы с различным строением терпенового алкильного заместителя. Установлено, что наиболее селективным катализатором является феноксид алюминия. Использование изопропилата алюминия приводит к протеканию побоч-

ных процессов. В этом случае происходит алкилирование фенолов изо-пропильным фрагментом при полном отсутствии продуктов взаимодействия спиртов с фенолами.

Изучена реакция введения диметиламинотетильной группы в молекулу *орто*-замещенного фенола и 2,4-замещенного фенола с использованием *N,N,N',N'*-тетраметилметандиамина; установлено строение полученных аминотетильных производных изоборнилфенола. Для предложенного синтеза показаны воспроизводимость, высокая селективность и приемлемый для дальнейших наработок выход (~60-80%).

По интеграционным программам с СО РАН и ДВО РАН

1. Междисциплинарный интеграционный проект фундаментальных исследований, УрО РАН – СО РАН: «Влияние структуры слоистых минералов на кислотно-основные свойства поверхности продуктов активации в процессе "мягких" механохимических реакций».

Координатор проекта по блоку ИХ УрО Коми НЦ: Дудкин Б.Н., к.х.н., в.н.с.

В рамках проекта проведен синтез аналога природного минерала гекторита. Выбор объекта синтеза обусловлен следующими соображениями. Гекторит относится к группе монтмориллонитовых (слоистых) силикатов, и обладает рядом привлекательных коллоидно-химических характеристик, обуславливающих его каталитические свойства. Синтез силиката магния состава $\text{Mg}_4\text{Li}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4$ методом твердофазной реакции проводили прокаливанием ксерогеля, отвечающего данному составу. Результаты РФА синтезированных ксерогелей свидетельствуют о присутствии линий, отвечающих структуре гекторита, которые имеют диффузную, размытую форму.

Рентгенограммы ксерогелей, синтезированных в условиях моделирования гидротермального синтеза при кипячении с обратным холодильником и прокаленных при температуре 800°C в течение двух часов, имеют значительное сходство. Следует отметить наличие галло на рентгенограмме продукта прокаливания ксерогеля в области положения линий дифракции структуры гекторита.

Разработана и опробована методика синтеза с использованием золь-гель процессов, слоистого силиката магния, содержащего литий и фтор, отвечающего по составу фторгекториту. Проведено изучение и сопоставление свойств синтезированных золь и гелей силиката на различных стадиях синтеза с синтетическим смектитом – образцом сравнения.

Проведены синтезы слоистого силиката магния с использованием трех методик – механохимическим синтезом, термообработкой системы при кипячении с обратным холодильником, гидротермальным способом. Объекты проходят инкубационный период (до 6 месяцев), в течение которого должна сформироваться структура слоистого силиката.

2. 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».

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

Исследовано взаимодействие бис(N,N-диметиламино)метанам с винил-порфиринами и винил-хлоридами различного строения с целью получения 1,2-дивинильных производных хлоринов. Введен хиральный амидометильный фрагмент в молекулу изоборнилкрезола с получением диастереомеров. Изучено хемоселективное восстановление полиненасыщенных аллильных терпеновых спиртов комплексными гидридами металлов в присутствии катализаторов – солей металла. Для синтеза кето-спирта пинановой структуры исследованы различные методы гидроборирования и окисления.

3. 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».

Руководитель проекта – чл.-корр. РАН Кучин А. В.

Получены димерные производные хлорофилла со

спейсерами различной длины. Изучено влияние заместителя в положении 13(2) экзоцикла метилфеофорбида на реакционную способность экзоцикла. Исследовано алкилирование фенола терпеновым аллильным циклическим спиртом – миртенолом в присутствии органоалюминиевых соединений. Для гидрофилизации терпенофенола введены карбоксильные фрагменты. Выявлена противовоспалительная активность аминометилфенола с изоборнильным заместителем.

По грантам зарубежных научных фондов, международным проектам

1. Международный грант по программе SOLVSAFE , FP6-2006-TTC-TU-Prior.3 в системе EPSS №045950. Испания (Барселона).

Проект: «Advance safer solvent for innovative industrial eco-processing EXTENSION» («Перспективный безопасный растворитель для расширения инновационной промышленной эко-переработки»).

2. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИФОХ НАН Беларуси (г. Минск) и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Тема: «Создание физиологически активных соединений на основе низкомолекулярных веществ растительного происхождения». (24.10.2006 г. – 24.10.2010 г.).

**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
«Исследование зависимости температуры плавления золы из содорегенерационного котла от концентраций калия и хлора в золе»	ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»	2008 г.	1. Проведены экспериментальные исследования по определению зависимости состава образцов золы из СРК на температуру плавления золы. Заказчиком предоставлена представительная проба золы из СРК Сыктывкарского ЛПК и были определены концентрации добавок солей калия и хлора, которые необходимо добавлять к исходной золе с целью определения составов с максимальной и минимальной температурами плавления. Исследуемый температурный диапазон нагрева золы – от 600°С до 850°С. 2. Определены критические концентрации добавок солей калия и хлора, обеспечивающие повышение температуры плавления золы до технологически приемлемых значений. 3. По результатам выполненных исследований сделано заключение, что случаи зашлаковывания вызываются увеличением (возможно локальным) в золе добавок соединений калия и хлора, значительно превышающих средние значения.	Заказчику выданы рекомендации по оптимизации технологического процесса удаления золы без образования шлаковых пробок.
«Исследование состава фенольных соединений и разработка методов их снижения в сточных водах ОАО «Монди ЛПК»	ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»	2007 г. по 2008 г.	Исследование состава фенольных соединений в сточных водах ОАО «МБП Сыктывкарский ЛПК». Разработка методов снижения содержания фенолов в сточных водах.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая, целлюлозно-бумажная промышленность.
«Количественный химический анализ сточных вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации лигнинных веществ в природных, сточных и очищенных сточных водах фотометрическим методом»	ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»	2007 г. по 2008 г.	Разработка и реализация методики, методы включающие отбор проб, их подготовку и анализ.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая, целлюлозно-бумажная промышленность.
«Получение стандартного раствора лигнинных веществ ОАО «Монди ЛПК»	ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»	2007 – 2008г.	Из лигнинсодержащих щелоков предприятия ОАО «Монди ЛПК» получен стандартный образец лигнинных веществ для построения градуированной характеристики.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая, целлюлозно-бумажная промышленность.
«Получение стандартного раствора сульфатного скипидара»	ОАО «Группа Илим»	20.12. 2007 – 2008г.	Выделение из подскипидарной воды образца сульфатного скипидара, анализ его методом газожидкостной хроматографии. Получение из индивидуальных терпеноидов стандартного образца сульфатного скипидара.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая целлюлозно-бумажная промышленность.

«Получение стандартных растворов лигносульфоновых кислот и единого стандартного раствора лигнинных веществ филиала ОАО «Группа Илим»	ОАО «Группа Илим»	2007 – 2008гг.	Из лигниносодержащих щелоков предприятия ОАО «Монди ЛПК» получен стандартный образец лигнинных веществ для построения градуированной характеристики	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая, целлюлозно-бумажная промышленность.
«Разработка способов синтеза новых терпенофенолов для использования их в качестве высокоэффективных антиоксидантов и стабилизаторов полимеров и разработка опытных образцов для испытаний»	ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»	2008 г.		
«Разработка технологий и выпуск опытных партий препаратов – противовирусного «триазавирин» и противоопухолевого «лизомустин», обладающих избирательным действием на генетический аппарат»	Филиал ФГУ «48 Центральный научно-исследовательский институт Министерства обороны РФ»	2007 – 2008гг.	Синтезированы полифункциональные терпеноиды и терпеноарильные производные гетероциклов на основе борнилфенолов и их аминокислотных производных; проведена оценка противовирусной эффективности отобранных препаратов на основе структурных аналогов пуриновых оснований для профилактики и лечения клещевого энцефалита и гриппа А (H5N1).	Фармакология, медицинская химия. Выявлены соединения, обладающие противовирусной активностью. Необходимы дальнейшие углубленные исследования.
Исследование образцов микросуспензионного ПВХ с определением зольности (сульфатной золь)	ООО «Комитекс ЛИН»	2008 - 2009гг.	Проведено исследование 6 образцов микросуспензионного ПВХ с определением зольности (сульфатной золь).	Аналитическая.
«Приготовление единого стандартного раствора лигнинных веществ филиала ОАО «Группа Илим» в г.Коряжме к МВИ 2-2003»	Филиал ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской области в г. Коряжме, Вилегодском и Ленском районах»	01.09.2006-30.04.2008гг.	Из лигниносодержащих щелоков предприятия ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» получен стандартный образец лигнинных веществ для построения градуированной характеристики.	Экологическая (охрана окружающей среды), аналитическая, целлюлозно-бумажная промышленность.
«Изучение химического состава отходов и древесной пыли»	ООО «ВЕЛДАС-ЭМ»	2008 г.	Определение полного химического состава представленного на исследование образца.	Определение полного химического состава представленных на исследование образца материалов
«Исследование химического состава образцов материалов»	ЗАО «Жешартский фанерный комбинат»	2005 - 2008гг.	Определение полного химического состава представленных на исследование образцов материалов. Идентифицировать 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 № 08-0025 от 12.05.2008)	ЦЭКТУ Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г.Санкт-Петербург	2008 г.	Проведение химических и идентификационных анализов проб веществ и материалов по разным заданиям.	Проведена идентификация представленных образцов.

Публикации

В 2008 г. сотрудники Института химии опубликовали свои труды в следующих журналах:

1. Химия природных соединений.
2. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины.
3. Журнал общей химии.
4. Журнал органической химии.
5. Неорганические материалы.
6. Агрохимия.
7. Координационная химия.
8. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.
9. Вятский медицинский вестник.
10. Известия Самарского научного центра РАН. Спец. вып.: «XII Конгресс экологии и здоровья человека».
11. Растительные ресурсы.
12. Успехи геронтологии.
13. Химия растительного сырья.
14. Журнал прикладной химии.
15. Известия ВУЗов. Лесной журнал.
16. Коллоидный журнал.
17. Физика и химия стекла.
18. Физическая химия.
19. Mendeleev Communication.
20. Биотехнология.
21. Боеприпасы и спецхимия.
22. Химия в интересах устойчивого развития.
23. Известия Академии наук. Серия химическая.

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Правовая защита научных разработок.

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

- «Способ стимулирования роста и развития масличных культур», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., заявка № 2008117777/04, приоритет от 04.05.08 г.;

- «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2008120876/04, приоритет от 28.05.08 г.;

- «Смешанный эфир целлюлозы, содержащий одновременно сульфатные и фосфатные группы и способ его получения», авторы Торлопов М.А., Демин В.А., заявка № 2008138879/04, приоритет от 30.09.08 г.

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

- «Способ синтеза производных хлорофилла с двумя N,N-диметиламинотетильными группами», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Кучин А.В., заявка № 2007113245/04 (014387), 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., заявка № 2007124246/13 (026405), приоритет от 27.06.07 г., решение о выдаче от 05.05.08 г.;

- «Способ аллилирования фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., заявка № 2007127095/04 (029494), приоритет 16.07.07 г., решение о выдаче от 27.06.08 г.;

- «Способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., заявка № 2007127099/04 (029498), приоритет от 16.07.07 г., решение о выдаче от 15.07.08 г.;

- «Способ стимулирования роста и развития моркови столовой», авторы Шморгунов Г.Т., Коковкина С.В., Триандафилова С.Н., Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., заявка № 2006146890/13 (051203), приоритет от 28.12.06 г., решение о выдаче от 12.09.08 г.

1.3. Получено четыре патента РФ на изобретения:

- № 2335876 «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., решение о выдаче от 05.05.08 г., опубл. 20.10.08 г.;

- № 2337103 «Способ синтеза производных хлорофилла с двумя N,N-диметиламинотетильными группами», авторы Белых Д.В., Тарабукина И.С., Кучин А.В., приоритет от 9.04.07 г., опубл. 27.10.08 г.;

- № 2340592 «Способ аллилирования фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., приоритет 16.07.07 г., решение о выдаче от 27.06.08 г., опубл. 10.12.08 г.;

- № 2341511 «Способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., приоритет от 16.07.07 г., решение о выдаче от 15.07.08 г., опубл. 10.12.08 г.

На конец 2008 г. поддерживается в силе 10 патентов РФ, одно свидетельство на товарный знак.

2. Патентно-информационная деятельность.

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

3. Патентно-лицензионная деятельность.

Заключено три договора неисключительной лицензий:

- № РД 0035103 от 15.04.08 с Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН», по патенту № 2298562;

- № РД 0034851 от 08.04.08 с ОАО «Монди Бизнес Пейпа Сыктывкарский ЛПК», по патенту № 2225001;

- № РД 0040441 от 04.09.08 с ООО «Композит-С», по патенту № 2269497.

Договора прошли регистрацию в Федеральном органе исполнительной власти по интеллектуальной собственности.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

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

1. Республиканский Конкурс «Золотой Меркурий года 2007» (диплом участника).

2. II-я Международная выставка и конгресс «Перспективные технологии XXI века» (30 сентября - 3 октября 2008г., Москва).

3. «Экономический потенциал Республики Коми» (13-14 ноября 2008 г.).

Награды:

- комплексная технология переработки растительного сырья методом эмульсионной экстракции (Лауреат конкурса);
- создание комплекса природных высокоактивных

препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармакологии (Лауреат конкурса);

- высоконаполненный полимерный композиционный материал (Лауреат конкурса);
- щелочестойкая стеклопластиковая арматура и гибкие связи (Лауреат конкурса);
- разработка препаратов, обладающих широким спектром действия на основе полусинтетических терпенофенолов и их производных (Лауреат конкурса);
- медаль ВВЦ «За активное участие в выставочной деятельности».

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 2008 г. продолжалось сотрудничество:

1. С отраслевыми организациями:

- ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»
- ООО «Сыктывкарский фанерный завод»
- Центр ГСЭН, г. Коряжма
- ОАО «Группа Илим», г. Коряжма
- 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 «Комикомпозит»
- ООО «Комитекс ЛИН»

2. С учебными организациями:

- Сыктывкарский лесной институт
- Сыктывкарский государственный университет
- Казанский государственный университет
- Казанский государственный медицинский университет
- Кировская государственная медицинская академия
- Ивановский химико-технологический университет
- Московский государственный университет
- Санкт-Петербургский государственный университет
- Санкт-Петербургская военно-медицинская академия
- Ухтинский государственный технический университет
- УПИ-УГТУ, г. Екатеринбург
- Нижегородский государственный технический университет
- ГОУ ВПО "Челябинский государственный педагогический университет"
- Сыктывкарский филиал Вятской сельскохозяйственной академии
- Башкирский государственный 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 органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
- Институт элементоорганического синтеза им. А.Н. Несмеянова
- 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
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, лаборатория интеркаляционных и механохимических реакций, г.Новосибирск
- Институт физической химии и электрохимии им. А.А. Фрумкина РАН, лаборатория поверхностных явлений и адсорбции, г.Москва
- Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, г. Санкт-Петербург
- Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
- НИИ фармакологии Томского НЦСО РАН.

В 2008 г. сотрудниками Института химии 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 на монографии.

В ИХ в 2008 г. прошли дипломную практику и под руководством сотрудников Института подготовили 20 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ. В 2008 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» (к.х.н. Карманова Л.П.);
- «Теория автоматического управления (ТАУ)»; «Системы автоматического управления (САУ)» (к.х.н. Секушин Н.А.);
- «Технология лесохимических пирогенных производств» (к.х.н. Матвеев Ю.С.);
- «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» (д.х.н. Рябков Ю.И.);
- «Высокомолекулярные соединения» (к.х.н. Беляев В.Ю.);
- «Курс радиохимии» (д.х.н. Рязанов М.А.);
- «Химия порфиринов», «Физическая органическая химия», «Методы исследования природных соединений» (к.х.н. Белых Д.В.);
- «Органическая химия», «Химические основы жизни» (к.х.н. Мальшакова М.В.);
- «Коллоидная химия» (н.с. Кривошапкин П.В.);
- «Органическая химия низкомолекулярных природных соединений», «Компьютерное моделирование в органической химии», Спецсеминар по органической химии (чл.-корр. РАН Кучин А.В., заведующий кафедрой органической химии).

Сыктывкарский филиал Вятской сельскохозяйственной академии:

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

тельном 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.

В учебном 2007-2008 г. в соответствии с учебным планом проводились занятия по следующим дисциплинам:

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

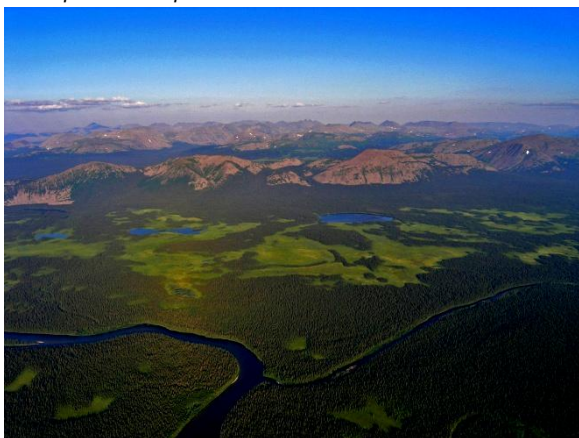
Сотрудники Института приняли участие в 35 конференциях различного уровня

III Международная научно-техническая конференция International IUPAC Conference on Green Chemistry (IUPAC ICGC-2008)	Россия, Ярославль Россия, Moscow-St.Petersburg
XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»	Россия, Москва
Международная конференция по органической химии «Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями»	Россия, С.-Петербург
IV Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»	Россия, Санкт-Петербург
Научная конференция с международным участием «Органическая химия для медицины ОРХИМЕД-2008»	Россия, Черноголовка
XIII Всероссийская научно-практическая конференция «Молодые ученые в медицине»	Россия, Казань
Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы-2008"	Россия, Екатеринбург
Выставка-конференция «Переработка отходов, технология благоустройства»	Россия, Екатеринбург

XI Молодежная конференция по органической химии, посвященной 110-летию со дня рождения И.Я. Постовского	Россия, Екатеринбург
I Международная Казахстанско-Российско-Японская научная конференция "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов"	Казахстан, Усть-Каменогорск
VIII Международная Научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»	Россия, Кисловодск
XI Международная конференция "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений"	Россия, Волгоград
Всероссийская конференция с международным участием «Северные территории России: проблемы и перспективы развития»	Россия, Архангельск
I Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере»	Россия, Сыктывкар
IV научно-практическая конференция Северо-Западного федерального округа «Проблемы геронтологии и гериатрии-2008»	Россия, Сыктывкар
Региональная научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов СЛИ по итогам научно-исследовательских работ за 2008 г.	Россия, Сыктывкар
Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»	Россия, Пермь
Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина»	Беларусь, Минск
III Международная конференция «Химия, структура и функция биомолекул»	Беларусь, Минск
V Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»	Россия, Уфа
Всероссийская конференция по макромолекулярной химии	Россия, Улан-Удэ
Международная научно-практическая конференция «Терпеноиды: достижения и перспективы применения в области химии, технологии производства и медицины»	Казахстан, Караганда
Конференция по вопросам развития научных школ и привлечения молодых ученых и специалистов	Россия, Ростов-на-Дону
Итоговая конференция по результатам выполнения мероприятий за 2008 год в рамках приоритетного направления «Живые системы» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»	Россия, Москва
4-й Северный социально-экологический конгресс	Россия, Сыктывкар
Симпозиум с Международным участием «Проблемы адаптации человека на севере»	Россия, Сыктывкар
Второе Всероссийское совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий	Россия, Москва
Семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»	Россия, Иваново
Международный семинар «Структура и разнообразие минерального мира»	Россия, Сыктывкар
V семинар-совещание «Современные технологии и перспективы использования средств защиты растений, регуляторов роста, агрохимикатов в агроландшафтном земледелии»	Россия, Анапа
V International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)	Россия, Moscow
23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur	Россия, Moscow
Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 08»	Россия, Москва

СВЕДЕНИЯ ОБ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ РАБОТАХ

В Институте химии приказом №16 от 30.06.2008 организован экспедиционный отряд (начальник отряда - Алексеев И.Н.). Для проведения полевых экспедиционных работ по плановой **теме**: «Сбор некоторых растений семейств сосновых, зонтичных и толстянковых (кроме видов, находящихся под охраной) с целью выделения физиологически активных веществ и синтонов для хирального органического синтеза».



Установлены **сроки** полевых работ – с 20 июля по 5 августа 2008 г. **Место** проведения работ – р. Большой Паток (Северный Урал) и р. Щугор.

В ходе исследований в экологически чистой зоне Северного Урала были собраны образцы эфирноосных растений ряда семейств для последующего выделения терпеноидов в лабораторных условиях.



Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2008 ГОДА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ ЭПОКСИАНГИДРИДНАЯ МАТРИЦА/ОКСИД АЛЮМИНИЯ

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

Группа технологии и механики материалов

Методами ИК-Фурье-спектроскопии, химического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено изучение взаимодействия активных центров на поверхности наполнителей ($\text{AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с эпоксидными группами на модельном соединении (фенилглицидиловый эфир (ФГЭ)). Исследовано влияние различных наполнителей на теплостойкость и механическую прочность эпоксиангидридных композиционных материалов.

Наиболее распространенным видом модификации эпоксидных полимеров является введение небольших количеств активных наполнителей [1,2]. Наполнители с активной поверхностью могут изменять ряд свойств полимерных материалов, в частности повышать тепло-, термостойкость и физико-механические характеристики [3,4].

Методом ИК-Фурье-спектроскопии проведено изучение взаимодействия активных центров на поверхности

наполнителей с эпоксидными группами на примере модельных систем: ФГЭ - γ - $\text{AlO}(\text{OH})$; ФГЭ- γ - Al_2O_3 ; ФГЭ - α - Al_2O_3 .

В системе ФГЭ- γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ при нагревании пики, отвечающие колебаниям эпоксидных групп ($750\text{-}950\text{ см}^{-1}$), заметно размываются и их интенсивность резко уменьшается (рис.1), что говорит об исчезновении эпоксидных циклов и полимеризации фенилглицидилового эфира.

При нагревании системы ФГЭ- γ - Al_2O_3 заметно уменьшается интенсивность полос, отвечающих за эпоксидные группы. Однако в области $1150\text{-}1060\text{ см}^{-1}$ появляются пики, соответствующие алифатическим простым эфирным связям (рис. 2), это говорит о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а активные центры на поверхности оксида алюминия выступают как инициаторы полимеризации.

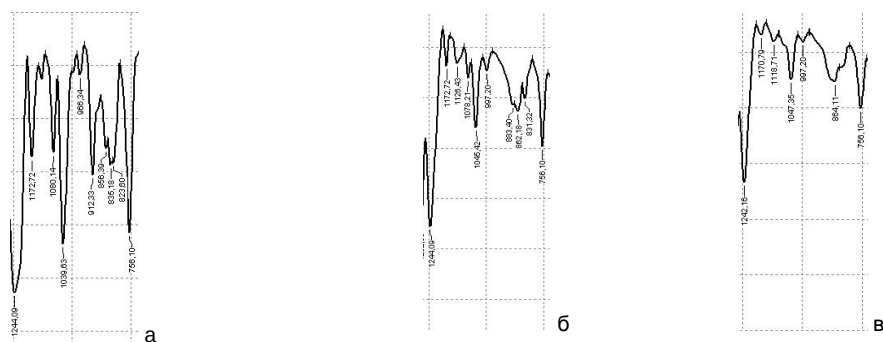


Рис.1. Фрагменты ИК-спектров системы ФГЭ- γ - $\text{AlO}(\text{OH})$: без нагрева (а), $120^\circ\text{C}/30$ мин. (б), $120^\circ\text{C}/60$ мин. (в).

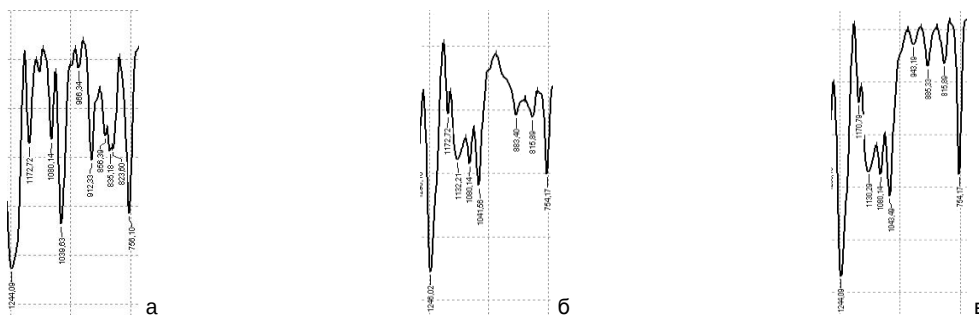


Рис.2. Фрагменты ИК-спектров системы ФГЭ- γ - Al_2O_3 : без нагрева (а), $120^\circ\text{C}/30$ мин. (б), $120^\circ\text{C}/60$ мин. (в).

При нагревании системы ФГЭ - α - Al_2O_3 заметных изменений в спектрах не наблюдается.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр Shimadzu DSC-60) изучены тепловые эффекты при полимеризации ФГЭ в присутствии γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ и γ - Al_2O_3 (рис. 3, 4). На кривых ДСК наблюдаются два экзотермических пика, один из которых свидетельствует о полимеризации на поверхности порошка, второй — о гомополимеризации фенилглицидилового эфира.

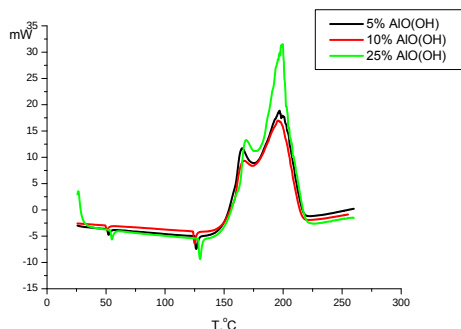


Рис. 3. Кривые ДСК для системы ФГЭ- γ - $\text{AlO}(\text{OH})$.

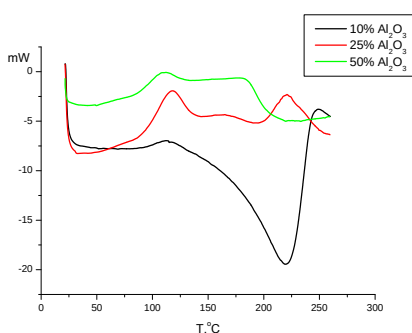


Рис. 4. Кривые ДСК для системы ФГЭ- γ - Al_2O_3 .

Также были изучены тепловые эффекты процесса поликонденсации эпиксидного олигомера ЭД-20 с изометилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) в присутствии активных добавок — оксидов алюминия различных полиморфных модификаций (табл.1).

Из данных таблицы 1 видно, что γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ и α - Al_2O_3 приводят к сдвигу экзотермический пик в область более высоких температур на 15 – 20°C, а γ - Al_2O_3 понижает температуру начала реакции поликонденсации на 40°C, также повышается величина экзотермического эффекта отверждения.

Таблица 1

Тепловые эффекты при поликонденсации эпиксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии активных модификаторов

Модификатор	$T_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$
-	95	137	164	247
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$	83	120	162	257
γ - Al_2O_3	51	105	124	316
α - Al_2O_3	89	131	159	253

Химическое взаимодействие поверхностных гидроксильных групп с эпиксидными группами доказано экспериментально по ГОСТу 12497-78 на примере модельной системы фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) - γ - Al_2O_3 .

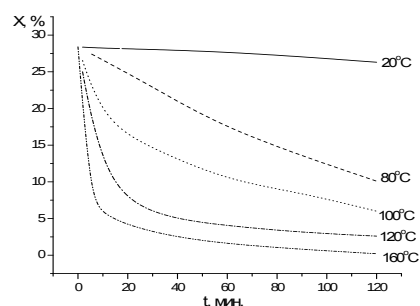


Рис.5. Зависимость массовой доли эпиксидных групп (X) в системе ФГЭ- γ - Al_2O_3 от температуры и времени отверждения.

Из рисунка 4 видно, что химическое взаимодействие между гидроксильными и эпиксидными группами с раскрытием эпиксидного кольца происходит уже при 20°C и значительно ускоряется при повышенных температурах; при выдержке в течение двух часов при температуре 160°C эпиксидные группы в системе исчезают практически полностью.

Графическим методом и методом Пилояна определена энергия активации реакции полимеризации фенилглицидилового эфира в присутствии γ - Al_2O_3 , которая составила 106 – 110 кДж/моль.

Теплостойкость по Мартенсу для образцов с различным содержанием наполнителей определялась по ГОТУ 21341. Как видно из табл. 2, добавка γ - Al_2O_3 позволила повысить теплостойкость по сравнению с ненаполненным полимером ~ на 15°C. Причем, наилучшие результаты показывают образцы с наполнением до 5 масс.%, т.е. действует эффект малых добавок. В этом случае, упрочнение связывают с образованием частицами наполнителя армирующего каркаса, за счет ориентации макромолекул, но главным фактором является адгезия полимера к твердым поверхностям [1].

Таблица 2
Характеристики полимерных композиционных материалов

Модификатор, мас.%	Теплостойкость по Мартенсу, °C	Прочность на изгиб, МПа
0	110 ± 2	110 ± 3
γ - AlO(OH), 0,25	109 ± 3	100 ± 5
0,5	106 ± 3	63 ± 3
1	111 ± 3	62 ± 3
1,5	101 ± 3	63 ± 2
5	105 ± 1	62 ± 6
γ - Al ₂ O ₃ , 0,25	116 ± 3	105 ± 3
0,5	115 ± 2	107 ± 4
1	123 ± 2	125 ± 4
1,5	122 ± 1	130 ± 4
5	125 ± 2	82 ± 3
α - Al ₂ O ₃ , 0,25	110 ± 2	67 ± 5
0,5	114 ± 3	70 ± 4
1	110 ± 2	65 ± 4
1,5	114 ± 2	60 ± 2
5	115 ± 3	72 ± 4

Физико-механические характеристики наполненных эпоксидных композиционных материалов определяли на испытательной машине ИР 5057-50 (табл.2). Удовлетворительную механическую прочность имеют полимеры, модифицированные γ – Al₂O₃. Прочность на разрыв меняется незначительно, прочность на изгиб повышается ~ на 15 % при содержании модификатора 1 – 1,5 масс. %.

Таким образом, методами ИК-Фурье-спектроскопии, ДСК, химического анализа доказано химическое взаимодействие активных центров на поверхности AlO(OH) и γ – Al₂O₃ с эпоксидными группами на примере модельных систем. Интенсивное взаимодействие эпоксидных групп с поверхностью оксида алюминия протекает при температурах выше 80°C и значительно ускоряется при повышении температуры. Методом ДСК установлено, что γ – Al₂O₃ понижает температуру начала реакции поликонденсации ЭД-20 с изо-МТГФА на 20°C. Добавка γ – Al₂O₃ повышает теплостойкость эпоксиглицидидной матрицы на 10 – 15°C, прочность на изгиб – на 15%.

Литература

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
2. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1998. 233 с.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
4. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.

ОПТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

Буравлёв Е.В.

Лаборатория лесохимии

Энантиомеры (антиподы хиральных соединений), обладающие одинаковыми химическими и физическими свойствами, могут обладать разным запахом, вкусом, а также оказывать различное биологическое действие. В качестве примера можно привести карвон, антиподы которого обладают запахом тмина, либо запахом мяты; примером из области лекарственных средств является препарат талидомид, (*R*)-энантиомер которого обладает мягким снотворным действием, а (*S*)-форма вызывает тератогенность (врожденные уродства) [1,2].

Из литературы известно, что терпенофенольные соединения проявляют специфическую физиологическую активность, и помимо этого могут быть использованы в синтезе катализаторов для асимметрического синтеза [3-6].

В связи с этим, получение терпенофенолов в энантиомерно обогащенном виде представляется актуальной задачей.

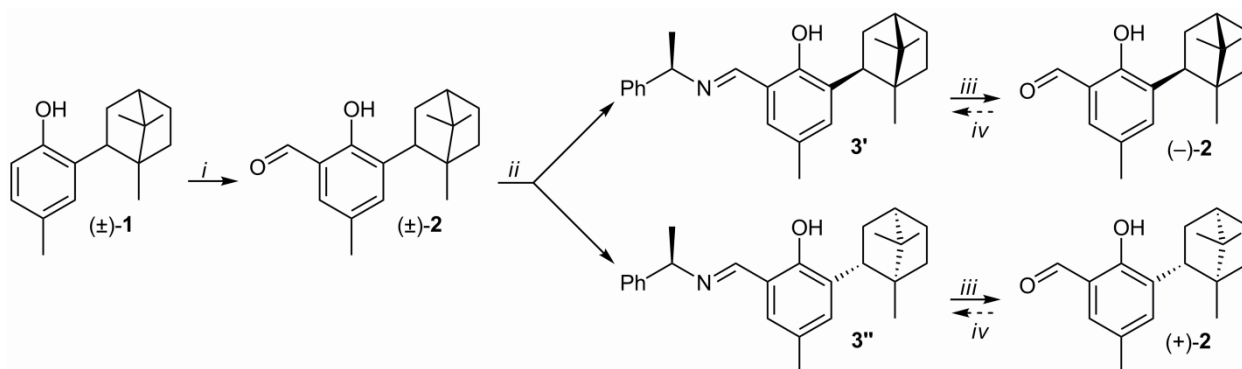
Особенностью алкилирования фенолов природным терпеноидом – камфеном является каскад внутримолекулярных перегруппировок и гидридных сдвигов, в результате чего происходит рацемизация продуктов реакции.

Ранее были осуществлены попытки разделения аминотерпеноидных производных терпенофенолов с использованием оптически активных кислот. Помимо этого, введен дополнительный хиральный аминотерпеноидный фрагмент в молекулу терпенофенола [7]. Во всех случаях получали смеси диастереомеров, которые разделить не удалось – реакция солеобразования не приводила к кристаллическим продуктам, а диастереомерные аминотерпеноидные производные не различались по своей хроматографической подвижности.

Для разделения хиральных алкилфенолов в литературе известны способы, включающие применение препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), требующей использования дорогостоящих колонок со стационарной хиральной фазой [8,9]. Другой подход заключается в предварительной дериватизации терпенофенолов с использованием дорогих реагентов (например, (*R*)-фенилглицинола) [9]. В этом случае была получена смесь диастереомеров, разделение которой также осуществляли с применением препаративной ВЭЖХ.

В настоящей работе из синтезированного ранее [10] рацемического *орто*-изоборнилкрезола (**±**)-**1** реакцией формилирования с использованием реагента HCHO/монтмориллонит KSF/Et₃N [11] был получен рацемический салициловый альдегид (**±**)-**2**, из которого с применением коммерчески доступного и энантиомерно чистого (*R*)-1-фенилэтиламина синтезированы основания Шиффа (**3'**) и (**3''**), содержащие дополнительный хиральный центр.

Разделение полученной пары диастереомеров осуществляли дробной кристаллизацией. Диастереомерную чистоту синтезированных иминов определяли с использованием метода газовой хроматографии. Далее, полученные салициальдимины были подвергнуты кислотному гидролизу, в результате чего выделены в энантиомерно обогащенном виде салициловые альдегиды (–)-**2** и (+)-**2**, имеющие терпеновый фрагмент. Синтетические переходы приведены на схеме:



Реагенты и условия: *i.* Формилирование с монтмориллонитом KSF/Et₃N/HCHO. 71%. *ii.* а) (*R*)-1-фенилэтиламин. Выход 100%. б) Дробная кристаллизация. Соединение (**3'**): выход 38%, диастереомерная чистота 91%. Соединение (**3''**): выход 34%, диастереомерная чистота 98%. *iii.* Кислотный гидролиз. Соединение (–)-**2**: выход 98%, энантиомерная чистота 91%. Соединение (+)-**2**: выход 97%, энантиомерная чистота 98%. *iv.* См. условия к стадии *ii*.

Энантиомерную чистоту для (–)-**2** и (+)-**2** определяли с использованием косвенного метода – путем повторной реакции аналитических количеств каждого из разделенных альдегидов (–)-**2** и (+)-**2** с (*R*)-1-фенилэтиламином. Существенного ухудшения диастереомерной чистоты в ходе реакций (**3'**)→(–)-**2**→(**3'**) и (**3''**)→(+)-**2**→(**3''**) не происходит. Поэтому для значений энантиомерной чистоты разделенных альдегидов (–)-**2** и (+)-**2** были использованы значения диастереомерной чистоты иминов (**3'**) и (**3''**) соответственно.

Спектральные характеристики и значения углов оптического вращения для энантиомеров (–)-**2** и (+)-**2** сопоставимы с приведенными ранее в работе [9].

Таким образом, с использованием простого метода осуществлено разделение формильного производного *орто*-изоборнилкрезола на энантиомеры.

Литература

1. Солдатенков А. Т. и др. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
2. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии. М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
3. J. Mardiguian. Patent US 4067889. 1978.
4. M. Cirri, P. Mura, P. Corvi Mora. *International Journal of Pharmaceutics* **2007**, 340, 84.
5. Плотников М. Б., Смолякова В. И., Иванов И. С., Кучин А. В., Чукичева И. Ю., Краснов Е. А. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, **2008**, № 3, 328.
6. A. H. Vetter, A. Berkessel. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1741.
7. Буравлёв Е. В., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. *Химия природных соединений*, **2008**, №4, 367.
8. H. Saito, T. Uchiyama, M. Makino, T. Katase, Y. Fujimoto, D. Hashizume. *Journal of Health Science* **2007**, Vol. 53, 177.
9. A. Berkessel, M. R. Vennemann, J. Lex. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2800.
10. Чукичева И. Ю., Кучин А. В. *Росс. Хим. Журн.*, **2004**, Т. 48, 21.
11. F. Bigi, M. L. Conforti, R. Maggi, G. Sartori. *Tetrahedron* **2000**, 56, 2709.

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АНАТАЗА И РУТИЛА

Рязанов М.А., Лоухина И.В.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения

Кислотно-основные свойства поверхности оксидов металлов оказывают существенное влияние на поведение их суспензий в различных условиях и на устойчивость их золей. В частности, наблюдается корреляция между кислотно-основными свойствами поверхности оксидов металлов и их каталитическими свойствами [1, 2], а также свойствами композитов на их основе [3-5].

Настоящее сообщение посвящено изучению кислотно-основных свойств анатаза и рутила (как наиболее широко используемых модификаций TiO_2) на основе разработанного нами методом рК-спектроскопии [6, 7]. Метод рК-спектроскопии сводится к построению гистограммы (рК-спектра), площадь каждой полосы которой равна вероятности того, что величина рК соответствующей i -й кислотно-основной группы на поверхности изучаемого оксида лежит в интервале между рК_i и $\text{рК}_i + \Delta \text{рК}$. При построении данной гистограммы используются результаты потенциометрического титрования навески изучаемого оксида (в виде золя или суспензии) стандартным раствором кислоты или щелочи с фиксированием значения рН титруемого раствора в каждой точке титрования стеклянным электродом. Построение гистограммы производится с помощью специально разработанной программы [6]. Величина $\Delta \text{рК}$ может регулироваться исследователем и обычно лежит в интервале между 0.05 и 0.2. Таким образом, отмеченная гистограмма является наглядной характеристикой кислотно-основных свойств изучаемой поверхности.

Очевидно, задача построения данной гистограммы относится к типу так называемых обратных задач, которые характеризуются своей некорректностью, т.е. сильной зависимостью от ошибки эксперимента. Для учета этой ошибки выполняются два-три параллельных титрования, из которых рассчитывается среднее квадратичное отклонение для усредненной кривой титрования, точки которой вычисляются как средние арифметические значения точек параллельных кривых титрования при заданных значениях рН. Расчет гистограммы ведется таким образом, чтобы среднее квадратичное отклонение результатов расчета не превышало среднего квадратичного отклонения σ усредненной кривой титрования. Таким образом, полученная в результате расчета гистограмма является характеристикой кислотно-основных свойств изучаемого объекта в рамках допущенной экспериментальной ошибки, и нет гарантии того, что при другой величине этой ошибки может получиться, возможно, даже существенно иная картина. Вообще говоря, этот вывод относится к любому варианту решения обратной задачи при обработке экспериментальных данных.

При изучении кислотно-основных свойств поверхностей различных материалов обычно используются две методики титрования: либо в начале изучаемый материал выдерживается некоторое время, достаточное для достижения равновесия, в заданном объеме раствора с известной концентрацией сильной кислоты или щелочи и затем проводится титрование в щелочную или кислую (обратное титрование) область [8], либо материал, вы-

держанный соответствующее время в заданном объеме воды, титруется, как в кислую, так и в щелочную область, соответствующими растворами титрантов [9, 10].

В тех случаях, когда изучаемый материал выдерживается в растворе с заданной концентрацией кислоты, результаты потенциометрического титрования с использованием условия сохранения материального баланса позволяют вычислить полную адсорбцию ионов водорода на поверхности оксида по уравнению:

$$\Gamma_{\text{H}} = n_{\text{b}}(\text{рН}) + n_{\text{H}}^0 = \frac{(c_{\text{НА}}V_0 - c_{\text{ВОН}}V) - [\text{H}^+](V_0 + V)}{m} + n_{\text{H}}^0, \text{ ммоль/г}. \quad (1)$$

Аналогичным образом рассчитывается величина Γ_{H} в случае обратного титрования. В уравнении (1) $c_{\text{НА}}$ – молярная концентрация сильной одноосновной кислоты в исходном растворе (суспензии) изучаемого материала, V_0 – объем аликвоты (см³), $c_{\text{ВОН}}$ – молярная концентрация добавляемого титранта, V – его объем (см³), m – масса материала в аликвоте (г) и n_{H}^0 – количество ионов водорода, вносимое в аликвоту исходного раствора изучаемым материалом при его приготовлении. Из результатов титрования экспериментально рассчитывается только первое слагаемое $n_{\text{b}}(\text{рН})$ уравнения (1), а величина n_{H}^0 , играющая роль параметра данной модели обработки результатов титрования, подлежит определению. В данном случае n_{H}^0 можно интерпретировать как количество ионов водорода в ммоль/г, которое адсорбировано на частицах суспензии в точке рН0 (так называемая точка полного нулевого заряда протонов pZPC [11]), отвечающей равенству $n_{\text{b}}(\text{рН}_0) = 0$. В случаях, когда положение этой точки не зависит от концентрации фоновых электролитов, можно говорить об отсутствии специфической адсорбции ионов на поверхности частиц данного оксида [12].

Поскольку величина n_{H}^0 экспериментально не определяется, то для расчета величины Γ_{H} в ряде случаев рекомендуется использовать метод непрерывного потенциометрического титрования [13], в котором дополнительно проводится титрование холостого раствора, представляющего собой декантат изучаемой суспензии. В этом методе величина Γ_{H} может быть рассчитана по уравнению:

$$\Gamma_{\text{H}} = \frac{c_{\text{ВОН}}}{m} (V - V_{\text{b}}), \quad (2)$$

где V_{b} – объем титранта, пошедшего на титрование холостого раствора до заданного значения рН. Принимая во внимание необходимость интерполирования экспериментальных данных для определения разности величин V и V_{b} при заданных значениях рН и погрешности приготовления и титрования холостых растворов, приходим к выводу, что данный способ определения ве-

личины Γ_H может привести к довольно большим ошибкам. Использование в уравнении (2) вместо результатов для холостого раствора расчетной кривой титрования, как это было сделано в работе [8], вряд ли улучшит ситуацию. По этой причине мы в наших работах для обработки экспериментальных данных используем уравнение (1), а величина n_H^0 рассчитывается из зависимости $n_b(pH)$ по соответствующей компьютерной программе [6].

В работе использовались обе описанные выше методики титрования суспензий исследованных оксидов: во-первых, проводилось титрование суспензий, выдержанных предварительно при периодическом перемешивании в течение 7-8 суток в растворе HCl с pH равным приблизительно $1 \div 2$, и, во-вторых, проводилось титрование суспензий из нейтральной области значений pH в кислую и щелочную области добавлением соответствующих объемов стандартных растворов кислоты и щелочи. Предполагалось, что первая методика обеспечивала достижение равновесия в отношении адсорбции ионов водорода на поверхности оксида из кислого раствора с $pH=1 \div 2$ за выбранный промежуток времени. В то же время при использовании второй методики возникают сомнения в отношении установления равновесия в процессе титрования.

В экспериментальной работе использовали диоксид титана марки "осч" для оптического стекловарения. По результатам рентгенофазового анализа образца на рентгенограмме присутствуют интенсивные линии в области углов рассеивания 2θ : 27.4°, 36.1°, 39.2°, 41.2°, 44.1°, 54.3°, 56.6°, характерные для фазы синтетического рутила. Образцы анатаза получали по следующей методике. Прежде всего, проводился гидролиз водного раствора тетрахлорида титана при условии поддержания pH среды на уровне $7 \div 6$ единиц (в среде насыщенного раствора уротропина), полученный осадок отделялся на воронке Бюхнера и тщательно промывался до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Продукт высушивался на воздухе при комнатной температуре и затем прокаливался в течение 5 час. при температуре 400 °С. На дифрактограмме полученного продукта имеется набор интенсивных линий с максимумами при следующих значениях угла рассеивания 2θ : 25.3°, 36.9°, 37.8°, 38.6°, 48.1°, 53.9°, 55.1°, характерных для синтетического анатаза.

Для приготовления суспензий применялись как предварительно растертые в агатовой ступке образцы соответствующих оксидов (далее образцы 1), так и пробы, диаметр частиц которых соответствовал $1 \div 2$ мкм, полученные седиментационным методом (образцы 2). В качестве фоновой электролитической среды использовался NaCl, концентрация которого в титруемой суспензии и титрантах равнялась 0.1 М. Использование фоновой электролитической среды в данном случае необходимо, главным образом, не только для поддержания постоянства коэффициентов активности участвующих в равновесии ионов, но и для создания постоянного скачка электрического потенциала на границе частица суспензии – раствор.

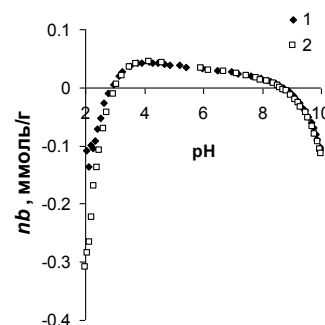


Рис. 1. Результаты титрования суспензии рутила после предварительной выдержки в течение 8 суток при $pH \approx 2$: 1, 2 – результаты параллельных титрований.

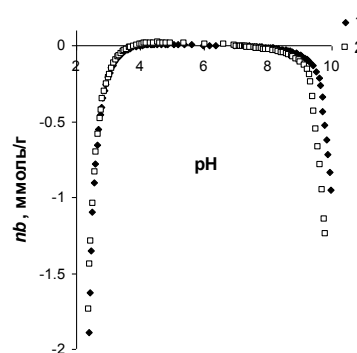
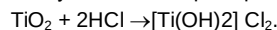


Рис. 2. Результаты титрования суспензии рутила из нейтральной области pH в кислую и щелочную области: 1, 2 – результаты параллельных титрований.

Построенные на основе обеих описанных выше методик титрования зависимости $n_b(pH)$ для рутила представлены на рис. 1 и 2, из которых видно, что предварительная выдержка суспензии рутила в течение 8 суток в растворе HCl при $pH \approx 2$ способствует установлению равновесия в отношении адсорбции ионов водорода на поверхности частиц суспензии в области pH от 3 до 8. При pH менее 3, по-видимому, имеет место растворение частиц суспензии, например, по реакции:



Отрицательные значения величин n_b при pH более $8 \div 9$ можно объяснить адсорбцией гидроксил ионов на поверхности частиц суспензии или их растворением в щелочной области дисперсионной среды. Возрастание адсорбции ионов водорода в интервале pH от 3 до 8 в случае предварительной выдержки частиц суспензии в дисперсионной среде при pH около 2 можно связать, кроме того, с образованием гелеобразного слоя на их поверхности либо во время этой обработки, либо при титровании суспензии щелочью в результате осаждения на частицах гидратированной двуокиси титана. Аналогичные результаты были получены для суспензий анатаза.

Адсорбция ионов водорода на частицах суспензии возрастает, если использовать суспензии, приготовленные на образцах, диаметр частиц, которых лежит в интервале $1 \div 2$ мкм, поскольку в данном случае возрастает удельная поверхность суспензии. Результаты титрования этих суспензий представлены на рис. 3 и 4.

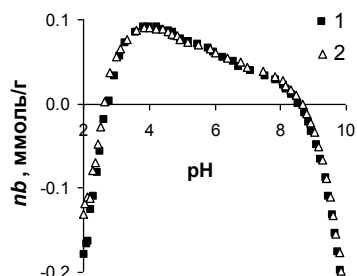


Рис. 3. Результаты титрования суспензии рутила ($1 \div 2$ мкм) после предварительной выдержки в течение 8 суток при $pH \approx 2$: 1, 2 – результаты параллельных титрований.

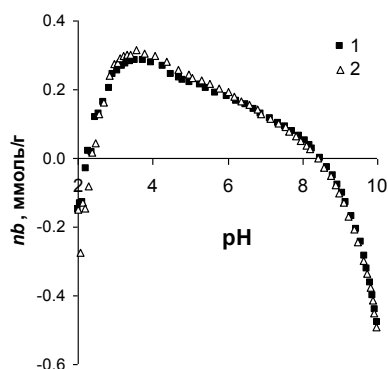


Рис. 4. Результаты титрования суспензии анатаза ($1 \div 2$ мкм) после предварительной выдержки в течение 8 суток при $pH \approx 2$: 1, 2 – результаты параллельных титрований.

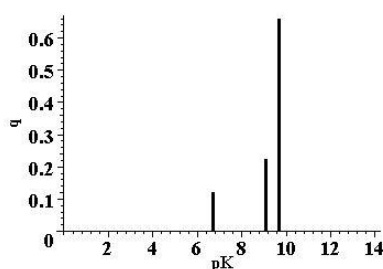


Рис. 5. pK-спектр суспензии рутила, предварительно растертого в агатовой ступке (образец 1).

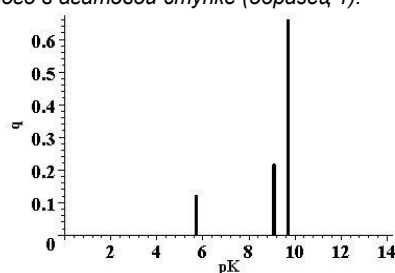


Рис. 6. pK-спектр суспензии рутила с размером частиц $1 \div 2$ мкм (образец 2).

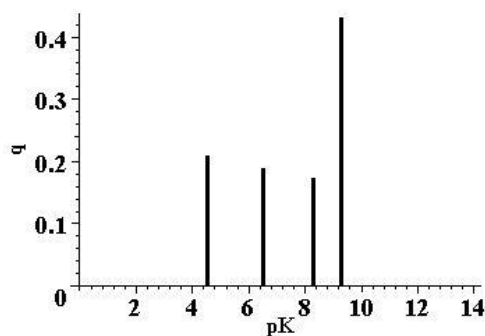


Рис. 7. pK-спектр суспензии анатаза, предварительно растертого в агатовой ступке (образец 1).

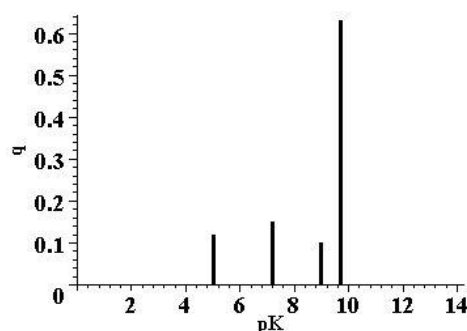


Рис. 8. pK-спектр суспензии анатаза с размером частиц $1 \div 2$ мкм (образец 2).

Полученные по первой методике экспериментальные данные по адсорбции ионов водорода в интервале pH от 3 до 10 были использованы для расчета pK-спектров рутила (рис. 5, 6) и анатаза (рис. 7, 8). При расчетах величина ΔpK полагалась равной 0.1.

pK-спектры изученных суспензий подтверждают, что метод pK-спектроскопии является объективной характеристикой (в рамках погрешности эксперимента) их кислотно-основных свойств, которые обусловлены дискретным характером соответствующих активных центров поверхности. Увеличение числа полос на pK-спектрах анатаза по сравнению с pK-спектрами рутила, вероятно, соответствует более высокой химической активности анатаза. Полная обменная емкость N_H , равная суммарной емкости всех центров поверхности, и величины n_H^0 более чем в два раза выше в случае суспензий с более мелкими частицами для обеих модификаций (см. табл. 1). Кроме того, очевидно, что модель Джеймса и Паркса [10], объясняющая кислотно-основные свойства поверхностей оксидов металлов группами типа SOH и SOH_2^+ и образованием между ними и ионами фона соответствующих ионных пар, является лишь моделью первого приближения. Для определения природы активных центров поверхности потребуются, очевидно, дополнительные исследования, как в отношении, главным образом, снижения ошибки эксперимента σ , так и в отношении избирательной блокировки отдельных центров специальными реагентами (если таковое возможно).

Результаты расчета рК-спектров рутила и анатаза

Рутил							
образец 1				образец 2			
σ	$pznpc$	N_H	n_H^0	σ	$pznpc$	N_H	n_H^0
0.006	8.64	0.160	0.124	0.005	8.69	0.364	0.276
Анатаз							
образец 1				образец 2			
σ	$pznpc$	N_H	n_H^0	σ	$pznpc$	N_H	n_H^0
0.005	7.43	0.370	0.221	0.01	8.44	0.922	0.630

Литература

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания / Пер. с англ. под ред. К.П. Топчиевой. М.: Мир, 1973. 183 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. Харьков: «Око», 1997. 136 с.
3. Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В. и др. // Журн. физ. химии, 2002. Т. 76. № 1. С. 84-89.
4. Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В. и др. // Журн. физ. химии, 2002. Т. 76. № 9. С. 1629-1633.
5. Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М. и др. // Журн. физ. химии, 2006. Т. 80. №4. С. 700-703.
6. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидный журнал, 2003. Т. 65. № 6. С. 831-836.
7. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидный журнал, 2004. Т. 66. № 6. С. 807-810.
8. Невская Е.Ю., Горичев И.Г., Кучковская О.В. и др. // Журн. физ. химии, 1999. Т. 73. № 9. С. 1585-1591.
9. Hyang Ch.P., Stumm W. // J. Colloid. Interface Sci. 1973. Vol. 43. № 2. P. 409-420.
10. James R.O., Parks G.A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties // Surface and Colloid Sci, ed. by E. Matijević. N.Y., London: Plenum Press. 1982. Vol. 12. P. 119-216.
11. Ganor J., Cama J., Metz V. // J. Colloid. Interface Sci, 2003. Vol. 264. P. 67-75.
12. Жуков А.Н. // Коллоидный журнал, 1996. Т. 58. № 2. С. 280-282.
13. Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П. и др. // Руководство к практическим работам по коллоидной химии. Л.: Химия, 1964.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИНИЛ- И СУЛЬФОНИЛПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОЛАНОВ МЕНТОНА И ВЕРБЕНОНА
Тимшина А.В.

Лаборатория сероорганических соединений

Судя по многочисленным публикациям в химической и медицинской печати последнего времени, широкое развитие получают исследования, посвященные модификации серосодержащих биологически активных соединений в направлении получения лекарственных препаратов. При введении сульфоксидной группы в субстрат отмечается существенное повышение физиологической активности. Синтезированные или выделенные из природного сырья сульфоксиды обладают ценными практическими свойствами: способностью выступать в роли антиоксидантов и антидепрессантов [1], являются эффективными препаратами при лечении язвенной болезни (эзомепразол, омепразол) [2], обладают противогрибковой и противоопухолевой активностями [3], не говоря уже подробно о их роли в народном хозяйстве (репелленты, гербициды и т.д.).

Цель работы: синтез новых хиральных сульфинил- и сульфонилпроизводных на основе терпеновых тиоланов; выявление стереохимических закономерностей протекания реакций окисления.

Существует несколько основных подходов к синтезу хиральных сульфоксидов с высокой энантиомерной чистотой: оптическое разделение ахиральных сульфоксидов, асимметрический синтез, в котором сульфогруппа

вводится в уже имеющееся оптически активное соединение, и асимметрическое окисление соответствующих сульфидов [4-6].

Для синтеза терпеновых хиральных сульфинил- и сульфонилпроизводных мы использовали как оптически активные дитиоланы (–)-дитиолан ментона **1a** и (–)-дитиолан вербенон **2**, так и рацемический дитиолан ментона **1a'**.

Дитиоланы синтезировали по общепринятой методике [7,8] взаимодействием терпенового кетона и 1,2-этандитиола в присутствии кислоты Льюиса (эфирата трифторида бора).

Для синтеза сульфинил- и сульфонилпроизводных дитиоланов ментона и вербенон использовали метаклорпероксибензойную кислоту (*m*-CIPBA).

В результате окисления *m*-CIPBA (–)-дитиолана ментона **1** получили моносulfоксид **3**, дисulfоксид **4** и сульфинил-сульфонильное производное **5** (схема 1). При окислении *m*-CIPBA при мольном соотношении субстрат–окислитель 1:1 реакция протекает хемоселективно, в результате получили моносulfоксид **3**. Методом ЯМР спектроскопии установили, что моносulfоксид образуется в виде двух стереоизомеров **3a:3b** 40:60.

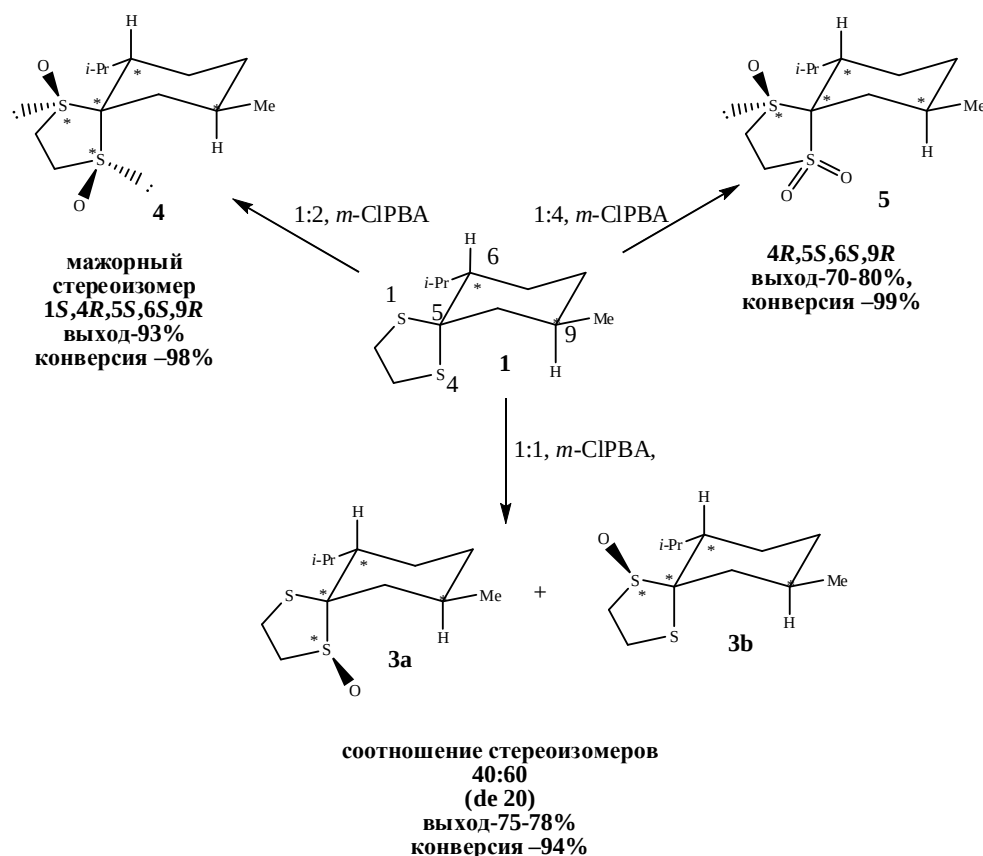
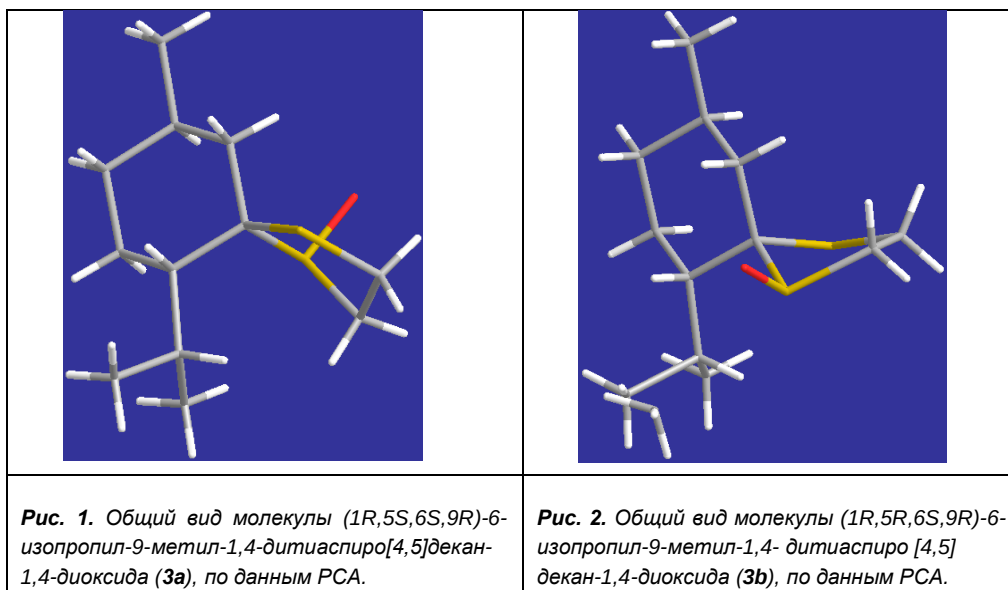


Схема 1. Окисление (-)-дитиолана ментона *мета*-хлорпероксибензойной кислотой.

Колоночной хроматографией был выделен каждый из стереоизомеров **3a** и **3b**. Окончательно структуру обоих стереоизомеров установили методом PCA (рис.1,2). На основе PCA можно сделать вывод, что структуры **3a** и **3b** относительно друг друга являются

диастереоизомерами, поскольку у них меняется конфигурация только одного хирального атома (спироатома), при сохранении конфигурации остальных хиральных центров.



В результате окисления (–)-дитиолана ментона *m*-CIPBA при мольном соотношении субстрат–окислитель 1:2 получили дисульфоксид. Методом ЯМР спектроскопии установили, что дисульфоксид образуется в виде трех стереоизомеров, один из которых мажорный **4** (93%) и два минорных (5–8%). Мажорный продукт (1*S*,4*R*,5*S*,6*S*,9*R*)-**4** выделили путем колоночной хроматографии с последующей кристаллизацией. Окончательно структуру **4** установили методом PCA (рис. 3). По-видимому, образование соединения **4** как мажорного продукта в смеси стереоизомеров, неслучайно. Это связано с пространственным строением субстрата дитиолана ментона **1**, что и было подтверждено данными PCA (атомы кислорода занимают более выгодное пространственное располо-

жение и развернуты в противоположные стороны от метильной и изопропильной групп).

Сульфинил-сульфонильное производное дитиолана ментона **5** образуется при окислении *m*-CIPBA при мольном соотношении 1:4. Методом ЯМР спектроскопии установили, что соединение **5** образуется в виде одного (4*R*,5*S*,6*S*,9*R*)-стереоизомера. Структуру **5** установили методом PCA (рис. 4). Как и следовало ожидать, до сульфоновой группы окислению подвергался атом S, занимающий экваториальную позицию по отношению к циклогексановому кольцу. Противоположный атом S не окислялся вследствие рядом расположенной объемистой изопропильной группы.

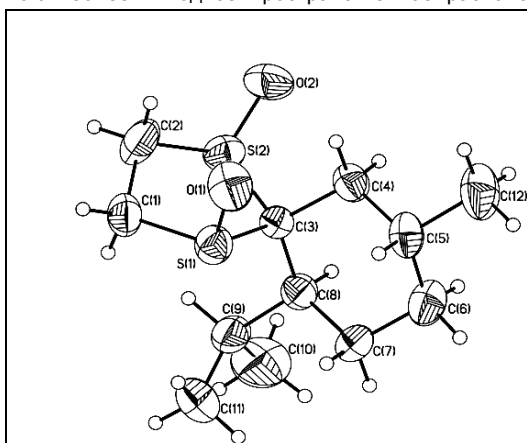


Рис. 3. Общий вид молекулы (1*S*,4*R*,5*S*,6*S*,9*R*)-6-изопропил-9-метил-1,4-дитапироспиро[4,5]декан-1,4-диоксида (**4**) по данным PCA.

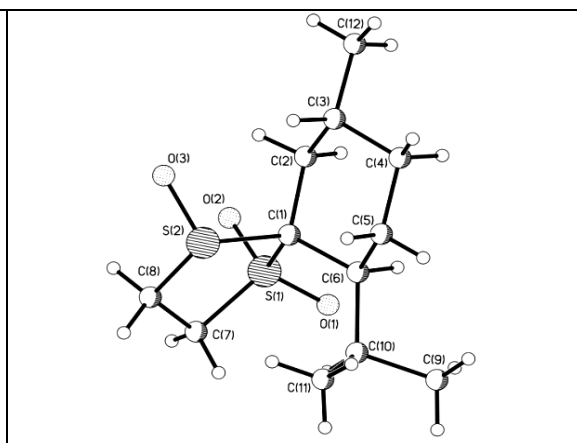


Рис. 4. Общий вид молекулы (4*R*,5*S*,6*S*,9*R*)-6-изопропил-9-метил-1,4-дитапироспиро[4,5]декан-1,1,4-триоксида (**5**) по данным PCA.

В результате окисления *m*-CIPBA дитиолана вербенона **2** получили следующие производные: моно-**6** и ди-

сульфоксиды **7**, сульфинил-сульфонильное производное **8** и сульфон **9** (схема 2).

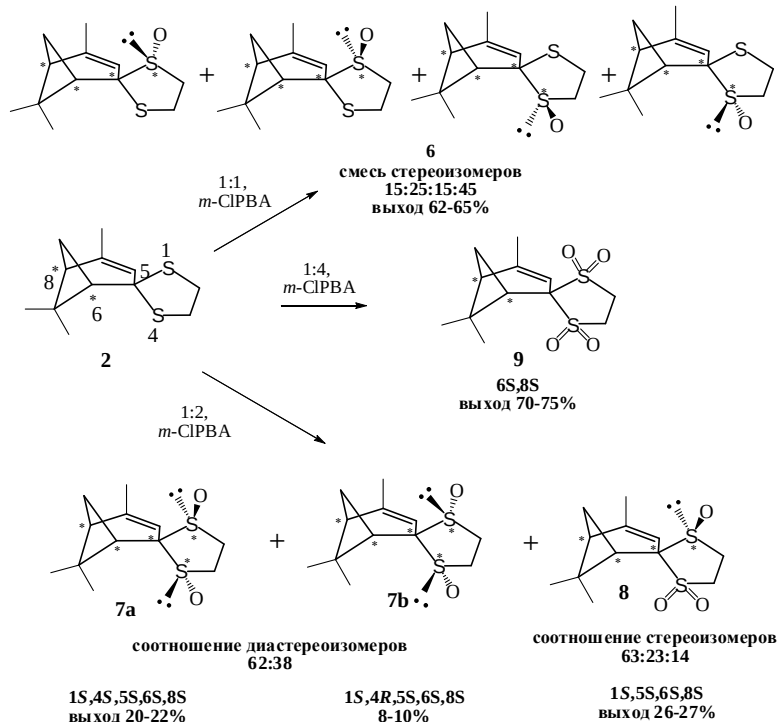


Схема 2. Окисление (–)-дитиолана вербенона *мета*-хлорпероксибензойной кислотой.

При окислении (–)-дителиана вербенона **2** *m*-CIPBA при мольном соотношении субстрат–окислитель 1:1 получили моносульфоксид **6**. Методом ЯМР спектроскопии установили, что моносульфоксид **6** образуется в виде четырех стереоизомеров в соотношении 15:25:15:45. К

сожалению, выделить индивидуально каждый из стереоизомеров нам не удалось. Структуру одного из них установили методом PCA (кристалл был выбран из смеси, состоящей из четырех стереоизомеров).

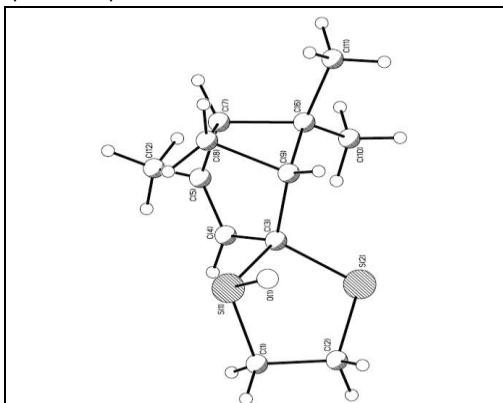


Рис. 5. Общий вид молекулы (1*S*,5*S*,6*S*,8*S*)-7,7,9-триметил-бицикло-[3.1.1]-гепт-9-ен-1,4-дитиаспиро[4.5]декан-1-монооксида (**6**), по данным PCA.

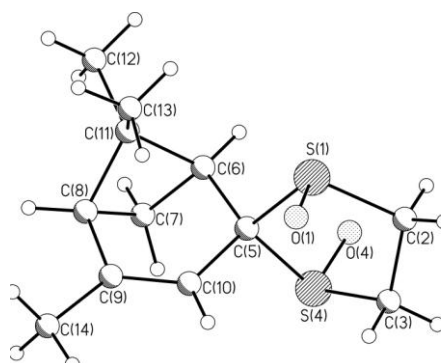


Рис. 6. Общий вид молекулы (1*S*,4*S*,5*S*,6*S*,8*S*)-7,7,9-триметил-бицикло-[3.1.1]-гепт-9-ен-1,4-дитиаспиро[4.5]декан-1,4-диооксида (**7a**), по данным PCA.

При окислении (–)-дителиана вербенона *m*-CIPBA при мольном соотношении субстрат–окислитель 1:2 образуется смесь дисульфоксида **7** и сульфинил-сульфонильное производного **8**. Колоночной хроматографией были выделены две фракции: фракция дисульфоксида **7** и фракция сульфинил-сульфонильного производного **8**. Методом ЯМР спектроскопии установили, что фракция дисульфоксида **7** образуется в виде двух диастереоизомеров **7a**:**7b** 62:38. Структуру одного из диастереомеров **7a** установили методом PCA.

Конфигурацию второго диастереомера **7b** предпо

ложили на основе сравнения и соотнесения ЯМР спектров **7a** и **7b**. На основе этих данных мы предположили, что поменялась конфигурация одного из атомов S.

Методом ЯМР спектроскопии установили, что фракция сульфинил-сульфонильного производного содержит три стереоизомера 63:23:14. Мажорный стереоизомер **8** выделили перекристаллизацией. Структуру соединения **8** однозначно установили методом PCA.

Сульфон дителиана вербенона **9** образуется при окислении избытком *m*-CIPBA. Структуру сульфона **9** однозначно установили методом PCA.

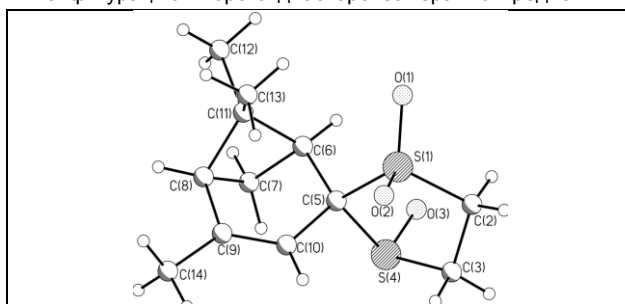


Рис. 7. Общий вид молекулы (1*S*,5*S*,6*S*,8*S*)-7,7,9-триметил-бицикло-[3.1.1]-гепт-9-ен-1,4-дитиаспиро[4.5]декан-1,1,4-триоксида (**8**), по данным PCA.

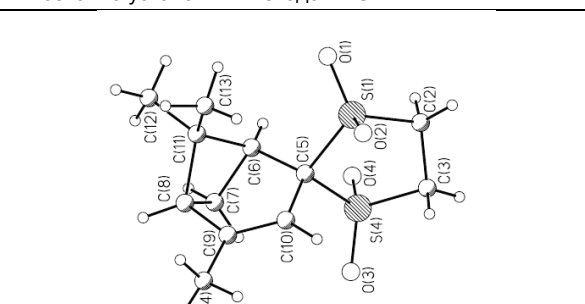


Рис. 8. Общий вид молекулы (6*S*,8*S*)-7,7,9-триметил-бицикло-[3.1.1]-гепт-9-ен-1,4-дитиаспиро[4.5]декан-1,1,4,4-тетраоксида (**9**), по данным PCA.

Нами осуществлено окисление рацемического дителиана ментона модифицированной системой Шарплесса.

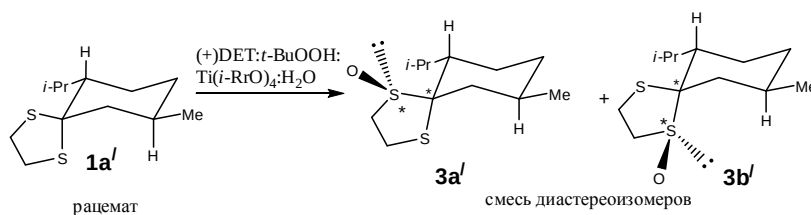


Схема 3. Окисление рацемического дителиана ментона реагентом Шарплесса.

При проведении реакции в условиях Шарплесса получили моносulfоксид дитиолана ментона в виде двух диастереоизомеров **3a'** и **3b'**. Замена *трет*-бутилгидропероксида (*t*-BuOOH) на кумилгидропероксид (CHP) в этих условиях дает увеличение диастереомерного избытка (*de* 66%), что связано с некоторыми пространственными особенностями структуры окислителя. Каждый из диастереоизомеров моносulfоксида **3a'** и **3b'** был выделен в индивидуальном виде. Кристаллы преобладающего диастереоизомера **3a'** проанализировали методом PCA. На основе PCA **3a'** можно сделать следующие

выводы: 1) диастереоизомер **3a'** состоит из двух молекул энантиомеров. О том, что это энантиомеры, свидетельствует тот факт, что молекула одного энантиомера полностью вывернута и конфигурация всех центров меняется на противоположную; 2) образование данного мажорного диастереоизомера **3a'** неслучайно: первым окисляется экваториальный атом серы, который максимально удален от изопропильной группы и находится с ней в разных плоскостях от циклогексанового кольца.

Пер-окисление *dl*-дитиолана ментона модифицированным реагентом Шарплесса

Молярное соотношение <i>dl</i> -дитиолан ментона (1a')–реагент	Растворитель, Время, ч Температура, °C	Соотношение 3a':3b'	Конверсия, %	Препаративный выход продукта, %	[α] ^D
1a':(+) DET: <i>t</i> -BuOOH: Ti(<i>i</i> -RrO) ₄ ·H ₂ O 1:2:1:1:1	CH ₂ Cl ₂ 16–22	2.6:1 (72:28, <i>de</i> 44%)	75	12–15 ^a	+6.7 (с 1.8, EtOH)
				37–40 ^b	–23.8 (с 3.8, EtOH)
1a':(+) DET:CHP: Ti(<i>i</i> -RrO) ₄ ·H ₂ O 1:2:1:1:1	CH ₂ Cl ₂ 16–22	4:1 (80:20, <i>de</i> 66%)	85	20 ^a	+7.9 (с 0.9, EtOH)
				55–60 ^b	–18.0 (с 2.4, EtOH)

a – препаративный выход **3a'**; b – препаративный выход **3b'**

Таким образом, впервые получены новые хиральные сульфинил- и сульфонильные производные на основе (-)-дитиолонов ментона и вербенона и рацемического ди-

тиолонов ментона и выявлены стерические особенности проведения реакций окисления.

Литература

1. M-L. Kee, B. Irwin. Organic preparations and procedures., 1970. V.2. №3. P. 235–244.
2. U. Minoru. Chem. Farm. Bull., 1989. V.37. P. 210.
3. T. Bayer, H. Wagner, E. Blok, S. J. Amer. Chem. Soc., 1989. V.111. №8. P. 3085.
4. Толстиков А.Г., Толстиков Г.А., Ившина И.Б., Гришко В.В., Толстикова О.В., Глушков В.А., Хлебникова Т.Б., Салахутдинов Н.Ф., Волчо К.П.. Современные проблемы асимметрического синтеза. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 207 с.
5. P. Pitchen, E. Dunach, M.N. Deshmukh, H.B. Kagan. J. Amer. Chem. Soc., 1984. – V.106. – №26. – P. 8188–8193.
6. F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia. Synthesis, 1984. – P. 325.
7. МакОми Дж. Защитные группы в органической химии. М.: Мир, 1976. P.312.
8. Eliel Ernest L., Della Ernest W., Rogic Milorad. J. Org. Chem. 1965. V.30. P.855.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В СМЕСИ ФОСФОРНОЙ И ХРОМОВОЙ КИСЛОТ

Дудкин Б. Н., Зайнуллин Г. Г.

Лаборатория коллоидно-химического материаловедения (прикладные исследования)

Товарные золи кремнезема, получаемые на основе жидкого стекла (ЖС), находят широкое применение в производстве различных материалов. Ассортимент таких материалов весьма широк от обычного клея до жаростойких покрытий и оптических и волоконных изделий. Качество этих материалов напрямую зависит от используемого исходного золя, особенно от его устойчивости к процессу коагуляции, т.е. от агрегативной устойчивости коллоидной системы.

В данной работе решался вопрос стабилизации золя, получаемого на основе жидкого стекла посредством обработки на катионите КУ-2.

Теория агрегативной или кинетической устойчивости коллоидов к процессам коагуляции достаточно хорошо разработана, но на практике часто наблюдаются отклонения от теоретических положений, которые строго выполняются только в рамках существенных ограничений. Агрегативную устойчивость золя в процессе хранения

определяют многие факторы, включая величину водородного показателя дисперсионной среды, размер частиц дисперсной фазы, температуру окружающей среды, количественный и качественный составы примесей. Такая ситуация значительно осложняет решение задачи по стабилизации реальных коллоидных систем и делает ее актуальной при их практическом использовании.

В промышленности «ЖС» для синтеза золя диоксида кремния получают щелочной варкой «силикат глыбы» - смеси природных минералов. Существует несколько способов дальнейшей обработки водных растворов «ЖС», среди которых можно выделить ионный обмен на синтетических смолах и непосредственную обработку растворами кислоты. Гидролиз соединений кремния, в основном тетраэтил- или тетраметоксисилаина, используют при необходимости получения золь с высокой степенью чистоты.

По современным представлениям гидрозоли оксида кремния (коллоидный кремнезем) представляют собой термодинамически устойчивые коллоидные дисперсии [1]. Под термодинамической устойчивостью понимают принципиальную возможность получения устойчивых дисперсий. Кинетическая устойчивость предполагает постоянство свойств золя во времени, в первую очередь, неизменность степени дисперсности, равномерность распределения частиц по объему дисперсионной среды и постоянство потенциала взаимодействия частиц, т.е. устойчивость к процессам переконденсации и агрегации частиц [2].

Процесс поликонденсации приводит к росту частиц. Максимальная величина поликонденсации при всех прочих равных условиях наблюдается вблизи изоэлектрической точки золя (рН ~ 2). Действительно, с ростом рН возрастает концентрация ионизированных групп SiO^- на поверхности частиц, что приводит к уменьшению скорости поликонденсации.

На стабильность кремнезольей влияет величина силикатного модуля, устойчивость повышается при силикатном модуле $\gg 3-4$, устойчивость относительно высока в кислой (рН < 2,0) или в щелочной (рН = 8,0-9,0) областях. В области рН 5,0-6,0 происходит уменьшение агрегативной устойчивости в результате конкурирующего влияния различных факторов, приводящих к гелеобразованию. Стабилизация гидрозолей кремнезема вблизи изоэлектрической области рН достигается посредством структурных сил, а в щелочной – электростатических. В области рН 2-3, где содержание ионизированных разновидностей кремниевой кислоты незначительно, наблюдается минимальная скорость поликонденсации [3, 4, 5].

Установление факторов, влияющих на агрегативную устойчивость данного технического золя диоксида кремния, полученного из растворов ЖС ионообменным способом, и обеспечивающих длительную временную устойчивость золя в смеси хромовой и фосфорной кислот, являлось целью данной работы.

1. Результаты определения основных характеристик исходного ЖС, золя, полученного на его основе, и золя фирмы «Хенкель», обладающего высокой устойчивостью в различных средах.

Исходное ЖС стабилизировано гидроксидом натрия, содержание которого оценивали по величине силикатного модуля ($\omega\text{SiO}_2/\omega\text{NaOH}$), где ω массовая доля компонентов системы. В табл. 1 представлены результаты определения содержания диоксида кремния и щелочи натрия в исходном ЖС, а в табл. 2 в заводском золе и золе фирмы «Хенкель», выбранного в качестве эталонного образца.

Таблица 1

Результаты титрования «ЖС» ЗАО «ФК»

ОБРАЗЕЦ	ω (Na_2O)	ω (SiO_2)	Модуль
ЖС навеска (2,9906г)	11%	34%	3,1
ЖС навеска (2,90г)	11%	32,5%	3,1
ЖС навеска (2,8474г)	10,5%	33,3	3,2

Жидкое стекло – ω (Na_2O)_{ср.} = 11,04%; ω (SiO_2)_{ср.} = 30,8%; ρ = 1,46 г/см³; мод. = 2,85; по техническому паспорту

В табл. 2 приведены результаты титрования золя, полученного по заводской технологии и золя фирмы «Хенкель», который имеет высокое значение силикатного модуля и стабилен в широкой области изменения величины рН дисперсионной среды.

Таблица 2

Результаты титрования заводского золя, полученного из ЖС и золя фирмы «Хенкель»

ОБРАЗЕЦ	ω (Na_2O)	ω (SiO_2)	модуль
Золь из «ЖС»	0,4%	23%	57
Золь «Хенкель»	0,2%	29%	145

Исследуемый нами золь получен разбавлением жидкого стекла с последующим удалением щелочи на катионите, избыточная кислота нейтрализована добавлением в золь исходного «ЖС» до величины рН 8,0 - 8,5, что является основной причиной малой величины силикатного модуля. Удалить ионы натрия в процессе микроконцентрирования золя невозможно, так как они хорошо сорбируются на поверхности частиц кремнезема, входя в состав ДЭС частиц.

Высокое содержание щелочи в золе отрицательно влияет на качество конечного продукта, полученного на его основе, который используется для нанесения защитных покрытий на металл. Увеличение силикатного модуля системы до проведения стадии ионного обмена на катионите является первой важной задачей, требующей решения, что обусловлено высокой стоимостью данного передела. Необходимо оптимизировать процесс ионного обмена, чтобы исключить добавление ЖС в кислый золь, т.к. это приводит к снижению величины силикатного модуля.

2. Повышение силикатного модуля исходного «ЖС» .

Увеличить силикатный модуль «ЖС» до получения золя можно растворением в нем дополнительного количества диоксида кремния. Нами апробирован следующий вариант: «ЖС» разбавляли водой в объемном соотношении (1:1) и к полученному раствору добавляли либо синтетическую водную кремневую кислоту, либо технический силикагель, используемый в качестве осушителя. Лучший результат получен при использовании водной кремневой кислоты.

Таблица 3

Результаты определения силикатного модуля в «ЖС», после растворения в нем водной кремневой кислоты

ИСХОДНЫЙ РАСТВОР	ω , NaOH %	ω , $\text{SiO}_2\%$	Модуль
1. 50 мл раствора ЖС/вода (1:1) 5г к-ты	4%	19%	4,75
2. 50 мл раствора ЖС/вода (1:1) 7,5г к-ты	4%	21%	5,25

Оптимальным вариантом был признан результат, полученный при использовании 5 г водной кремневой кислоты. Полученные по данной методике растворы «ЖС» обладают устойчивостью к коагуляции более 4 месяцев.

3. Методика статического ионного обмена при получении золя кремнезема.

К 200 мл ЖС, разбавленного в 10 раз, имеющего величину pH – 10,7 и плотность – 1,048 г/см³, добавили 40 г катионита КУ-2. Обмен проводили до величины pH – 7,96, смолу отфильтровали, получили золь плотностью 1,022 г/см³.

Таблица 4
Результаты титрования зольей, полученных после проведения ионного обмена растворов «ЖС» на катионите

ИСХОДНЫЙ РАСТВОР	$\omega, \text{NaOH}\%$	$\omega, \text{SiO}_2\%$	Мо- дуль
1. Титрование золя	0,11%	7,5%	68
2. Повторное титрование	0,09%	7,0%	78

Возможен и второй вариант: «ЖС» разбавить в 10 раз, к полученному золю прибавить 30 г смолы, обработать золь до величины pH – 7,54 и отфильтровать смолу. Получается золь с pH – 7,62 и плотностью 1,022 г/см³. Содержание натрия в золе составляет $\omega = 0,01\%$, а кремнезема $\omega = 6,6\%$, при этом модуль системы составляет 660. Золь за 1-2 часа переходит в гель, добавляя в гель раствор «ЖС», можно получать золи с требуемым значением силикатного модуля.

4. Стабилизация золя в смеси хромовой и фосфорной кислот, обеспечивающая устойчивость системы в течение 20 – 30 суток.

Стабилизацию коллоидных систем обычно проводят дифильными длинноцепочечными молекулами органических кислот или солей данных кислот, которые обладают поверхностно-активными свойствами. В таких системах молекулы ПАВ формируют структурно - механический барьер, препятствующий образованию коагуляционных контактов.

Задача исследования не позволяет использовать данный вид стабилизаторов, так как в конечном кислом продукте, содержащем бихромат-ион, наблюдается разложение таких кислот, что приводит к потере технологических свойств смеси. В то же время, получение устойчивой смеси золя с кислотой, при высокой до 70 % концентрации по диоксиду кремния, без стабилизатора, практически невозможно, в виду склонности мономерных гидратных форм диоксида к полимеризации с образованием поликремневых кислот посредством водородных связей, как это указано в преамбуле данной работы.

Таблица 5
Результаты изучения устойчивости смеси компонентов без стабилизации. Соотношение компонентов 35 «А»/65 золь $\pm 5\%$. Золь – $\rho = 1,131 \text{ г/см}^3$, компонент «А» плотность $1,55 \text{ г/см}^3$

Соотношение компонентов по массе 35% А / 65% золь,		
1. без стабилизатора	оранжевый	10 суток
Соотношение компонентов по массе 37,5% А / 62,5% золь		
2. без стабилизатора	оранжевый	2 суток
Соотношение компонентов по массе 32,5% А / 67,5% золь		
3. без стабилизатора	оранжевый	15 суток.

Полученный результат отчетливо показывает тенденцию к увеличению агрегативной устойчивости смеси

по мере увеличения содержания диоксида кремния в смеси.

Следовательно, увеличение силикатного модуля при фиксированном содержании компонента А также способствует устойчивости системы системы в случае использования золя с высоким силикатным модулем.

Таблица 6
Результаты, полученные с использованием золя «Хенкель»

Хенкель» состав 32,5% А / 67,5 золь			
1. Без добавки	--	Оранж.	45 суток
Хенкель» состав 40% А / 60% золь			
2. Без добавок	---	оранж	19 суток

Результаты, полученные, с использованием золя фирмы «Хенкель», подтверждают высокую устойчивость системы в случае использования золя с высоким силикатным модулем.

5. Изучение влияния стабилизатора на устойчивость смеси «золь - компонент А» и дешёвый стабилизатор технологической смеси.

Устойчивостью к окислению бихромат ионом в кислой среде обладают амины, неорганические соли щелочных и щелочноземельных металлов, белки и уксусная кислота. В результате проведения большого числа испытаний мы остановились на двух потенциально перспективных стабилизаторах – уксусной кислоте и глицине (α-аминоуксусная кислота), которые не разлагаются бихромат ионом и заметно увеличивают агрегативную устойчивость системы «золь – смесь кислот».

Таблица 7
Экспериментальные результаты по устойчивости смеси компонентов. Золь – $\rho = 1,131 \text{ г/см}^3$, смесь кислот $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$

Стабилизатор	Количество, см ³	Результат	Устойчивость, сут.
Соотношение компонентов по массе 35% А / 65% золь			
1. Чистая смесь	--	Оранж.	7 суток
2. Уксусн. к-та	0,05 - 0,2 мл	Оранж.	7 -12 суток
3. Уксусн. к-та	5 мл	Оранж.	25 суток
Соотношение компонентов по массе 37,5% А / 62,5%			
4. Чистая смесь	-	Оранж.	2 сут.
5. Уксусн. к-та	0,2 мл	Оранж.	9 сут.
Соотношение компонентов по массе 32,5% А / 67,5%			
6. Чистая смесь	--	Оранж.	15 суток
7. Уксусн. к-та	0,5 мл (55%)	Оранж	14 сут.
8. Уксусн. к-та + глицин	0,1 – 0,2 +0,2 мл	Оранж	17 суток

Соотношение компонентов по массе 30% А / 70%			
9. Чистая смесь	--	Оранжев.	15 суток
«Хенкель» соотношение компонентов 32,5% А / 67,5			
10. Чистая смесь	--	Оранжев.	45 суток

Основные результаты:

1. Повышение величины силикатного модуля достигается растворением в ЖС дополнительного количества диоксида кремния, желательного в аморфном состоянии, и способствует увеличению агрегативной устойчивости смеси и снижает стоимость конечного продукта.

2. Присутствие уксусной кислоты в системе «золь-смесь кислот» приводит к возрастанию агрегативной устойчивости золя кремнезема и, как следствие, всей системы «золь – смесь кислот». Стабилизирующий эффект уксусной кислоты можно объяснить образованием молекулярных димеров кислоты по механизму водородной связи, и отсутствием связи молекул кислоты с мономерными и полимерными формами гидратированного кремнезема, что замедляет структурирование системы, т.е. формирование геля.

УТОЧНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ Ti_3SiC_2

Грасс В. Э., Истомин П. В.

Лаборатория керамического материаловедения

Карбидосилицид титана (Ti_3SiC_2) входит в число основных продуктов карботермической переработки титановых руд, в частности, лейкоксена [1]. Обладая уникальным сочетанием свойств керамики и металла, в последние годы наноламинат Ti_3SiC_2 активно используется для разработки перспективных конструкционных материалов различного назначения. В связи с этим всестороннее исследование карбидосилицида титана представляет очевидный интерес для технической минералогии и материаловедения.

Как известно, для получения Ti_3SiC_2 используются методы химического осаждения из газовой фазы (CVD) и методы, основанные на взаимодействии различных компонентов системы Ti-Si-C в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, горячего изостатического прессования, твердофазного синтеза или синтеза с участием жидкой фазы. Следует отметить, что рентгенодифракционные характеристики Ti_3SiC_2 , приводимые в литературных источниках, заметно отличаются. Нами проведен анализ карбидосилицида титана, полученного в лаборатории керамического материаловедения ИХ Коми НЦ УрО РАН и описанного в работе [2].

3. Устойчивость смеси «золь – смесь кислот» определяется соотношением компонентов. Более устойчивы смеси, в которых количество компонента «А» минимально от требуемого, вероятно, это связано с возможностью образования частиц фосфата кремния и комплексов хромовой кислоты с мономерами кремневой кислоты, которые способствуют структурированию системы, этот эффект наблюдается даже в случае стабилизированного золя фирмы «Хенкель».

Литература

1. Коробова Н.Е., Пак С.П., Меркушев О.М. Исследование органоэполей на основе изопропоксида Al_2O_3 // Коллоидный журнал. 1989, Т.51. №4. С.770-773.
2. Шабанова Н.А., Труханова Н.В. Процесс перехода золя в гель и ксерогель в коллоидном кремнеземе // Коллоидный журнал. 1995, Т.56. №8. С.87-91.
3. Nazar L.F., Hlein L.C. Early Stages of alumina sol-gel formation in acid media: an ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation // J.Am.Ceram.Soc. 1988. V.71. N2. P.85-87.
4. Тимошук Е.А. и др. Изучение устойчивости гидроэполей Al_2O_3 // Научные труды ВНИИ хим.reak. и особ.чист.веществ. 1991, №53. С. 16-19.
5. Попович Н.В., Жидкова Н.В., Ходаковская Р.И. Процессы геле- и стеклообразования в системе TiO_2-SiO_2 // Коллоидный журнал. 1993, Т.55. №3. С.59-63.

Методика исследования. Образец Ti_3SiC_2 (порошок с размером зерна < 20 мкм) синтезирован путём вакуумной термообработки при 1380°C смеси состава: $3Ti+1.4SiC+0.6C$. Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при следующих условиях съёмки: излучение $CuK\alpha$; Ni-фильтр; щели: $ds=1^\circ$, $ss=1^\circ$, $rs=0.3^\circ$; шаг 0.02° ; экспозиция 6 с.

Коррекция систематических ошибок определения положений дифракционных максимумов проводилась по внешнему стандарту (Al_2O_3 NIST SRM 676, ICDD PDF 43-1484 [3]). Для уточнения параметров кристаллической структуры использовалась программа Powder Cell v.2.3 [4]. В качестве исходной модели приняты данные FIZ/NIST ICSD 25762 [5].

Результаты исследования.

В таблицах 1, 2 представлены рентгенодифракционные характеристики исследуемого образца Ti_3SiC_2 и параметры его кристаллической структуры, на рис. 1 – экспериментальная и теоретическая дифрактограммы. При расчёте теоретической дифрактограммы учитывалась предрасположенность кристаллитов к преимущественной ориентации по плоскости (0 0 1) [6].

Таблица 1

Рентгенодифракционные характеристики Ti_3SiC_2

№	2θ	$I_{отн}$	$d/n, \text{\AA}$	hkl	№	2θ	$I_{отн}$	$d/n, \text{\AA}$	hkl
1	10.004	26	8.8343	0 0 2	16	63.183	5	1.4704	1 0 10
2	20.109	10	4.4123	0 0 4	17	69.050	1	1.3591	1 1 6
3	30.359	10	2.9418	0 0 6	18	71.215	2	1.3230	2 0 1
4	33.786	2	2.6508	1 0 0	19	73.519	15	1.2871	1 0 12
5	34.148	23	2.6236	1 0 1	20	74.616	7	1.2709	2 0 4
6	35.295	2	2.5409	1 0 2	21	75.274	7	1.2614	0 0 14
7	37.143	5	2.4186	1 0 3	22	75.435	14	1.2591	1 1 8
8	39.603	100	2.2739	1 0 4	23	76.648	3	1.2422	2 0 5
9	40.860	69	2.2068	0 0 8	24	79.119	6	1.2095	1 0 13
10	42.584	44	2.1213	1 0 5	25	83.463	1	1.1572	1 1 10
11	49.837	4	1.8282	1 0 7	26	85.046	1	1.1397	1 0 14
12	51.730	3	1.7657	0 0 10	27	88.490	4	1.1040	0 0 16
13	53.991	6	1.6970	1 0 8	28	88.956	3	1.0994	2 0 9
14	58.450	25	1.5777	1 0 9	29	93.101	1	1.0610	1 1 12
15	60.356	16	1.5324	1 1 0					

Качество дифрактограммы по критерию Смита-Снайдера, SS/FOM [7]: $F_{29}=36$ (0.019, 42) .

Таблица 2

Уточнённые параметры кристаллической структуры Ti_3SiC_2

Пространственная группа	$P6_3/mmc$ (194)
Параметры элементарной ячейки	$a = 3.0639 \text{ \AA}$; $c = 17.6561 \text{ \AA}$; $V = 144.031 \text{ \AA}^3$
Теоретическая плотность	4.515 г/см^3
Температурный фактор (коэффициент Дебая-Валлера)	$3.62 \text{ \AA}^2$
Преимущественная ориентация	Плоскость (0 0 1), $\sigma_1 = 0.737$ (по Марчу-Долласу [8])

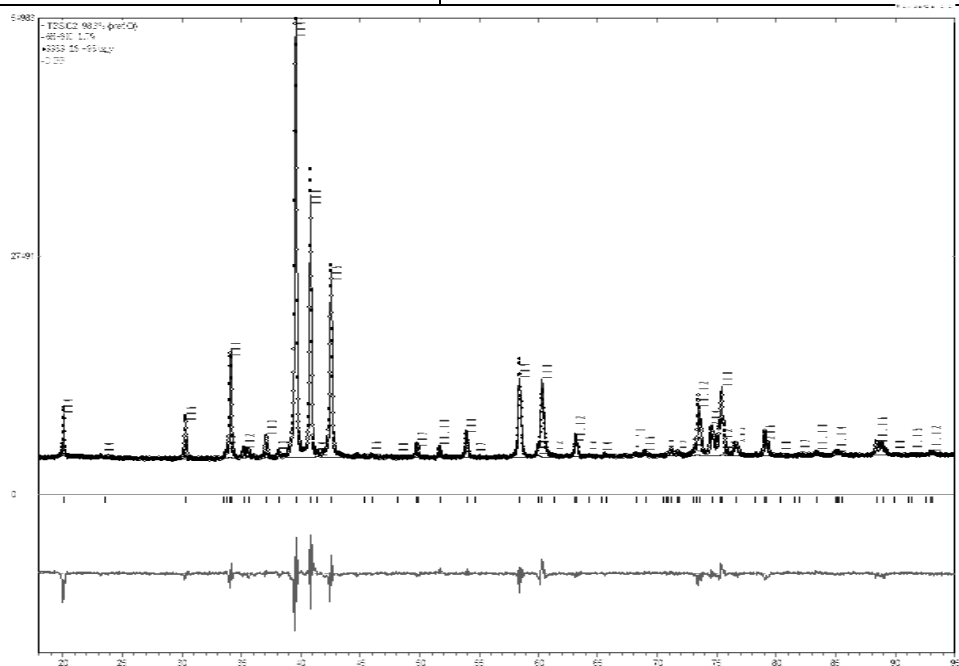


Рис.1. Экспериментальная (°) и теоретическая (—) дифрактограммы образца Ti_3SiC_2 (количество примеси SiC < 2 %). Критерии достоверности модели: $R_p=2.87$, $R_{wp}=4.67$, $R_{exp}=1.40$.

Литература

1. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Грасс В.Э. Выхотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 216 с.
2. Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Получение Ti_3SiC_2 // Неорг. матер., 2006. 42 (3). С. 1-6.
3. Grier D., McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1991.
4. Kraus W., Nolze G. Powder Cell – A Program for Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the X-Ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst., 1996. 29. P. 301.
5. Jeitschko W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 – ein neuer Komplexcarbide-Typ // Monatsh. Chem., 1967. 98. P. 329-337.
6. Tang K., Wang C., Huang Y., Xu X. Analysis on preferred orientation and purity estimation of Ti_3SiC_2 // J. Alloys and Compounds, 2001. 359. P. 136-141.
7. Smith G.S., Snyder R.L. F_N : a criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder pattern indexing // J. Appl. Cryst., 1979. 12. P. 60-65.
8. Dollase W.A. Correction of intensities for preferred orientation of the March model // J. Appl. Cryst., 1986. 19. 267-272.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЭТИЛЕНОКСИДОМ

Удортина Е.В.

Лаборатория химии древесины

Одним из основных направлений развития химии полимеров, в частности химии целлюлозы, является модифицирование природных волокон с целью придания им новых свойств, что существенно расширяет возможности их применения. Такие методы позволяют получить разнообразные производные целлюлозы, в т.ч. и водорастворимые, которые являются основным сырьем химической переработки растительных полимеров для промышленности.

Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) – известный водорастворимый простой эфир целлюлозы, широко используемый

в нефтегазодобывающей промышленности, в текстильной, лакокрасочной, строительной индустрии в качестве загустителя, связующего, стабилизатора суспензий и водоудерживающего агента.

В настоящее время синтез оксиэтилцеллюлозы осуществляют взаимодействием на целлюлозу этиленоксидом (ЭО) при 60-100°C в присутствии раствора гидроксида натрия, играющего роль катализатора [1]. Реакция представлена на схеме 1.

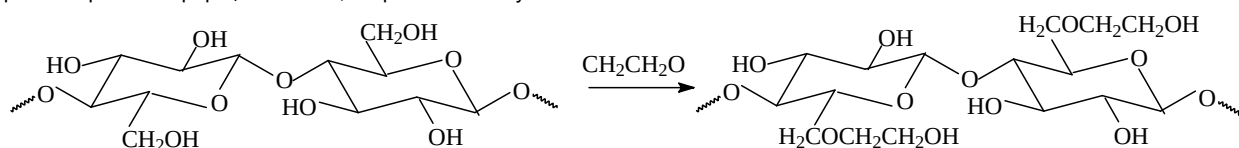


Схема 1. Реакция взаимодействия молекулы целлюлозы с этиленоксидом.

В качестве реакционной среды применяют органические растворители, инертные по отношению к этиленоксиду, например, вторичные или третичные спирты, диоксан, петролейный эфир и др. Иногда этиленоксидом воздействуют на щелочную целлюлозу, так как применение в качестве исходного материала сильно набухшей в щелочах целлюлозы облегчает диффузию реагента внутрь

волокна, что способствует получению равномерно этерифицированного продукта.

Гидроксильные группы заместителей в оксиэтиловой целлюлозе являются первичными и могут легко реагировать с избытком этиленоксида с образованием полиоксиэтиловых цепей (см. схему 2).

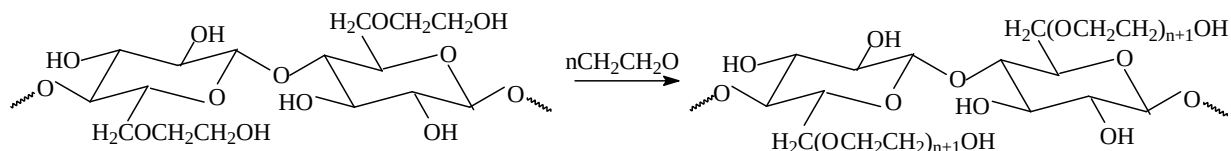


Схема 2. Образование полиоксиэтиловых цепей при взаимодействии молекулы целлюлозы с этиленоксидом.

В результате оксиэтиловые эфиры целлюлозы характеризуются не только степенью замещения гидроксильных групп в элементарном звене макромолекул целлюлозы, но и числом молей этиленоксида, присоединенных к первичному гидроксилу образовавшейся ОЭЦ (мольным замещением – МЗ).

В работе получены образцы ОЭЦ путем воздействия этиленоксида (ЭО) на исходное сырье – волокнистую, порошковую целлюлозу (ПЦ) – в различных условиях. В первой серии опытов диспергированную в среде органического растворителя ПЦ подвергали воздействию ЭО при комнатной температуре в присутствии щелочи. По-

рошковые формы материала в отличие от волокнистых обладают повышенной реакционной способностью, синтез проводят при меньшем расходе реагентов. Во второй серии – предварительно активированную щелочью массу обрабатывали смесью «ЭО – растворитель» при повышенной температуре (50-60°C). Результаты синтеза по первому и второму вариантам представлены в таблицах 1 и 2.

Оксиэтиловые эфиры, обладающие хорошей растворимостью в воде, обычно имеют значения МЗ в пределах 1,5÷3,0. Величина степени замещения (СЗ), определяющая количество гидроксильных групп глюкозного

звена на оксизильные группы, в ОЭЦ меньше $\sim 1,5 \div 2$ раза. Полученные по данному способу препараты (см. табл. 1) в основном имеют значение МЗ меньше 1 (степень замещения – СЗ не превышает 0,5), растворимы в воде до 40%, но полностью растворимы в разбавленных щелочах. Можно предположить, что в макромолекуле целлюлозы имеются полностью незамещенные участки (одна оксизильная группа на несколько остатков ангидроглюкозы). Образец № 3 (табл. 1), полученный в среде ацетона при 30°C, обладает хорошей растворимостью в

воде, значение МЗ составляет 1,22. Эффективность реакции ($\text{Э}_{\text{реак.}}$) во всех случаях не превышает 30%. Предполагается, что оставшая часть оксизильна превращается в этиленгликоль и продукты полимеризации оксизильна. Можно предположить, что при получении низкозамещенной оксизетилцеллюлозы реакция идет по гидроксильным группам, расположенным на доступных местах, т.е. на поверхностях фибриллярных структурных образований.

Таблица 1

Характеристика оксизетилированных образцов порошковой целлюлозы

Вид сырья ПЦ	Расход ЭО, М/1М целл.	Количество $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -групп, %	МЗ	$\text{Э}_{\text{реак.}}$, %	$\text{Р}_{\text{вода}}$, %
1. Небеленая хвойная	3,5	18,60	0,84	24	40
2. Беленая хвойная	3,5	19,18	0,87	29	43
3. Беленая хвойная*	5,0	25,85	1,22	24	80
4. МКЦ (хлопок)	3,5	13,30	0,56	16	24

Примечание. Условия синтеза: температура 20°C, продолжительность 2,5 ч, реакция проводилась в среде *трет*-бутанола; * - в качестве растворителя применялся ацетон, температура 30°C. Содержание оксизильных групп определено по количеству иода, выделившегося при расщеплении групп под воздействием иодистоводородной кислоты; МЗ - мольное замещение; $\text{Э}_{\text{реак.}}$ - эффективность реакции представляет собой отношение количества этиленоксида, вступившего в реакцию, к количеству, введенному в реакцию; $\text{Р}_{\text{вода}}$ - растворимость образца в воде, при концентрации его в растворе 1%.

Низкозамещенные оксизетилвые эфиры целлюлозы можно использовать для дальнейшей модификации, так как они обладают повышенной реакционной способностью вследствие разрыхления структуры введенными оксизильными группами. Щелочные растворы пригодны для приготовления нитей, пленок, изоляционных материалов.

Характеристики целевых продуктов, полученных по второму способу с применением предварительной активации исходного материала 15-20%-ным раствором гидроксида натрия показаны в табл. 2. При такой обработке происходит разрушение значительного числа водородных связей между макромолекулами, что способствует

увеличению растворимости оксизетилцеллюлозы.

Проведение процесса оксизетилирования при повышенной температуре приводит к увеличению значения степени мольного замещения и растворимости в воде синтезированных эфиров. Полученный твердофазным способом без использования растворителя образец на основе беленой целлюлозы (табл. 2, №1) имеет МЗ 1,0, и растворим в воде на 80%. Проведение реакции в растворе этиленоксида и органического растворителя — ацетона (табл.2, № 2) и трет-бутанола (табл.2, № 4) с использованием в качестве сырья беленого волокнистого материала не улучшает эти показатели.

Таблица 2

Характеристика оксизетилированных образцов на основе активированной целлюлозы

Вид сырья	Растворитель — Т, °С	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -групп, %	МЗ	$\text{Э}_{\text{реак.}}$, %	$\text{Р}_{\text{вода}}$, %
1. Беленая хвойная	Без растворителя - 55	21,3	1,0	25	80
2. Беленая хвойная	Ацетон 50	20,7	0,9	23	80
3. ПЦ из беленой хвойной	Ацетон 50	37,8	2,2	55	93
4. Беленая хвойная	Трет-бутанол 60	21,4	1,0	25	60
5. Сульфацилл		38,2	2,3	-	98

Примечание. Условия синтеза: продолжительность 2,5 ч, мольное соотношение целлюлоза:ЭО — 1:4. №5 - коммерческий образец гидроксиетилцеллюлозы Сульфацилл-2Д Марки 25 (г. Владимир).

Мольное замещение около 1,0, растворимость в воде такая же и ниже, эффективность реакции не превышает 25 %. Использование в качестве исходного сырья порошковой формы целлюлозы (табл. 2, № 3) позволяет увеличить значения характеристик оксизетилцеллюлозы:

МЗ в два раза, растворимости в воде до 90 %, эффективности реакции до 55%. Следует отметить, что по содержанию оксизильных групп и МЗ данный продукт близок к коммерческому образцу.

Известно, что в производстве эфиров целлюлозы могут быть использованы целлюлозы различного происхождения и способа получения. В рамках концепции утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности и замены древесной целлюлозы на её альтернативные источники было проведено исследование возможности синтеза данного класса соединений (ОЭЦ) из вторичного целлюлозного сырья и его порошковых форм (ПМ) и сравнение их с аналогичными продуктами из целлюлозного сырья, так называемыми «первичными волокнами». В качестве вторичного целлюлозного сырья использовали картонную массу, предварительно обогащенную обработкой стабилизированным раствором пероксида водорода в щелочной среде, который, как показывают исследования, благотворно влияет на удаление связующих веществ, клеев и наполнителей, присутствующих в данном полуфабрикате, с поверхности волокна и переводу их в раствор.

В табл. 3 представлены характеристики образцов, полученных из макулатурного сырья при различных условиях синтеза. Для сравнения приведены результаты оксиэтиловых эфиров на основе «первичных» волокон – блененой целлюлозы.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что проведение процесса оксиэтилирования макулатурной массы при комнатной температуре жидкофазным способом в среде *трет*-бутанола (табл. 3, № 1-2) приводит к образованию низших оксиэтиловых эфиров, содержащих, по-видимому, одну оксиэтильную группу на несколько остатков глюкозы. Содержание оксиэтильных групп составляет около 9%, степень МЗ в среднем – 0,35. Они малорастворимы в воде, причем хуже растворяются оксиэтильные продукты на основе газетного сырья, содержащего в своей композиции большое количество лигнина.

Повышение температуры до 60°C и предварительная активация исходного материала гидроксидом натрия позволяют получить высокозамещенные оксиэтилированные продукты с МЗ от 2,6 до 3,1, что гораздо больше, чем у оксиэтилированной хвойной целлюлозы, при выполнении синтеза в аналогичных условиях. Продукты растворимы в воде на 70-85 %, вязкость щелочных растворов и степень полимеризации зависят от вида сырья, взятого для синтеза (волокно или порошковая форма).

Таблица 3

Свойства оксиэтилированных продуктов из вторичного целлюлозосодержащего сырья

Вид сырья	Р _{вода} , %	η	СП	CH ₂ CH ₂ O-групп, %	МЗ
Трет-бутиловый спирт, 25°C					
1. ПМ из небеленого картона	42	1,10	100	9,24	0,37
2. ПМ из газетной массы	10	1,08	80	8,39	0,33
Трет-бутиловый спирт, 60°C					
3. ПМ из небеленого картона	85	1,23	190	41,8	2,6
4. Беленый картон	70	1,46	430	37,7	2,2
5. ПМ из беленого картона	82	1,10	110	45,6	3,1
6. Беленая хвойная целлюлоза	60	1,74	584	21,4	1,0

Примечание. Мольные соотношения реагентов Ц:ОЭ в образцах № 1, 2 – 1:3,4; № 4, 5 – 1:2; № 3, 6 – 1:4,0; продолжительность обработки 2 ч. Степень полимеризации (СП) определяли по вязкости 0,2%-ных щелочных растворов (η – относительная вязкость), измеренной на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,82 мм при 20°C. Остальные сокращения — см. табл. 1.

Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции оксиэтилирования (температуры, мольного соотношения реагентов, среды) можно получить различные по своим свойствам продукты. Использование в качестве сырья «вторичных» волокон не ухудшает показатели целевых продуктов, что свидетельствует о возможности применения их в качестве альтернативы целлюлозному волокну для синтеза данного класса соединений.

Идентификацию полученных соединений проводили на основании данных ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведен один из спектров, характерный для оксиэтилированных продуктов [2].

Оксиэтилированные образцы имеют широкую полосу поглощения в области 3000-3700 см⁻¹, которая характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Наблюдаются усиленные интенсивности и раздвоение полосы поглощения при 2900 см⁻¹ (пики при 2950 см⁻¹ и 2890 см⁻¹ соотносятся с

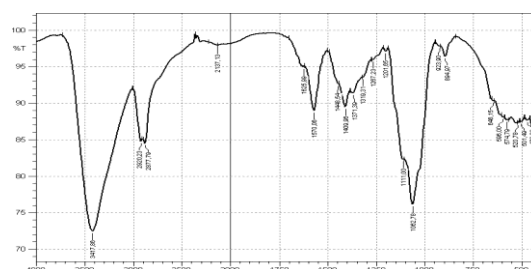


Рис. 3. ИК-спектр ОЭЦ (беленая порошковая целлюлоза, условия синтеза: среда – ацетон, температура 50°C; МЗ 2,2, растворимость в воде 93%). Спектрометр IR Prestige 21 «Zhimadzu», таблетки KBr.

валентными колебаниями CH₂OH- группы ассимметричными и симметричными соответственно). В спектрах появляются более интенсивные полосы при 1630 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям Н-ОН-групп, и полосы в области 1400-1300 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям С-Н в метильной группе. В спектрах

соединений по сравнению со спектром немодифицированного материала в области $1062-1110\text{ см}^{-1}$ произошли изменения контура полосы, характеризующей валентные колебания связей в х группах СОС. Появляются более интенсивные полосы поглощения в области $950-850\text{ см}^{-1}$, отнесенные к CH_2 - маятниковым колебаниям в $\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -группах.

С помощью ИК-спектроскопии проведена оценка

надмолекулярной структуры оксиэтилированных производных из порошковых форм вторичного целлюлозосодержащего волокна [3]. В табл. 4 приведены результаты обработки спектров, которую проводили методом базисных линий, проведенных через минимумы $3800-2700\text{ см}^{-1}$ и $1800-700\text{ см}^{-1}$ и нормировали по внутреннему стандарту — полосе 2900 см^{-1} .

Таблица 4

Характеристика ИК спектров оксиэтилированного порошкового материала из картонной массы

Вид сырья, условия синтеза	M3	$\nu\text{OH}(\text{max}), \text{см}^{-1}$	Индекс симметрии a/b	D1375 /D2900
Исходный небеленый картон	-	3430	0,65	1,33
Небеленый картон, т-бутанол, 20°C	0,4	3432	0,54	1,08
Небеленый картон, т-бутанол, 60°C	1,6	3436	0,52	0,98
Беленый картон, т-бутанол, 60°C	3,1	3464	0,63	0,96

Максимум полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ($\nu\text{OH}(\text{max}), \text{см}^{-1}$) смещается в сторону больших волновых волн, что свидетельствует об увеличении количества гидроксильных, связанных более слабыми водородными связями, т.е. образец с увеличением M3 разрыхляется. Наряду с общим уменьшением прочности водородных связей при оксиэтировании полоса валентных колебаний ОН-групп становится более асимметричной — значения индекса симметрии (a/b) уменьшаются по сравнению с исходным образцом. По отношению оптических плотностей полос поглощения при 1375 и 2900 см^{-1} определяют индекс упорядоченности надмолекулярной структуры целлюлозы (метод О'Конора). У исходного порошкового материала он выше, чем у продуктов, полученных при воздействии на них этиленоксида. С увеличением M3 индекс упорядоченности падает, что свидетельствует о том, что введение гидроксильных групп в целлюлозную макромолекулу разрыхляет ее структуру, с увеличением мольного замещения образцов возрастает аморфизация образцов.

Это подтверждено результатами рентгенофазового анализа. На рис. 4 представлена дифрактограмма оксиэтилированного производного из белой хвойной целлюлозы, являющейся типичной для этого типа соединений.

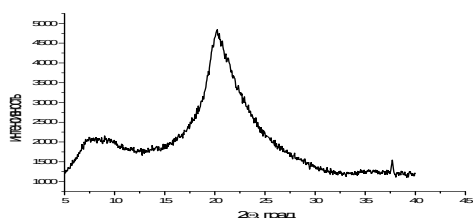


Рис. 4. Дифрактограмма ОЭЦ из белой порошковой целлюлозы (условия синтеза — ацетон, 50°C , M3 2,2).

Рентгендифрактометр «Shimadzu» XRD -6000, начальный угол $5,00$ град., конечный угол $40,00$ град., шаг измерения $0,05$ град.

На всех дифрактограммах присутствуют два основных пика (рефлекса), характерных для ОЭЦ, при угле дифракции $2\theta - 20^\circ$ и $2\theta - 6-7^\circ$.

С увеличением мольного замещения образцов наблюдаются размытие и снижение интенсивности максимума рассеяния рентгеновского излучения при угле дифракции $2\theta - 20-22^\circ$. Индекс кристалличности, рассчитанный по методу Ант-Вуоринена [4], уменьшается по сравнению с исходным немодифицированным материалом и соответствует $0,59$ (для приведенного на рис. 4 образца).

Выводы:

1. Осуществлен подбор условий синтеза оксиэтилзамещенных целлюлозосодержащих материалов, в зависимости от которых получены продукты с заданными свойствами.

2. Синтезированные материалы охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что процесс оксиэтирования способствует разупорядочиванию надмолекулярной структуры целлюлозосодержащих продуктов.

3. Характеристики оксиэтилзамещенных продуктов из вторичного целлюлозосодержащего сырья соответствуют характеристикам аналогичных продуктов из «первичных» целлюлозных волокон, что говорит о возможности использования данного сырья для получения этих соединений.

Литература

1. Андреев Ю.Д и др. Патент № 2142961. 1999
2. A. Danilevicius, J.Dobilienė, C. Wutz, et. al. Phenox-yhydroxypropylhydroxyethylcellulose — new amphiphilic cellulose derivative // Cellulose. V. 14. N. 4.-2007г.- P. 321-329.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные, частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
4. Тураев А.С.и др. // Cellulose Chemistry and Technology. V 26. N. 33 (1992).

АНТИКОАГУЛЯНТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Торлопов М.А., Дрозд Н.Н.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Гематологический Научный Центр РАМН, г. Москва

Нарушения микроциркуляции крови сопровождаются многими заболеваниями и патологическими состояниями. В частности при инфекционных болезнях, шоке, травматических хирургических вмешательствах, терминальных состояниях, акушерской патологии, злокачественных опухолях, деструктивных процессах в органах и тканях, иммунной и иммуннокомплексной патологии, острых аллергических реакциях, после обильных кровотечений, массивных гемотрансфузий, при передозировке лекарственных средств с прокоагулянтной активностью и др.

Одно из основных направлений терапии этого нарушения – улучшение перфузии тканей, в котором особое положение занимают антикоагулянты. Эффект от применения антикоагулянтов связан с улучшением реологических свойств крови и профилактикой повторных тромбозов.

Для антикоагулянтной терапии традиционно используют гепарин, механизм действия которого связан с активацией антитромбина - III (aIII). Обладая высоким отрицательным зарядом, макромолекула этого сульфатированного полисахарида связывается с катионными участками антитромбина-III. В результате изменяется конформация антитромбина-III и он приобретает способность инактивировать сериновые протеиназы. Наряду с достоинствами гепарина, известны недостатки гепаринотера-

пии: отсутствие достоверной прямой связи между величиной дозы и выраженностью эффекта, зависимость эффекта от активности антитромбина III в плазме крови и возможные осложнения гепаринотерапии – аллергические реакции, неконтролируемые кровотечения, остеопороз, приапизм, снижение уровня антитромбина III.

В качестве потенциальных антикоагулянтов были исследованы природные сульфатированные полисахариды, выделенные из водорослей и микробных культур [1], полусинтетические, производные хитозана [2], целлюлозы [3], и других. Целлюлоза, благодаря высокой биосовместимости и доступности и особенно в виде ее структурных модификаций – порошковых целлюлоз, является одним из наиболее перспективных биополимеров для получения соединений класса сульфатированных полисахаридов и антикоагулянтов на их основе.

Нами были получены сульфатированные производные, содержащие дополнительные (карбоксиметильные, амидозильные или фосфатные группы) на основе порошковых целлюлоз и исследована их активность против факторов свертываемости крови IIa и Xa. На основе амидолитических тестов сделаны выводы о некоторых механизмах действия сульфатированных производных целлюлозы.

Экспериментальная часть

Исходным целлюлозным материалом для последующих химических превращений послужила листовая сульфатная целлюлоза (далее ВЦ, производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»). Средняя степень полимеризации (СПср) препарата, определенная по вязкости его раствора в кадоксене [4] составляет 540; $\text{Ikr} = 0.54$. Частичный кислотный гидролиз волокнистой целлюлозы в

водном растворе пероксомоносерной кислоты (1.0 %-ный раствор пероксида водорода в водном растворе 10 %-ной серной кислоты).

Коммерческая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ, коммерческий препарат производства ЗАО Полиэкс ТУ 64-11-124-90; получен из хлопковой целлюлозы). СПср = 230; $\text{Ikr} = 0.88$.

Получение производных целлюлозы

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) получали модифицированным методом [5], заключающемся в О-алкилировании целлюлозы монохлоруксусной кислотой в присутствии NaOH в среде *изо*-пропанол – вода при 60 °C в результате одно- или двукратной обработки. Полученные препараты очищали от примесей экстракцией в аппарате Сокслета и лиофильно высушивали.

Цианоэтилцеллюлозу (ЦЭЦ) получали путем обработки водной суспензии целлюлозы акрилонитрилом в присутствии катализатора (NaOH) при постепенном повышении температуры реакции от 5 °C до 40 °C в течение 3 ч.

Сульфаты целлюлозы (СЦ)

1. Для сульфатирования целлюлозы использовали этерификацию целлюлозы смесью серной кислоты и *n*-пропанола [6].
2. Метод, основанный на обработке суспензии целлюлозы в сухом пиридине, ClSO_3H , и последующем термостатировании реакционной смеси 3 ч при 90 °C (этот метод использовали также с небольшими изменениями). После охлаждения к реакционной смеси добавляли 4 %-ный водный раствор NaOH, полученную Na-соль СЦ осажда-

ли этанолом, очищали методом диализа и лиофильно высушивали.

ИК спектр: 1240 cm^{-1} (полоса средней интенсивности, ассиметричные колебания $\text{S}=\text{O}$); в области 810 cm^{-1} (интенсивная полоса поглощения, валентные колебания $-\text{C}-\text{SO}_3^-$); широкая полоса в области 3400 cm^{-1} (колебания связи $-\text{OH}$);

ЯМР ^{13}C (D_2O , образец с $\text{C}_3\text{S} = 2.95$), δ , м.д. (I, Гц): 102.2, 73.71, 76.1, 79.6, 77.4 и 60.1 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$). 66.4 (C-6S), для высокозамещенных образцов СЦ все гидроксилы при C_6 этерифицированы. Химический сдвиг 81.5 м.д. указывает на сульфатирование по C_2 атому.

Сульфат карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ).

Метод с предварительной активацией. Перед добавлением сульфатирующего агента (ClSO_3H) гетерогенную смесь КМЦ-Na и *N,N*-диметилформамида гомогенизировали добавлением расчетного количества моногидрата *p*-толуолсульфокислоты либо первой порцией ClSO_3H . После перемешивания в течение 30 мин при 60 °C к гомогенной смеси при охлаждении добавляли расчетное количество ClSO_3H и продолжали реакцию в течение часа при комнатной температуре. Затем сульфат КМЦ выде-

ляли прибавлением к реакционной смеси ацетона. Выпавшую в осадок поликислоту отделяли, нейтрализовали 4 %-ным водным раствором NaOH и очищали.

ИК-спектр СКМЦ- Na^+ : 1626 см^{-1} (ν_{COO^-}), 1240 см^{-1} (ν_{SO_2}), 814 см^{-1} (ν_{SO})

ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д. (I, Гц): 61.6 (C_6), 75.3 (C_5), 79.8 (C_4), 76.1 (C_3), 74.7 (C_2), 102.8 (C_1), 179.3 ($-\text{CH}-\text{COOH}$), 71.8 (CH_2 при C_6), 72.8 и 68.1 ($\text{C}-2\text{S}$ и $\text{C}-6\text{S}$).

Сульфаты цианэтилцеллюлозы (СЦЭЦ) и амидоэтилцеллюлозы (САЭЦ) получали следующим способом: цианэтилцеллюлозу со $\text{CZ}_{\text{CN}} = 0.34$ растворяли в ДМФА при $60\text{ }^\circ\text{C}$, к гомогенной смеси при охлаждении добавляли ClSO_3H и продолжали реакцию 1.5 ч при перемешивании и комнатной температуре. Затем сульфат цианэтилцеллюлозы выделяли как это указано в методе (2) получения СЦ. Для получения САЭЦ цианэтильные группы омыляли в водном растворе H_2O_2 при $\text{pH} = 10$ в течение 10 ч, затем САЭЦ осаждали прибавлением этанола, отделяли и очищали.

ИК-спектр САЭЦ- Na^+ 1626 см^{-1} (ν_{CONH} «амид 1»), 1240 см^{-1} (ν_{SO_2}), 814 см^{-1} (ν_{SO}).

ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д. (I, Гц): сигнал для C_6 отсутствует; 74.3 (C_3), 73.5 (C_2), 103.8 – 102.2 (C_1); $\delta 178.5$ ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CONH}_2$); 36.9 и 37.5 (αCH_2 и βCH_2 при CONH_2), 83.8 и 68.6 ($\text{C}-2\text{S}$ и $\text{C}-6\text{S}$). В области 70 – 73 м.д. может также находиться сигнал $\text{C}-3\text{S}$.

Сульфат фосфат целлюлозы (СФЦ) получали методом одностадийной этерификации целлюлозы смесью оксида фосфора (V) и хлорсульфоновой кислоты (в различных мольных соотношениях) в N,N -диметилформамиде с содержанием воды в растворителе 2 моль на 1 моль P_2O_5 при заданной температуре и продолжительности реакции (30 – $70\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 – 3 ч).

ИК спектр СФЦ- Na^+ 814 см^{-1} (ν_{SO}), 1240 см^{-1} (ν_{SO_2}); в области $1250\text{--}1235\text{ см}^{-1}$ также возможно поглощение фосфатных групп ($\nu_{\text{P=O}}$ для групп включенных и не включенных в водородную связь). Полоса в области 1640 см^{-1} может быть соотнесена с валентными колебаниями связи P=O , -ОН, кроме того, в этой области поглощает сорбирующая вода.

ЯМР ^{31}P СФЦ- Na^+ , (D_2O), м.д.: $\delta 2.4$. ЯМР ^{13}C (D_2O): сигналы для C_6 и C_2 отсутствуют; 74.7 (C_3), 103.6 – 101.7 (C_1); 83.4 и 67.8 ($\text{C}-2\text{S}$ и $\text{C}-6\text{S}$). В области 81 – 83 м.д. может также находиться сигнал $\text{C}-3\text{P}$. Сигналы ядер углерода C_1 , C_2 , C_3 дополнительно расщеплены на дуплеты в результате спин-спинового взаимодействия с фосфором ($J_{\text{POC}} = 4.0 - 6.0$ Гц).

Исследование антикоагулянтной активности

Исследовали влияние модифицированных образцов целлюлозы СЦ, СКМЦ, САЭЦ и СФЦ на изменение времени свертывания плазмы крови человека в коагулологических тестах активированного частичного тромбопластинного времени (АЧТВ – влияние на внутренний путь свертывания крови) и РеаКлот НПО «Ренам» (влияние на

активность фактора Ха), а также в амидолитических тестах [7]. Лиофильно высушенную плазму человека приобретали в НПО «Ренам». Для расчета специфических антитромбиновой (анти-фактор IIa, aIIa) и анти-фактор Ха (aХа) активностей использовали калибровочную кривую 5-го Международного стандарта нефракционированного гепарина (NIBSC).

Результаты и их обсуждение

Коагулометрические тесты являются решающими при анализе антикоагулянтной активности, связанной с ингибированием тромбина. На гистограмме (рисунок) представлены данные по анти-IIa активности сульфатов целлюлозы с различной степенью сульфатирования. Минимальное значение анти-IIa активности, рассчитанное в гепариновых единицах, найдено для образца с наименьшей степенью сульфатирования ($\text{CZ}_\text{S} = 0.6$). Для образцов со CZ_S более 1.3 анти-IIa активности колеблется в пределах от 78 до 119 ед/мг, что позволяет считать образцы СЦ с такой степенью замещения потенциальными гепариноидами.

Влияние на антикоагулянтную активность сульфатированных производных целлюлозы таких групп, как карбоксиметильная, амидоэтильная и фосфатная было исследовано на примере образцов СКМЦ, САЭЦ, СФЦ.

В целом введение вышеперечисленных дополнительных групп приводит к снижению антикоагулянтной активности. В таблице сведены данные по анти-IIa активности образцов модифицированной целлюлозы.

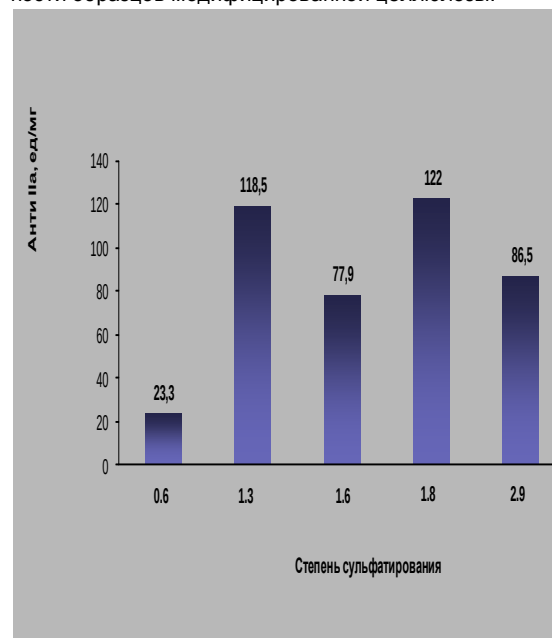


Рис. Анти-IIa активность сульфатов целлюлозы с различной степенью сульфатирования (коагулологические исследования).

Специфические антикоагулянтные активности образцов модифицированной целлюлозы (степень сульфатирования 1.1 – 1.3)

Производное	$\text{CZ}_{\text{COOH}} / \text{N/P}$	Анти-IIa, Ед/мг*	Анти-IIa, Ед/мг**	Анти-Ха, Ед/мг	aХа/aIIa
СЦ	-	118.5 ± 6.9	51.0 ± 8.2	23.3 ± 2.1	0.20
СКМЦ	1.0	4.1 ± 0.7	5.4 ± 0.8	0.43 ± 0.09	0.10
САЭЦ	0.3	22.2 ± 4.1	5.1 ± 0.6	3.4 ± 0.5	0.15
СФЦ	0.8	4.5 ± 1.9	0.66 ± 0.3	19.6 ± 1.6	4.38

* – коагулологические тесты; ** – амидолитические тесты.

По отношению анти-активностей Xa/IIa среди исследованных производных целлюлозы выделяются препараты СФЦ. У используемых в настоящее время в клинической практике прямых антикоагулянтов – низкомолекулярных гепаринов – отношение активностей $aXa / alla$ составляет 1.5 – 3.5 [8]. Для фосфатов СЦ колеблется в пределах от 2 до 11. Для СЦ, СКМЦ, САЭЦ это отношение не превышает 0.5.

Для исследования некоторых механизмов антикоагулянтного действия сульфатированных производных целлюлозы были использованы амидолитические тесты. Для большинства исследованных образцов сульфатированных производных целлюлозы активность в ингибировании фактора IIa по данным коагулологического метода выше полученных с помощью амидолитических тестов в присутствии антитромбина (см. таблицу). Исходя из этого можно предполагать, что для проявления антикоагулянтных свойств, кроме антитромбина, исследованным производным целлюлозы необходим какой-либо другой серпин (кофактор гепарина II , протеин Z -зависимый ингибитор, протеаза нексин I , ингибитор протеина C). При прямом ингибировании активности тромбина без посредства антитромбина эффекта ни с одним из полученных образцов не наблюдали.

Выводы

Синтезированы сульфатированные производные на основе порошковых целлюлоз, содержащие дополнительные (карбоксиметильные, амидоэтильные, фосфатные) группы.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ Ti_3SiC_2 В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ Ti И SiC

Истомин П.В., Надуткин А.В.

Лаборатория керамического материаловедения

Для получения Ti_3SiC_2 могут быть использованы различные методы: твёрдофазный синтез, химическое осаждение из газовой фазы, одноосевое или изостатическое горячее прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В зависимости от выбранного метода, исходных реагентов и условий синтеза конечный продукт может быть получен в виде компактов различной степени спечённости – от рыхлых до беспористых. С точки зрения материалов конструкционного назначения наилучшие результаты на сегодняшний день достигнуты для плотных образцов Ti_3SiC_2 , изготовленных по технологии горячего изостатического прессования. Однако существенным недостатком такого способа является необходимость применения сложного и дорогостоящего оборудования.

Избегать стадии горячего прессования при получении материалов на основе Ti_3SiC_2 возможно за счёт реализации на заключительных этапах формирования керамического тела жидкофазного спекания. В качестве подходящей для этих целей легкоплавкой добавки мы предлагаем использовать дисилицид титана $TiSi_2$. Во-первых, среди силицидов титана он имеет самую низкую температуру плавления ($1540\text{ }^{\circ}\text{C}$), а в паре с кремнием

Полученные полимеры проявляют антикоагулянтную активность от 3 до 120 ед/мг и активность против Xa от 0.2 до 40, зависящие от степени сульфатирования и природы дополнительного заместителя.

Наиболее перспективными антикоагулянтами могут выступать СЦ и СФЦ. Препараты СФЦ интересны также тем, что демонстрируют соотношения активностей $aXa/alla$ более 2.

Литература

1. Yu G., Gunay N. S., et. al. // European J. Med. Chem. № 37. -2002.
2. Huang R, Du Y, Yang J, Fan L. // Carbohydrate res. - 2003. V. 338, № 6, P.483-489.
3. Miyamoto K., Shimizu P., Tokita M. // J. Artif. Organs - 2002.- V.5. P.132-135.
4. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. // ЖПХ, 1966. № 1. С. 176-180.
5. Barba C., Montan D., Rinaudo M. // Cellulose. 2002 V. 9. P. 319-326.
6. Петропавловский Г.А., Крунчак М. М. // ЖПХ, 1967.- Т. 38.-№ 10. С. 2209-2220.
7. Колмен Р.У. Нарушения реакций образования тромбина. М.: "Медицина", 1988. С.175-208.
8. TK Kishimoto, K Viswanathan, T Ganguly, S Elankumaran, et. al. // N. Engl. J. Med. 2008;358; 23; :2457-67.

образует легкоплавкую эвтектику ($1330\text{ }^{\circ}\text{C}$). Во-вторых, согласно фазовой диаграмме $Ti - Si - C$ (рис. 1), $TiSi_2$ и его расплавы с кремнием равновесно сосуществуют с Ti_3SiC_2 , что положительно влияет на термическую устойчивость композиции $Ti_3SiC_2 - TiSi_2$. Кроме того, следует ожидать повышения окислительной устойчивости получаемого материала, за счёт формирования на окисляемой поверхности защитного слоя с большим содержанием SiO_2 .

Важным моментом при получении материалов на основе Ti_3SiC_2 является выбор исходных реагентов, поскольку это может существенно повлиять на микроструктуру и даже фазовый состав продукта. Согласно данным многих исследований [2], в том числе и наших [3], более предпочтительным с точки зрения получения Ti_3SiC_2 является использование не свободного кремния, а химически связанного, например, в виде SiC . В связи с этим, целью данной работы являлось изучение процессов, приводящих к образованию композитов состава $Ti_3SiC_2 - TiSi_2$ при термической обработке систем, содержащих реакционную пару металлический титан – карбид кремния.

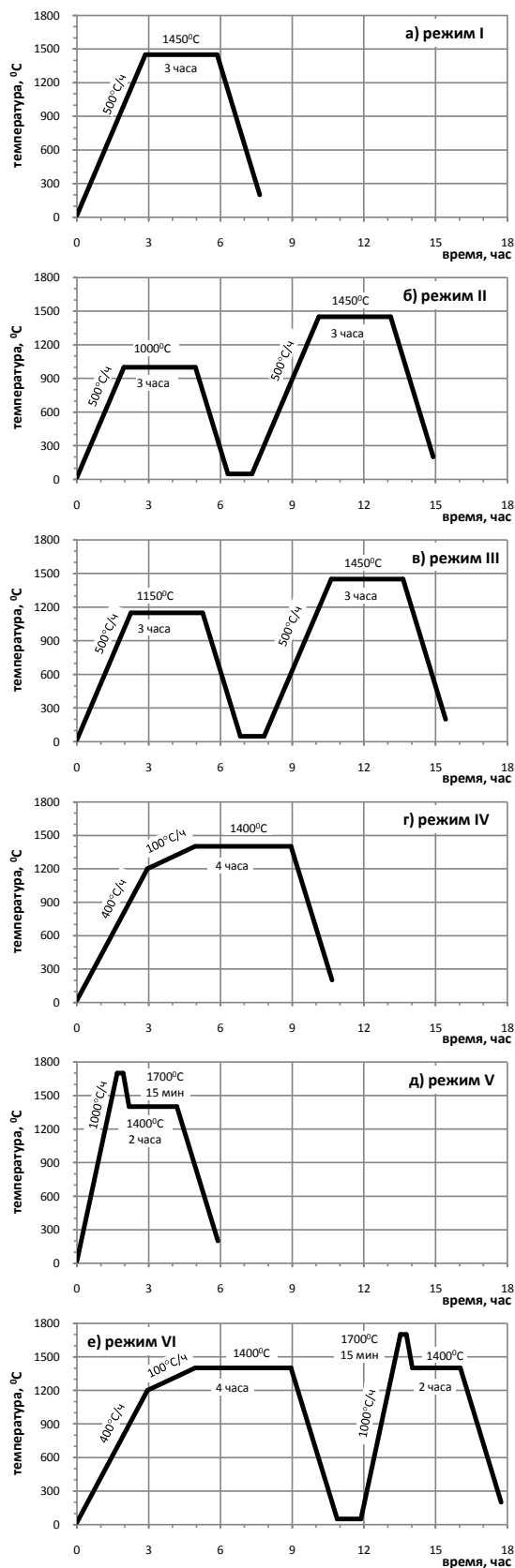


Рис. 2. Режимы термообработки образцов.

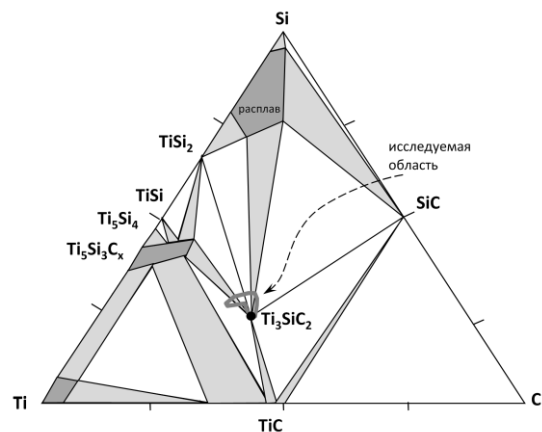


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti – Si – C при 1400 °C по данным Нака и др. [1]. Незакрашенные поля соответствуют трёхфазным областям, светлые поля – двухфазным, темные – однофазным. Контуром в окрестности точки Ti_3SiC_2 ограничена область исходных элементных составов образцов исследованных в данной работе.

Исследование проводилось на компактированных под давлением 100 МПа порошковых смесях следующих составов: $(3+x) \cdot Ti + 2SiC$ ($x = 0 \div 0,5$) и $3 \cdot Ti + (2+y)SiC + (1-y)C$ ($y = 0 \div 1$). Наложение элементного состава исходных смесей на диаграмму фазовых равновесий системы Ti – Si – C представлено на рис. 1 в виде области, ограниченной контуром в окрестности Ti_3SiC_2 . В работе использовались три фракции порошков титана с размером частиц: 2 – 10 мкм (мелкая фракция), 50 – 200 мкм (средняя фракция) и 250 – 1000 мкм (крупная фракция). В качестве углерода применялся активированный уголь марки БАУ-А, измельчённый до среднего размера частиц 20 мкм. Карбид кремния имел кристаллическую модификацию 6H и средний размер зёрен 20 мкм.

Термическая обработка образцов проводилась в электрических камерных вакуумных печах СНВЭ и СШВЭ при остаточном давлении в вакуумной камере 10^{-3} Па. Загрузка печи составляла 50 – 500 г. Использовались следующие режимы термообработки:

Режим I – нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическая выдержка при 1450 °C в течение 3 час., охлаждение со скоростью 700 °C/час (однократный обжиг, рис. 2а);

Режим II – нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическая выдержка при 1000 °C в течение 3 час., охлаждение со скоростью 700 °C/час, повторный нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическая выдержка при 1450 °C в течение 3 час., охлаждение со скоростью 700 °C/час (двукратный обжиг, рис. 2б);

Режим III – нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическая выдержка при 1150 °C в течение 3 час., охлаждение со скоростью 700 °C/час, повторный нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическая выдержка при 1450 °C в течение 3 час., охлаждение со скоростью 700 °C/час (двукратный обжиг, рис. 2в);

Режим IV – нагрев со скоростью 400 °С/час до 1200 °С, далее нагрев со скоростью 100 °С/час, изотермическая выдержка при 1400 °С в течение 4 час., охлаждение со скоростью 700 °С/час (однократный обжиг, рис. 2г);

Режим V – нагрев со скоростью 1000 °С/час, изотермическая выдержка при 1700 °С в течение 15 мин, охлаждение до 1400 °С со скоростью 1200 °С/час, изотермическая выдержка при 1400 °С в течение 2 час., охлаждение со скоростью 700 °С/час (однократный ступенчатый обжиг, рис. 2д);

Режим VI – нагрев со скоростью 400 °С/час до 1200 °С, далее нагрев со скоростью 100 °С/час, изотермическая выдержка при 1400 °С в течение 4 час., охлаждение со скоростью 700 °С/час, повторный нагрев со скоростью 1000 °С/час, изотермическая выдержка при 1700 °С в течение 15 мин, охлаждение до 1400 °С со скоростью 1200 °С/час, изотермическая выдержка при 1400 °С в течение 2 час., охлаждение со скоростью 700 °С/час (двукратный ступенчатый обжиг, рис. 2е).

Ошибка регулирования температуры как на изотермических участках, так и на участках линейного нагрева/охлаждения не превышала 1 °С. Также в ходе термической обработки с периодичностью до 2 измерений в секунду регистрировались температура (по управляющей термопаре) и остаточное давление в вакуумной камере (по термопарной части вакуумметра ВИТ-3).

Для отожженных образцов определяли потери массы и открытую пористость. Рентгенографические измерения образцов выполнялись на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр). Фазовый состав продуктов термообработки оценивали по дифракционным данным с помощью программы Powder Cell 2.3 [4]. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Сопоставление данных по фазовому составу продуктов приводит к одному очень важному заключению: конечный состав образцов существенно зависит от дисперсности титана, вводимого в систему, и температурно-временного режима термообработки. При использовании мелкой и средней фракций образуется преимущественно Ti₃SiC₂ (80 ÷ 100 мас.%). Также в продуктах взаимодействия могут присутствовать в небольших количествах TiSi₂, Ti₅Si₃ и остаточный 6H-SiC, общее содержание которых не превышает 15 ÷ 20 мас.%. Такой набор фаз, стабильно воспроизводимый в многочисленных экспериментах в исследуемой области составов исходных реагентов, будем обозначать как **фазовое состояние А**. Типичная дифракционная картина для состояния А представлена на рис. 3а.

В случае использования крупной фракции титана состояние А достигается только при достаточно быстром нагревании образцов в интервале температур 1000 – 1400 °С (режимы I, II), либо при увеличении температуры термообработки до 1700 °С (режимы V, VI). Здесь важно отметить, что даже кратковременное (15 мин) термическое воздействие порядка 1700 °С обеспечивает переход системы в состояние А.

В противном случае, если при использовании крупной титана температура термообработки не будет превышать 1450 °С, а скорость нагрева в интервале 1000 – 1400 °С окажется недостаточно высокой, тогда фазовый состав продуктов будет представлен преимущественно Ti₅Si₃, TiC и SiC, а содержание Ti₃SiC₂ будет не более 5

мас.%. Такое соотношение фаз в конечном продукте, воспроизводимое в многочисленных экспериментах, мы будем обозначать как **состояние Б**. Типичная порошковая дифрактограмма, характерная для состояния Б, представлена на рис. 3б. Переход системы в состояние Б, наблюдается, в частности, когда образцы, содержащие фракцию крупного титана, подвергаются предварительной изотермической выдержке при 1150 °С (режим III), либо когда скорость нагрева составляет всего 100 °С/час (режим IV).

Особо следует отметить, что никаких промежуточных фазовых состояний, характеризующихся содержанием Ti₃SiC₂ в интервале от 10 до 75 мас. %, мы в наших исследованиях не наблюдали – конечный состав продуктов взаимодействия всегда описывается либо состоянием А, либо состоянием Б.

Исходный состав, дисперсность титана, режимы термической обработки, фазовый состав продуктов, потери массы и открытая пористость исследуемых образцов

Режим термообработки	Исходный состав	Титановая фракция	Загрузка печи, г	Потери массы, %	Открытая пористость, %	Фазовый состав продуктов по данным РФА, мас. %				
						Ti ₃ SiC ₂	SiC	TiSi ₂	TiC	Ti ₅ Si ₃
I	3Ti + 2SiC	к	50	5.1	61	85	5	10	–	–
	3.25Ti + 2SiC	к	50	3.3	60	85	–	15	–	–
	3.5Ti + 2SiC	к	50	4.9	65	80	–	10	–	10
II	3Ti + 2SiC	к	50	3.8	60	85	5	10	–	–
	3.25Ti + 2SiC	к	50	3.7	64	85	–	15	–	–
	3.5Ti + 2SiC	к	50	4.7	63	80	–	10	–	10
III	3Ti + 2SiC	к	50	0.8	н	5	30	–	20	45
	3.25Ti + 2SiC	к	50	0.4	н	5	35	–	15	45
	3.5Ti + 2SiC	к	50	0.6	н	5	40	–	20	35
IV	3Ti + 1.0SiC + 1.0C	м	50	7.7	н	95	–	–	5	–
	3Ti + 1.2SiC + 0.8C	м	50	8.4	н	100	–	–	–	–
	3Ti + 1.3SiC + 0.7C	к	100	1.0	н	–	20	–	35	45
	3Ti + 1.4SiC + 0.6C	м	50	8.8	31	100	–	–	–	–
	3Ti + 1.4SiC + 0.6C	с	350	2.5	34	95	–	5	–	–
	3Ti + 1.4SiC + 0.6C	к	500	1.0	н	–	25	–	35	40
	3Ti + 1.6SiC + 0.4C	м	50	9.9	47	100	–	–	–	–
	3Ti + 1.6SiC + 0.4C	с	50	5.6	н	100	–	–	–	–
	3Ti + 2SiC	м	50	9.9	н	80	10	10	–	–
V	3Ti + 1.4SiC + 0.6C	к	50	4.6	н	100	–	–	–	–
VI	3Ti + 1.3SiC + 0.7C	к	50	4.8	н	100	–	–	–	–
	3Ti + 1.4SiC + 0.6C	к	50	4.1	н	100	–	–	–	–

к – крупная фракция; с – средняя фракция; м – мелкая фракция; н – пористость не измерялась.

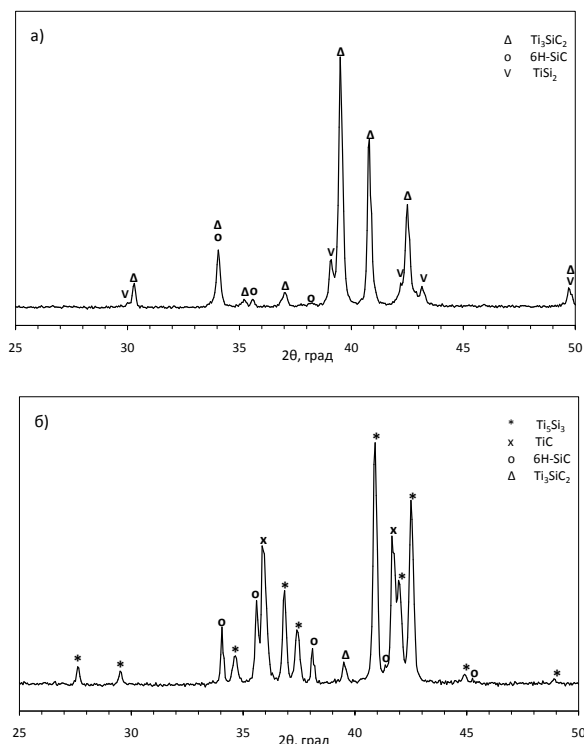


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов исходного состава $3\text{Ti} + 2\text{SiC}$ после термообработки по режиму I (а) и по режиму III (б).

Ещё одно важное различие между образцами обнаруживается при сравнении данных по потере массы в ходе термической обработки. Для случаев, когда состав продуктов соответствует состоянию Б, потери массы невелики и не превышают 1 %. Напротив, для образцов с высоким содержанием Ti_3SiC_2 (состояние А) потери массы значительно выше и в среднем составляют 5 – 8 %.

Основная причина уменьшения массы образцов в ходе термической обработки в условиях высокого вакуума, как было показано нами ранее в работе [3], связана с испарением свободного кремния, образующегося на промежуточных стадиях взаимодействия исходных реагентов. Кремний является наиболее летучим компонентом исследуемой тройной системы $\text{Ti} - \text{Si} - \text{C}$. Согласно термодинамическим данным [5], равновесное давление его паров в интервале температур $1400 \div 1500^\circ\text{C}$ составляет $4 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$ Па. Это приблизительно на 1 ÷ 2 порядка превышает давление, создаваемое вакуумной системой ($P_{\text{ост}} \approx 10^{-3}$ Па), поэтому в условиях эксперимента испарение свободного кремния должно быть значительным.

Именно так и происходит при переходе исходной системы в состояние А. На промежуточных стадиях выделяется много свободного кремния, который в условиях вакуумной откачки испаряется, и этот процесс сопровождается заметным уменьшением массы образцов. В случае же перехода системы в состояние Б количество свободного кремния на промежуточных стадиях, по видимому, невелико. В этом случае процесс испарения выражен гораздо слабее, и, как следствие, потери массы снижаются более чем в четыре-пять раз.

Наблюдаемые закономерности позволяют выявить механизм образования Ti_3SiC_2 при взаимодействии Ti и SiC . Последовательность основных стадий, химических

реакций и условия их протекания представлены в виде схемы на рис. 4.

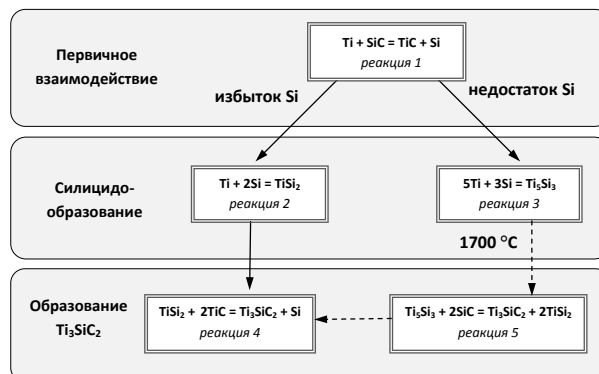


Рис. 4. Схема образования Ti_3SiC_2 при взаимодействии Ti и SiC .

На первой стадии происходит взаимодействие исходных реагентов Ti и SiC , приводящее к образованию карбида титана и свободного кремния (реакция 1). Далее следует стадия силицидообразования, причём выбор пути, по которому пойдёт этот процесс, определяется концентрацией свободного кремния. В условиях избытка кремния будет формироваться преимущественно силицид с низким содержанием титана – TiSi_2 (реакция 2), а в условиях недостатка кремния будет образовываться силицид с высоким содержанием титана – Ti_5Si_3 (реакция 3). Существенным для нас является то, что эти силициды по-разному ведут себя по отношению к одному из основных продуктов первичного взаимодействия – к карбиду титана.

В условиях эксперимента ($T = 1400 \div 1450^\circ\text{C}$) дисилицид титана TiSi_2 , либо его расплав с кремнием, будут активно взаимодействовать с TiC по реакции 4, образуя Ti_3SiC_2 . При этом титан-силицидный расплав должен обогащаться кремнием. Однако, как было указано ранее, в условиях вакуума химический процесс будет сопровождаться испарением кремния, поэтому ожидать значительного содержания кремния в продуктах не следует. В итоге мы получаем фазовое состояние А, при котором в продуктах взаимодействия присутствуют Ti_3SiC_2 и TiSi_2 , возможно также наличие остаточного SiC .

В противоположность описанному выше процессу, Ti_5Si_3 , согласно фазовой диаграмме, находится в равновесии с TiC , поэтому образование Ti_3SiC_2 в этом случае возможно лишь в результате реакции между Ti_5Si_3 и SiC по уравнению 5. Однако скорость такого взаимодействия при температурах ниже 1500°C практически равна нулю. С термодинамической точки зрения это объясняется более высокими значениями ΔG° для реакции 5, по сравнению с реакцией 4. В кинетическом аспекте крайне низкая скорость взаимодействия обусловлена высокими температурами плавления реагентов, составляющими 2130°C и 2830°C для Ti_5Si_3 и SiC , соответственно. В результате ниже 1500°C система "замораживается" в метастабильном состоянии Б, когда конечный состав продуктов представлен в основном TiC , Ti_5Si_3 и SiC , а содержание Ti_3SiC_2 не превышает 5 мас. %.

Инициировать взаимодействие между Ti_5Si_3 и SiC можно за счёт увеличения температуры до 1700°C . Вторым продуктом, образующимся при этом, помимо Ti_3SiC_2 , согласно уравнению 5, является TiSi_2 . Далее TiSi_2 вступает в химическую реакцию с TiC по уравнению 4, что, с

одной стороны, приводит к расходованию карбида титана, а с другой – способствует ещё большему выходу Ti_3SiC_2 . В результате вместо TiC и Ti_5Si_3 в продуктах взаимодействия появляются Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$, и система переходит из фазового состояния Б в состояние А.

Важно отметить, что для такого перехода достаточно даже кратковременного (не более 15 мин) повышения температуры до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (режим VI). По-видимому, это связано с образованием в результате протекания реакций 5 и 4 относительно легкоплавких соединений ($TiSi_2$ и Si), приводящих к появлению в составе промежуточных продуктов жидкой фазы. Это существенно интенсифицирует массоперенос и, как следствие, ускоряет химическое взаимодействие. Возникает динамическая система с положительной обратной связью, когда с увеличением количества жидкой фазы возрастает скорость химических реакций, приводящих к её образованию. Поэтому скорость перехода из фазового состояния Б в состояние А сохраняется на достаточно высоком уровне даже после снижения температуры до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можно сказать, что с появлением жидкой фазы устраняется кинетический фактор, препятствовавший взаимодействию Ti_5Si_3 и SiC .

Обобщая сказанное ранее, можно заключить, что условие избытка или недостатка кремния, выделяющегося на стадии первичного взаимодействия, является основным фактором, определяющим направление фазообразовательных процессов при взаимодействии Ti и SiC . Если избыток кремния будет обеспечен, то фазообразование пойдёт по пути образования Ti_3SiC_2 через $TiSi_2$, и в итоге система перейдёт в состояние А. Если же избытка кремния обеспечить не удастся, то химический процесс "замораживается" на стадии образования Ti_5Si_3 , и система переходит в состояние Б.

Возникновение избытка свободного кремния в системе возможно, когда скорость выделения кремния на стадии первичного взаимодействия по реакции 1 будет значительно превышать скорость его расходования на стадии силицидообразования (реакции 2 и 3). Добиться этого можно за счёт проведения первой стадии в режиме СВС. Реакция 1 является сильно экзотермической, и для реализации СВС необходимо, чтобы теплота реакции не успевала рассеиваться в окружающую среду, а расходовалась бы на саморазогрев образца. Именно такая ситуация наблюдается при использовании мелкодисперсного титана или при относительно быстром подъёме температуры. В этом случае на участке нагревания образца в области $1300 - 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ регистрируется резкий скачок температуры, обусловленный инициированием реакции 1 (рис. 5 и 6а). Продолжительность температурного скачка составляет приблизительно 40 сек. За это время реакция 1 протекает практически полностью, и в результате выделяется большой избыток свободного кремния.

Одновременно со скачком температуры наблюдается также скачок давления. Участок барограммы в окрестности скачка, измеренный по термопарной части вакуумметра ВИТ-3, представлен на рис. 6б. Здесь значению 10 по оси ординат соответствует давление приблизительно 1 Па или ниже; величине 8 единиц соответствует 100 Па; величине 4 – 500 Па; величине 2.5 – 1000 Па. Резкое и кратковременное ухудшение вакуума указывает на выброс газообразного вещества из образца, который может

быть обусловлен только испарением кремния в результате протекания реакции 1 в режиме СВС.

Если взаимодействие между Ti и SiC протекает не в режиме СВС, а становится более растянутым во времени, что характерно для большинства твёрдофазных реакций, то избытка кремния в промежуточных продуктах взаимодействия не обеспечивается. В результате фазообразование развивается по второму сценарию с образованием Ti_5Si_3 и переходом системы в фазовое состояние Б.

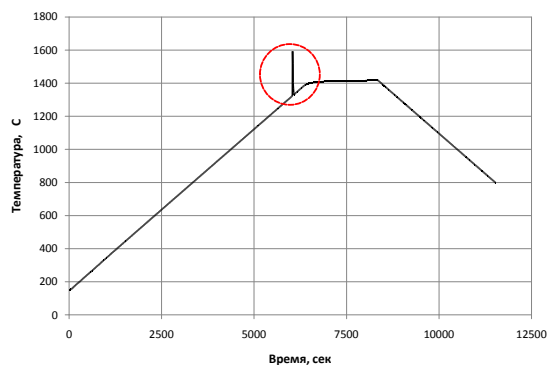
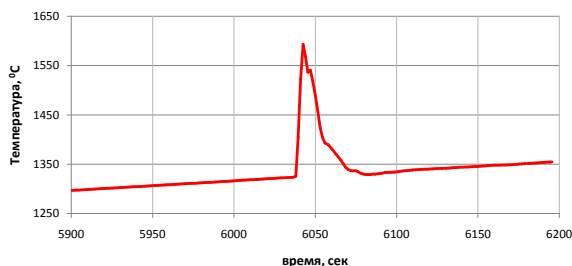


Рис. 5. Термограмма процесса термообработки образца $3Ti + 2SiC$, приготовленного с использованием крупнозернистого титана.

а



б

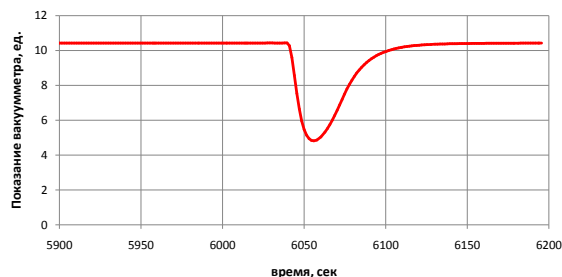


Рис. 6. Скачки температуры (а) и давления (б) на термо- и барограммах процесса термообработки образца $3Ti + 2SiC$, приготовленного с использованием крупнозернистой фракции титана.

Литература

1. Naka M., Feng J.C., Schuster J.C. Phase reaction and diffusion path of the SiC/Ti system.// Metallurgical and Materials Trans. A, 1997, vol.28A, iss.6, pp.1385 – 1391.
2. Riley D.P., Kisi E.H., Wu E., McCallum A. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from $3Ti+SiC+C$ reactants.// J. Mater. Sci. Letters, 2003, iss.22, pp.1101-1104.

- Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Получение Ti_3SiC_2 .// Неорганические материалы, 2006. Т. 42. № 3. С. 292 – 297.
- Kraus W., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns.// J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301.
- Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. Т. II. Кн. 2. М.: Наука, 1979. С. 229.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В АЛКИЛИРОВАНИИ ПАРА-КРЕЗОЛА КАМФЕНОМ

Федорова И.В.

Лаборатория лесохимии

Ранее было установлено, что диалкилированный фенол обладает рядом практически полезных свойств. Выявлен широкий спектр фармакологической активности, включающий антиоксидантную, гемореологическую, антитромбоцитарную, антитромбогенную активности и увеличение мозгового кровотока [1].

В связи с различным применением фенолов представляется важным и интересным разрабатывать подходы к синтезу замещенных фенолов с использованием эффективных катализаторов.

Известно, что соединения алюминия широко применяются в качестве катализаторов ряда синтезов: структурной изомеризации, крекинга, дегидрирования углеводородов, перемещения двойных связей $C=C$, алкилирования ароматических соединений и др.

Селективность реакции алкилирования на кислотных катализаторах связана с соответствующим подбором условий процесса и селективного катализатора. Алюмоорганические гомогенные катализаторы обладают высокой селективностью и приводят к значительным выходам орто-алкилированных продуктов в данной реакции [2,3].

В предыдущих работах лаборатории лесохимии Коми НЦ УрО РАН была изучена реакция алкилирования *п*-крезола камфеном в присутствии крезолата алюминия. Установлено, что реакция проходит с высокой конверсией (95 %) и стереоселективно с образованием до 74% 2,6-диизоборнил-4-метилфенола. Продукты алкилирования выделены и установлены их структуры.

Но для органоалюминиевых катализаторов есть недостатки: гомогенность (это дополнительная стадия процесса и дополнительные реагенты при обработке реакционной смеси) и невозможность регенерировать катализатор.

Поэтому перед нами стояла задача разработать технологический способ синтеза 2,6-диизоборнил-4-метилфенола. Были изучены различные катализаторы: изопропилат алюминия, хлорид алюминия, монтмориллонит KSF, цеолиты, минеральная кислота. Определены некоторые закономерности алкилирования при использовании гомогенных и гетерогенных катализаторов, выделены и охарактеризованы продукты реакции (схема, таблица).

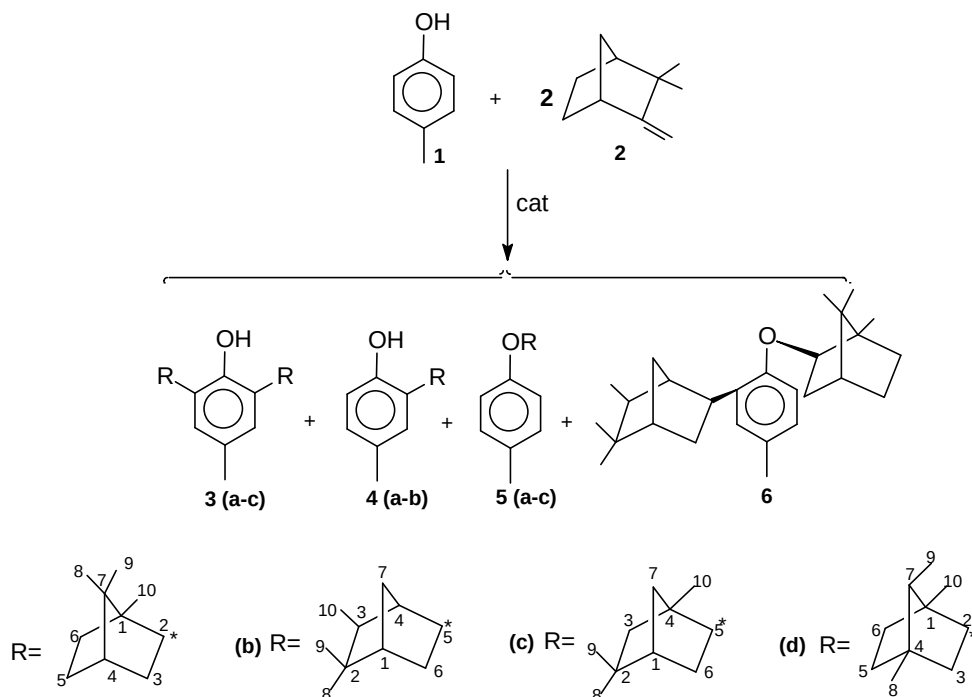


Схема. Алкилирование *пара*-крезола камфеном.

Условия и продукты алкилирования *p*-крезола камфеном с использованием различных катализаторов

Условия реакции	Конверсия <i>п</i> -крезола, %	Продукты, %											
		3(a)	3(b)	3(c)	3(d)	4(a)	4(b)	4(c)	4(d)	5(a)	5(b)	5(c)	6
(i-PrO) ₃ Al													
180 °С, 7ч	82	52	9,6	7,4	-	26	5	-	-	-	-	-	-
AlCl ₃													
150 °С, 15 ч	99	29	26	18	11	12	4	-	-	-	-	-	-
KSF													
40 °С, 7 ч	99	-	-	-	-	35	-	-	-	23	30	11	-
70 °С, 3 ч	98	4.5	9.5	6	-	-	1.6	-	-	4	1	-	47
100 °С, 1.5 ч	95	8.2	25	-	-	5.5	44	-	-	-	-	-	-
Цеолиты													
20 °С, 24 ч	96	-	-	-	-	6	5	3	-	71	3	1	-
40 °С, 8 ч	92	1.3	-	-	-	3	0.6	-	-	63	-	-	-
100 °С, 6 ч	95	4	12	-	10	5	14	-	14	6	0.7	-	-
H ₂ SO ₄													
100 °С, 1 ч	70	-	7	12	-	2.3	4	-	-	58	11	-	-
140 °С, 3.5 ч	100	9	35	7	13	16	1	-	1	2	-	-	-
160 °С, 1 ч	90	4	38	11	-	11	8	0.4	-	21	3	-	-
Фибан К-1													
100 °С, 4 ч	92	-	8	8	-	13	18	-	12	-	-	-	36

Было показано, что изопропилат алюминия является селективным катализатором для алкилирования *p*-крезола **1** камфеном **2**. В продуктах конденсации содержится до 70% диалкилированных фенолов **3** (схема). Основным продуктом алкилирования является 2,6-диизоборнил-4-метилфенол **3(a)**, который был выделен с 52%-ным выходом (таблица). Выход моноалкилированного *орто*-изоборнилфенола **4(a)** составляет 26%.

Изоборнильное строение терпеновых заместителей в соединении **3(a)** было подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Так в ПМР спектре **3(a)** в области 3.00 м.д. наблюдается характерный триплет, соответствующий протону при атоме углерода C². По соотношению интегральных интенсивностей протонов ароматического ядра и терпенового фрагмента установили, что соединение **3(a)** представляет собой дизамещенный *p*-крезол.

В спектре ЯМР ¹³C фенола **3(a)** присутствуют сигналы углеродов C⁸, C⁹ и C¹⁰ метильных групп при 21.45, 20.25 и 12.50 м.д., характерные для изоборнильного строения терпенового фрагмента. При 122.94 м.д. наблюдается сигнал ароматического атома углерода, связанного с терпеновым заместителем. Изоборнильное строение алкильного заместителя подтверждается идентичностью сигналов терпеновых атомов углерода полученного соединения и терпенофенолов, полученных ранее [4,5].

Для метильных групп диалкилированного *p*-крезола **3(b)** с изокамфильным строением терпенового фрагмен-

та характерно слабopольное смещение сигналов в области 16.78, 24.43 и 27.76 м.д.

Спектральными данными было подтверждено, что соединение **4(a)** представляет собой моноалкилированный *p*-крезол с изоборнильным строением терпенового заместителя. В ПМР спектре соединения **4(b)** триплет в области 2.87 м.д. соответствует протонам при C⁵ изокамфильного заместителя, сигнал протона гидроксильной группы присутствует при 4.57 м.д. В спектре ЯМР ¹³C фенола **4(b)** присутствует сигнал одного четвертичного атома углерода C² при 39.62 м.д., а сигнал атома углерода C⁵, связанного с ароматическим ядром, в области 48.87 м.д. Для метильных групп моноалкилированного *p*-крезола **4(b)** характерно слабopольное смещение сигналов в области 16.25, 24.74 и 27.63 м.д.

При алкилировании *p*-крезола камфеном в присутствии AlCl₃ образуется смесь диалкилированного фенола с различным строением алкильного заместителя примерно в равных количествах (**3a-d**).

Было изучено алкилирование *p*-крезола (**1**) камфеном (**2**) в присутствии монтмориллонита KSF. Из представленных в таблице экспериментальных данных видно, что алкилирование *p*-крезола камфеном в присутствии KSF проходит с хорошей конверсией (95 – 99%).

При 40 °C происходит образование эфиров **5(a-c)** (до 64%) с различным строением терпенового заместителя и образуется моноизоборнилфенол с выходом до 35% при полном отсутствии диалкилированных фенолов.

В ПМР спектре соединения **5(a)** присутствует мультиплет при 4.00 м.д., характерный для протона Н² терпенового фрагмента с изоборнильным строением. В спектре ЯМР ¹³С моноэфира **5(a)** наблюдается сигнал терпенового атома углерода, связанного с атомом кислорода при 84.42 м.д. Изоборнильное строение алкильного заместителя подтверждается идентичностью сигналов терпеновых атомов углерода полученного соединения и терпенофенолов, полученных ранее. Для эфиров **5(b)** и **5(c)** характерно слабopольное смещение сигналов метильных групп при С^{8,9,10} 27.31, 24.51. 16.41 и 30.90, 26.71, 17.05 м.д. соответственно.

При 70 °С в качестве основного продукта образуется соединение **(6)** ранее не описанное, структура которого доказана спектральными данными.

При повышении температуры реакционной смеси до 100 °С происходит образование в качестве основного продукта моноалкилированного *л*-крезола с изокамфильным заместителем **4(b)** и увеличение выхода дизамещенных продуктов до 33%.

Можно отметить, что при повышении температуры реакции происходит образование продуктов полимеризации до 15%.

Проведено алкилирование *л*-крезола (1) камфеном (2) в присутствии цеолитов. Цеолиты – семейство кристаллических алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов.

При 20 °С в качестве основного продукта с выходом до 71% образуется моноэфир **5a**, при полном отсутствии дизамещенных продуктов алкилирования. Структура эфира **5a** подтверждена данными ЯМР спектроскопии.

При 40 °С реакция проходит селективно с преобладанием в качестве основного продукта **5(a)** до 63%. При 100 °С происходит образование диалкилированных продуктов с различными терпеновыми заместителями до 26%. Отличием данной реакции является образование диалкилированных фенолов с 1,4,7-*анти*-триметилбицикло[2.2.1]гептильным строением заместителя **3(d)**.

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что при повышении температуры реакции до 100 °С происходит образование продуктов полимеризации (21 %) и окисления (14 %).

Алкилирование *л*-крезола камфеном в присутствии H₂SO₄ (10% от исходного *л*-крезола) проходит с хорошей конверсией (70–100 %). При 100 °С в качестве основного

продукта образуется фенилизорборниловый эфир с выходом до 58 %. Выход диалкилированных фенолов составляет 19 %.

При повышении температуры проведения реакции до 140–160 °С происходит увеличение выхода диалкилированных фенолов до 64 %. Отличием данной реакции при 140 °С является образование диалкилированных фенолов с 1,4,7-*анти*-триметилбицикло[2.2.1]гептильным строением заместителя.

Алкилирование *л*-крезола **1** камфеном **2** в присутствии фибана К-1 (сульфокислотный катионит предоставленный сотрудниками Института физико-органической химии НАН Беларуси) проводили при 100 °С. Реакция проходит с полной конверсией исходного *л*-крезола. В качестве основного продукта образуется соединение **6**, выход диалкилированных фенолов с изокамфильным **3(b)** и с изофенхильным **3(c)** строением терпенового заместителя составляет 16%.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что наиболее селективным катализатором алкилирования *л*-крезола камфеном является изопропилат алюминия. Исследовав эти катализаторы, мы можем предлагать селективные способы образования эфиров, моноалкилированных фенолов или диалкилированных продуктов с различным структурным типом терпенового фрагмента.

Литература

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. Антитромбогенная и антитромбоцитарная активность производного *орто*-изоборнилфенола // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2008. Т. 145. № 3. С. 296–299.
2. Хейфиц Л.А., Аульченко. И.С. Терпенофенолы и их применение в синтезе душистых веществ // Химия и технология душистых веществ и масел. М., 1968. Труды Вып. 8. С. 142–190.
3. Кучин А.В., Чукичева И.Ю. Природные и синтетические терпенофенолы // Российский химический журнал, 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 21–38.
4. Kurimoto Isao, Azumai Takayuki, Toda Shoji, Minamii Masayoshi. Optically active phenol derivative and its production // Patent JP 04-124158.
5. Process for the alkylation of phenol and its derivatives // Patent GB 1068340. 1967.

ПРОСТОЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТИОННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Белых Д.В., Тарабукина И.С., Груздев И.В.

Известно, что катионные порфирины являются эффективными фотосенсибилизаторами (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний, причем их эффективность во многом обусловлена способностью накапливаться в определенных органеллах клетки. Известно также, что некоторые поликатионные порфирины оказывают фотонезависимое цитотоксическое действие по отношению к клеткам злокачественных новообразований. Кроме того, внедрение катионных групп обуславливает повышение гидрофильности молекулы и может придать хлорину растворимость в воде. Использование для синтеза противоопухолевых агентов природных порфириновых соединений, таких как метилфеофорбид **a I** (схема 1), выгодно отличается от исполь-

зования синтетических аналогов тем, что, как правило, токсичность получаемых веществ в случае природных порфиринов значительно ниже. Таким образом, синтез катионных хлоринов на основе метилфеофорбида **a (I)** представляет большой интерес. В частности, получаемый из метилфеофорбида **a (I)** хлорин **e₆** и его ближайшие аналоги (такие, как **(III-XI)**, схема 1) представляют собой хорошую основу для синтеза противоопухолевых ФС, так как известно, что такие соединения имеют хорошую тропность к злокачественным новообразованиям и способностью генерировать при облучении синглетный кислород в сочетании с низкой темновой токсичностью.

Для формирования на периферии хлоринового макроцикла катионных групп удобно использовать алкили-

рование соответствующих третичных amino-групп. При этом наиболее предпочтительным вариантом является присоединение таких катионных фрагментов к хлоринному макроциклу углерод-углеродной связью. Для достижения этой цели широко применяются различные варианты диметиламинотетирования порфириновых

соединений (как прямого, с использованием «реагента Эшенмозера», так и опосредованного, с использованием реакций продуктов взаимодействия порфиринов с комплексом Вильсмейера) в сочетании с алкилированием получившихся диметиламинопорфиринов йодметаном.

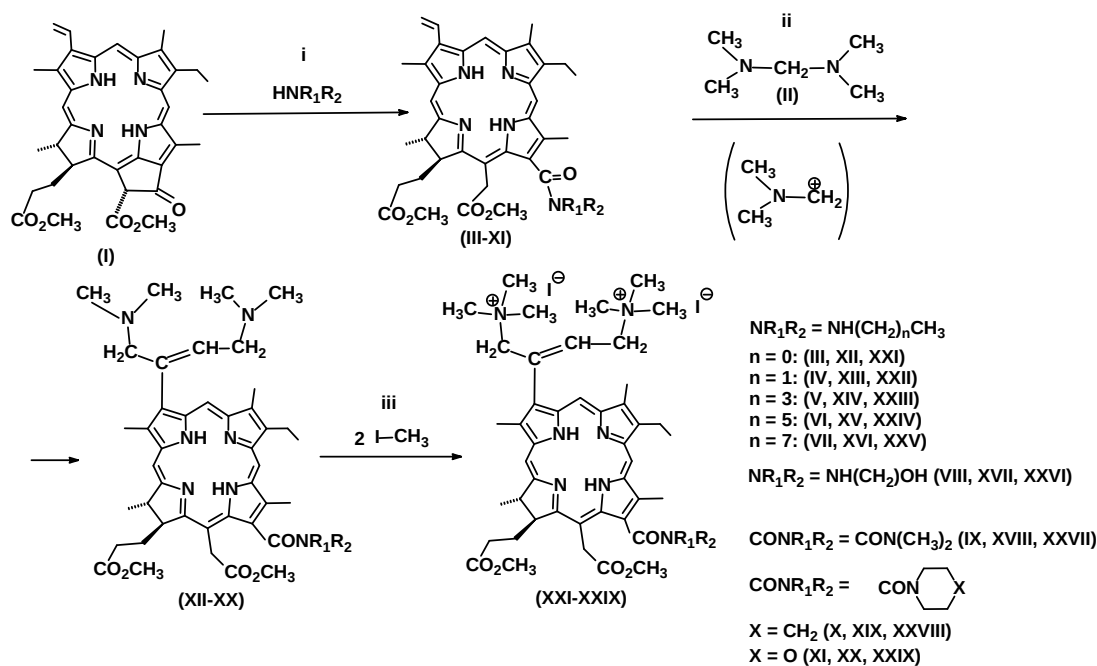


Схема 1.

i: хлороформ или ТГФ, комн. темп., 1-3 ч; ii ТГФ-АсОН, кипячение 20 мин; iii ТГФ, комн. темп.

Известно, что для реакции аминотетирования может быть использован бис-(N,N-диметиламино)метан (II). Этот бис-амин может быть использован для генерирования диметиламинотетильного катиона $((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+)$ как при действии CH_3I или ацилхлорида (получение «реагента Эшенмозера» и его аналогов), так и при действии слабой кислоты.

В настоящей работе с целью синтеза катионных хлоринов было исследовано взаимодействие полученных из метилфеофорбида а (I) 13-амидов хлорина е₆ (III-XI) с бисN,N(диметиламино)метаном (II), кватернизация полученных диметиламинотетильных производных йодметаном и исследование растворимости полученных катионных производных в воде.

Аминотетирование 13-амидов хлорина е₆ (III-XI) действием бис-(N,N-диметиламино)метана (II) удалось осуществить при кипячении в смеси ТГФ с уксусной кислотой (добавление кислоты необходимо для генерирования катиона $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$). Как и в случае взаимодействия производных хлорофилла а с «реагентом Эшенмозера», в котором также в качестве промежуточной частицы участвует диметиламинотетильный катион, реакция 13-амидов хлорина е₆ с бис-(N,N-диметил-амино)метаном (II) приводит к аминотетированию винильной группы. Однако, в отличие от взаимодействия с «реагентом

Эшенмозера», происходит внедрение двух диметиламинотетильных заместителей. Строение продуктов аминотетирования подтверждено данными ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Наличие диметиламинотетильных фрагментов проявляется в спектрах ИК (полосы валентных колебаний связей C-N фрагмента $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) и ЯМР ^1H (синглеты, соответствующие протонам метильных групп (рис. 1) и мультиплеты, соответствующие протонам метиленовых групп N,N-диметиламинотетильных заместителей). Отсутствие в спектрах ЯМР ^1H продуктов аминотетирования сигналов двух из трех протонов винильной группы свидетельствует о двукратном замещении в винильной группе. Винальное расположение заместителей следует из значения КССВ (7.2-7.6 Гц) триплетов, соответствующих оставшимся протонам винильной группы (рис. 2). Такое значение КССВ, обусловленное взаимодействием винильного и CH_2NCH_3 протонов, возможно только для 1,2-замещенной винильной группы. Исследование продуктов аминотетирования методом спектроскопии ЯМР ^1H показывает, что в результате реакции образуется смесь цис- и трансизомеров в соотношении 1:1, что также возможно только при винальном расположении N,N-диметиламинотетильных заместителей.

Использование реагента Эшенмозера

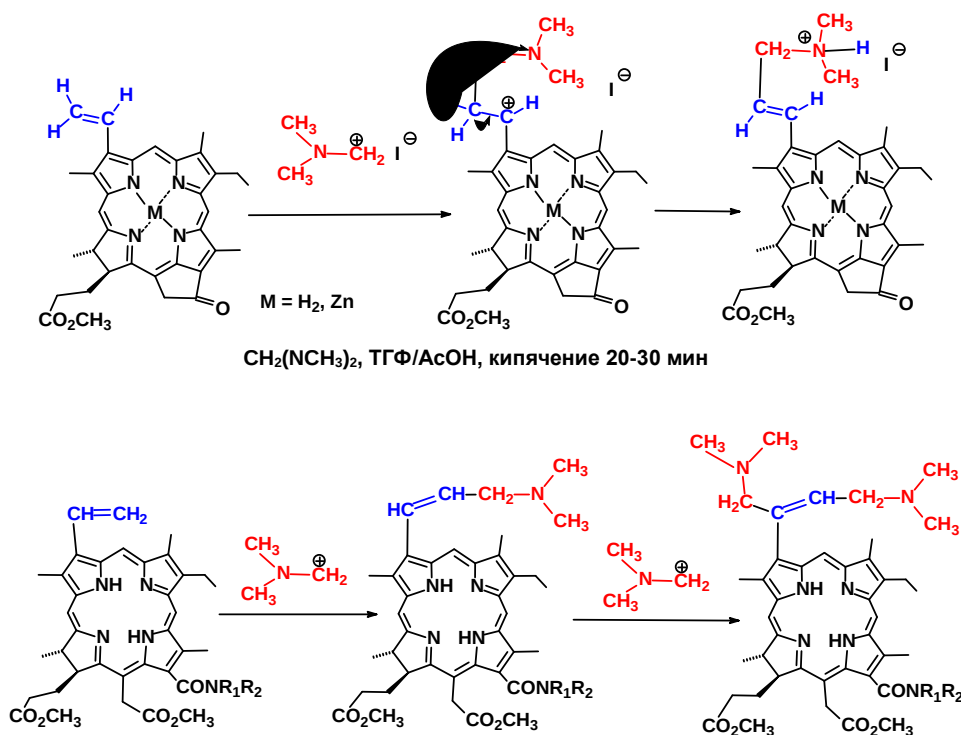


Схема 2.

Различие результатов аминометилирования действием *бис*-(*N,N*-диметиламино)метана и «реагентом Эшенмозера» можно объяснить следующим образом. И в том и в другом случаях аминометилирование представляет собой электрофильное замещение в винильной группе. Однако в случае реагента Эшенмозера в результате реакции формируется катионная группа, которая препятствует повторной атаке со стороны электрофила (Схема 2). При использовании *бис*-(*N,N*-диметиламино)метана после замещения одного из протонов формируется электронейтральный заместитель и второй диметиламинометильный катион может вступать в реакцию.

Таким образом, действием *бис*-(*N,N*-диметиламино)метана на 13-амиды хлорина e_6 могут быть получены хлорины с двумя диметиламинометильными заместителями в винильной группе. Внедренные заместители были использованы для формирования катионных групп действием йодистого метила. В результате получены дикатионные хлорины, имеющие различный размер гидрофобной части молекулы. Синтезированные соединения по строению молекулы сходны с молекулами поверхностно-активных веществ. Как известно, такое строение молекулы фотосенсибилизатора способствует повышению его мембрано-тропности и, поэтому может способствовать повышению его эффективности в качестве противоопухолевого препарата.

В настоящей работе изучена растворимость полученных хлоринов в воде. Оказалось, что имеющее относительно небольшой гидрофобный фрагмент соединение (XXI) растворимо в воде, причем образует истинные растворы. Исследование раствора полученного дикатионного хлорина в дейтерированной воде методом ЯМР ^1H позволяет выявить сигналы всех протонов хлориново-

го макроцикла, не участвующих в обменных реакциях (рис. 3). В случае образования коллоидных растворов сигналы протонов макроцикла наблюдать не удастся. Внедрение этильной и больших по размерам групп приводит к потере растворимости в воде. Растворимость в воде придает также наличие в амидном фрагменте гидрофильной группы. Так, гидроксипроизводное (XXVI), так же как и соединение (XXI), образует истинный раствор в воде.

Таким образом, действие *бис*-(*N,N*-диметиламино)метана (II) в условиях, обеспечивающих эффективное генерирование диметиламинометильного катиона, позволяет внедрять два *N,N*-диметиламинометильных заместителя в винильную группу молекул 13-амидов хлорина e_6 . Найденная нами реакция может быть использована при синтезе дикатионных фотосенсибилизаторов. Для получения катионных производных хлорина e_6 требуется только три стадии (считая от метилфеофорбида *a* (I)). Используемые для внедрения катионных групп реакции проходят, как правило, с выходами целевых продуктов 80% и выше, не требуют сложных процедур при проведении и хорошо масштабируются. Поскольку близкие аналоги полученных катионных хлоринов малотоксичны, можно ожидать столь же низкой токсичности и от полученных дикатионных хлоринов. Предложенные нами реакции позволяют синтезировать неизвестные ранее дикатионные хлорины. Исследование биологической активности полученных соединений может дать новые противоопухолевые и антимикробные препараты и другие биологически активные вещества, а также способствовать выявлению новых зависимостей биологической активности от структуры.

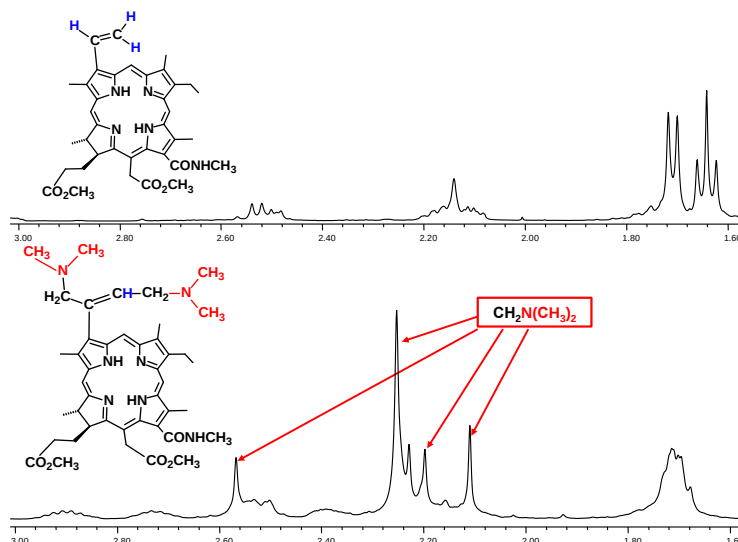


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР соединений (III) и (XII) (300 МГц, CDCl_3 , область сигналов N-метильных групп).

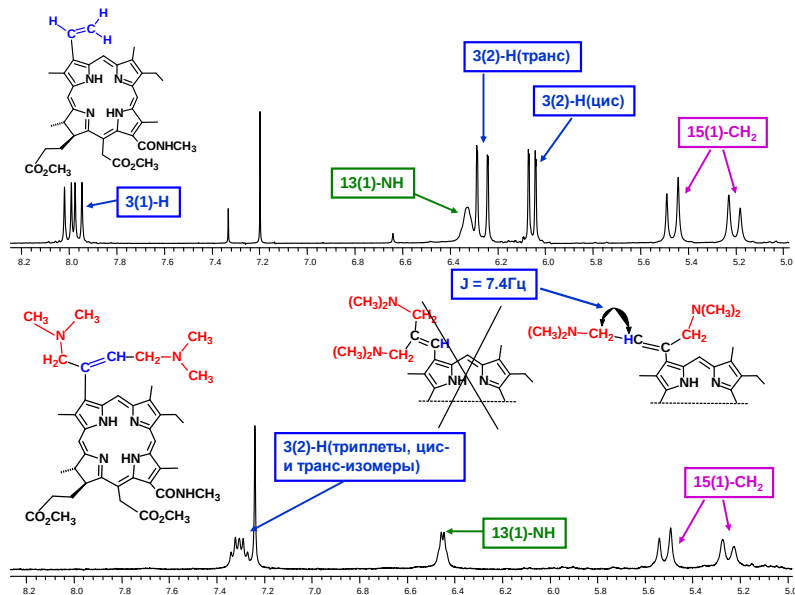


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР соединений (III) и (XII) (300 МГц, CDCl_3 , область 5.0-8.3 м.д.).

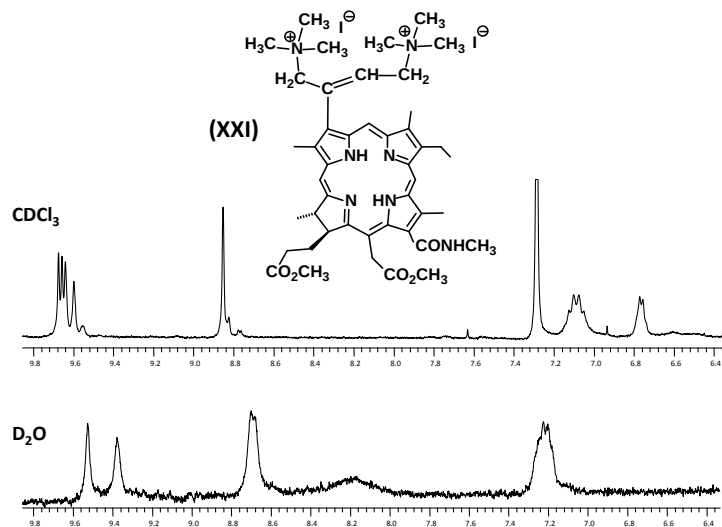


Рис.3. Спектр ^1H ЯМР (XXI) в дейтерохлороформе и в дейтерированной воде (300 МГц, область сигналов мезо-протонов).

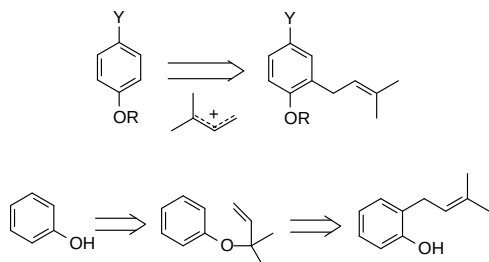
ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ТЕРПЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Чукичева И.Ю., Королева А.А., Федорова И.В.

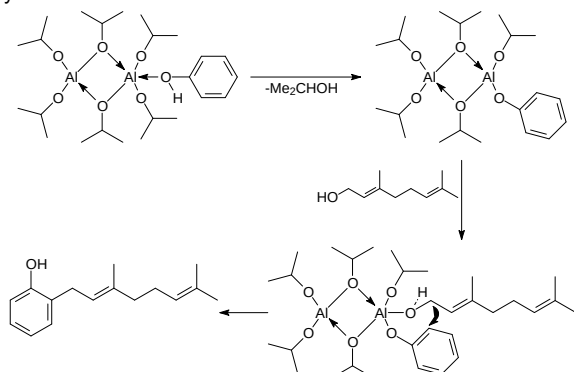
В работе представлены результаты по разработке способа алкилирования фенола бициклическими и алифатическими терпеновыми спиртами с использованием каталитических и реагентных количеств органоалюминиевых соединений. Определены некоторые закономерности алкилирования фенола терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых соединений.

Выбор данного подхода обусловлен несколькими факторами. Терпеновые алифатические спирты являются составной частью компонентов растительных тканей и могут быть выделены из них в значительных количествах. Кроме того, используемые нами спирты обладают физиологической активностью, что представляет интерес в плане возможной активности конечных продуктов синтеза [1].

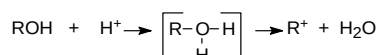
Алкилирование фенолов обычно проводят олефинами, галогеналкилами, спиртами по реакции Фриделя-Крафтса: при этом определяющей стадией является образование карбкатиона, который в дальнейшем участвует в прямом замещении ароматического ядра (С-алкилирование). Кроме того, возможно алкилирование через образование алкилфениловых эфиров (О-алкилирование) с последующей перегруппировкой Кляйзена в алкилфенолы [2-8].



При использовании в качестве катализатора (*i*-PrO)₃Al сначала происходит образование смешанного алкоксида Al. Поскольку фенол является более сильной кислотой, чем спирт, то он замещает изопропокси группу у алюминия.



Алкилирование фенолов спиртами также проходит через образование карбкатионов.

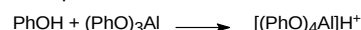


В качестве катализаторов используют кислоты Льюиса, сильные кислоты, цеолиты, переходные металлы и их комплексы. Реакции проводят в газовой и жидкой фа-

зах, используют температурный режим от 80 до 400 °С, под давлением [9-12].

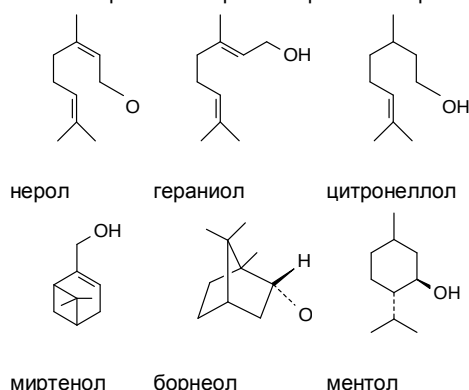
Известно, что органоалюминиевые соединения являются орто-ориентирующими катализаторами. Ранее нами был выполнен цикл исследований по алкилированию фенолов камфеном в присутствии фенолята Al. Поэтому выбор в качестве катализаторов органоалюминиевых соединений не являлся случайным [13-18].

Алкилирование фенола спиртами изучено в условиях реагентного и каталитического способов реакции. Для каталитического способа характерно образование на первой стадии тетраалкоксиалюминиевой кислоты.

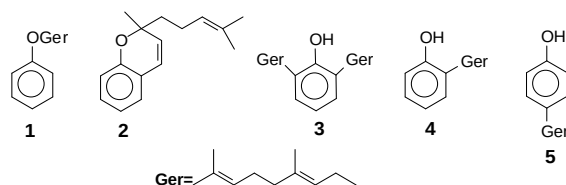


В условиях реагентного способа можно говорить об алкилировании феноксида Al. Спирт координируется на атоме алюминия, возникает частичный положительный заряд на атоме углерода, который взаимодействует с нуклеофильным ядром фенокси-группы. Реакция проходит в координационной сфере Al. Затем реакция идет по уже обсужденному пути через образование координационной связи.

Мы исследовали терпеновые спирты различного строения: алифатические – нерол и гераниол – имеющие аллильную двойную связь, первичный спирт – цитронеллол, моноциклический вторичный спирт – ментол и бициклические вторичные спирты – борнеол и миртенол.



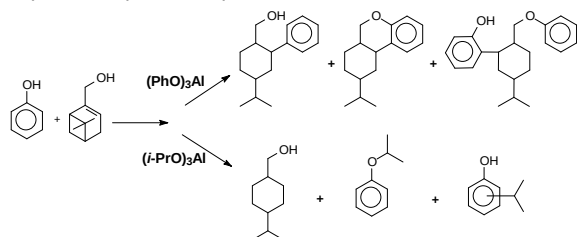
При алкилировании фенола гераниолом или неролом реагентным способом был получен следующий набор продуктов реакции:



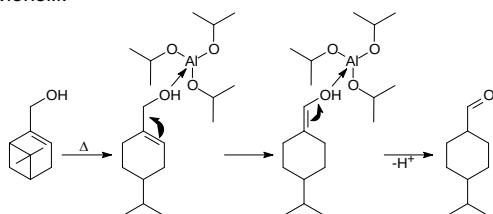
Следует отметить зависимость выхода и состава продуктов реакции от температуры реакционной среды. В присутствии фенолята алюминия основным продуктом алкилирования при температуре 140 °С является дигеранилфенол 3, а при температуре 120 °С – эфир хромового типа 2.

При использовании изопропилата алюминия при 120 °С основным продуктом является моноалкилированный фенол 4, при 140 °С – дигеранилфенол 3.

Кроме того, был изучен каталитический способ алкилирования фенола гераниолом.

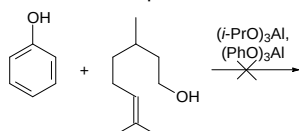


В присутствии изопропилата алюминия в качестве продуктов реакции мы выделили насыщенный спирт и продукты алкилирования фенола изопропильным карбокатионом.



Установлено, что реакция проходит при температуре не ниже 160 °С. Основное направление реакции – С-алкилирование с образованием моно-геранилфенола. При проведении реакции с использованием каталитических количеств соединений алюминия не образуется эфир хроменого типа. В этом случае можно отметить схожесть в количественном и качественном составах продуктов реакции при использовании разных катализаторов. Это служит подтверждением того, что на первой стадии происходит образование тетраалкоксиалюминиевой кислоты, которая участвует в образовании карбокатиона.

Цитронеллол в присутствии этих катализаторов не вступает в реакцию алкилирования. Это можно объяснить тем, что цитронеллол – первичный спирт, для которого характерна более низкая ионизация, и поэтому ОН-группа прочнее связана с алифатической цепью.

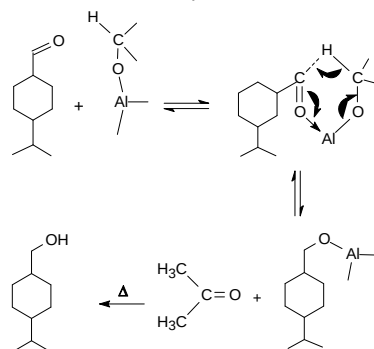


Особенно интересно, что двойная связь цитронеллола также не вступает в реакцию алкилирования, не образует карбокатион, что связано со стерическими препятствиями со стороны *гем*-диметильной группы.

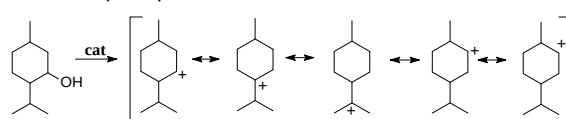
Мы исследовали алкилирование фенола бициклическим терпеновым спиртом – миртенолом, который имеет внутрициклическую двойную связь в аллильном положении. При использовании фенолята алюминия получили продукты алкилирования с участием аллильной двойной связи и карбокатиона, образующегося при отщеплении ОН-группы спирта. 4-х членный цикл миртенола достаточно неустойчив и легко раскрывается с образованием ментановой структуры.

Образование насыщенного спирта можно объяснить тем, что для аллильных спиртов в кислой среде характерно образование альдегидов. Кислую среду, достаточную для протекания этой реакции, создает исходный фенол, который является слабой кислотой.

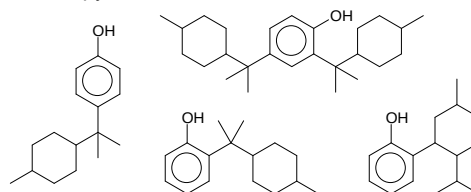
Далее альдегид в присутствии $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ восстанавливается до насыщенного спирта.



При действии катализатора на моноциклический насыщенный спирт – ментол – возможно образование целого набора карбокатионов:

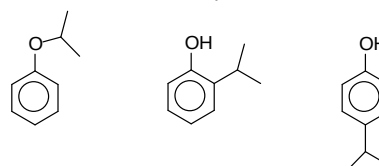


Из продуктов алкилирования фенола выделили соединения, полученные из карбокатиона, образующегося при отщеплении гидроксильной группы, и карбокатиона наиболее устойчивого за счет стабилизации *гем*-диметильной группой.

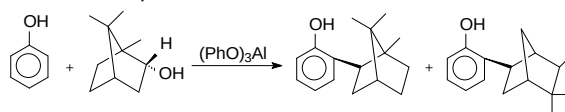


Отличием для этого спирта является образование *пара*-замещенного фенола при использовании фенолята алюминия. Проведение реакции при более высокой температуре в качестве второго основного продукта образуется диалкилированный фенол.

Реакция в присутствии изопропилата алюминия приводит к незначительному общему выходу продуктов реакции, причем происходит алкилирование фенола изопропильным фрагментом при полном отсутствии продуктов взаимодействия ментола с фенолом.

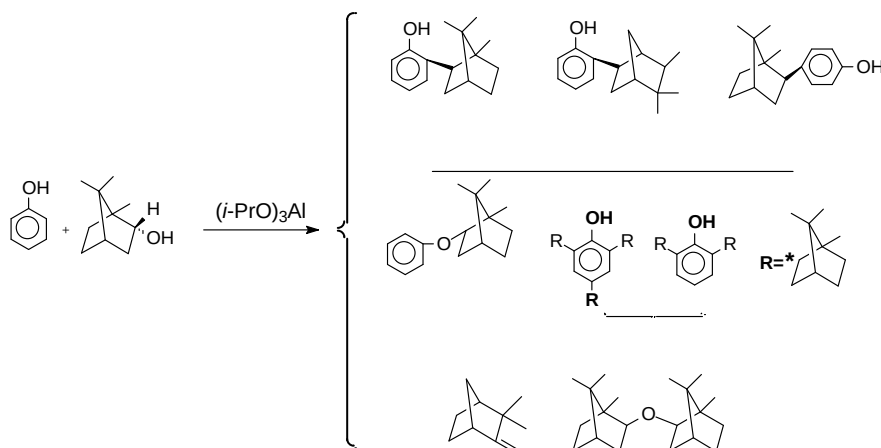


Для алкилирования фенола борнеолом характерны закономерности, выявленные при алкилировании фенола камфеном. Фенолят алюминия является *орто*-селективным катализатором. Основной продукт взаимодействия – *орто*-изоборнилфенол. Также выделили фенол с изокамфильным заместителем.

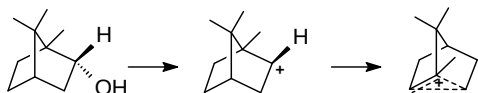


При использовании изопропилата алюминия образуется более широкий набор продуктов: фенилизоборниловый эфир, диалкилированный фенол, простой диизо-

борниловый эфир и камфен – продукты дегидратации борнеола:



Такое поведение борнеола можно объяснить тем, что для бициклической системы борнеола существует так называемая скрытая двойная связь. После координации молекулы борнеола с алюминием возникает карбокатион, положительный заряд которого может быть распределен с образованием переходного трициклического состояния.



Выводы:

- 1) алкилирование фенола терпеновыми спиртами проходит в координационной сфере алюминия;
- 2) определяющую роль на ход алкилирования фенола терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых соединений играет структура алкилируемого субстрата – терпенового спирта;
- 3) состав продуктов реакции зависит от температуры реакционной смеси.

Литература

1. Семенов А.А.. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000. 664 с.
2. Hoarau C., Pettus Tomas R.R. Strategies for preparation of differentially protected *ortho*-prenylated phenols. // *Synlett*, 2003. No.1. P. 127.
3. Jeffrey D. Noighbors, Maya S. Salnikova, David F. Wiermer. Total synthesis of *pawhuskin C*: a directed *ortho* metalation approach // *Tetrahedron Letters*, 46 (2005). P. 1321 – 1324.
4. M. Curini, F. Erifano, F. Maltese, M. C. Marcotullio, A. Tubaro, G. Altinier, S. P. Gonzales, J. C. Rodrigues. Synthesis and anti – inflammatory activity of natural and semisynthetic geranyloxycoumarins // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14(2004). P. 2241 – 2243.
5. Leland J. Kitchen. Terpene phenols and phenol ethers // *J.Amer. Chem. Soc.*, 1948. V.70. P. 3608-3610.
6. Patent US 2537647. 1951.Leland Kitchen. Rearrangement of terpenyl aryl ethers.
7. Patent US 2289886. 1942 Louis Schmerling. Production of phenols.
8. Patent US 4283572. 1981.Kleckner James D. Conversion of alkyl phenyl ether to alkylphenol.
9. Кузаков Е.В., Шмидт Э.Н. // *Химия природных соединений*, 1998. С. 653-662.
10. Кузаков Е.В., Шмидт Э.Н. // *Химия природных соединений*, 2000. №3. С. 198-207.
11. Фоменко В.В., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Ионе К.Г., Бархаш В.А. // *ЖорХ*, 2000. Т.36. Вып.12. С. 1819-1823.
12. Фоменко В.В., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Багрянская ИЮ, Гатиллов ЮВ, Ионе КТ, Бархаш ВА // *ЖорХ*, 2000. Т.36. Вып. 45. С. 564-576.
13. Хейфиц ЛА, Молдованская ГИ, Броун ЭВ, Белов ВН // *ЖОХ*, 1960. Т.30. Вып.5. С. 1716-20.
14. Хейфиц Л.А., Молдованская Г.И., Шулов Л.М. // *ЖорХ*, 1965. Т.1. Вып.6. С. 1057-1063.
15. Хейфиц Л.А., Аульченко И.С. // *Химия и технология душистых веществ и масел*. М., 1968. Труды Вып. 8. С. 142-190.
16. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Природные и синтетические терпенофенолы // *Российский химический журнал*. 2004. т. XLVIII. № 3. С. 21-38.
17. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // *Патент РФ №2003106390*.
18. Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В., Борбулевич О.Я., Чураков А.В., Белоконов А.И. // *Химия и компьютерное моделирование*. Бутлеровские сообщения, 2003. № 1. С. 9-13.

События

В 2008 г. Институт организовал две Всероссийские научные конференции:

1. В период с 8 по 12 июня 2008 г. в г. Уфа при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований прошла **V Всероссийская конференция-школа «Химия и технология растительных веществ»**. Конференция состоялась на базе Института органической химии УНЦ РАН. Ответственными за организацию и проведение конференции являлись Институт химии Коми НЦ УрО РАН и Институт органической химии УНЦ РАН.

Список авторов докладов включает 735 чел. из России, Белоруссии, Казахстана, Украины, Узбекистана. Очное участие в работе конференции приняли около 120 ученых из 23 городов: Архангельска, Астаны, Иванова, Иркутска, Йошкар-Олы, Казани, Калининграда, Красноярска, Минска, Москвы, Нижнего Новгорода, Новосибирска, Петрозаводска, Пущино, Санкт-Петербурга, Петропавловска, Самары, Саратова, Степногорска, Сыктывкара, Томска, Уфы, Ярославля. В конференции принимали участие один академик РАН, два члена-корреспондента РАН, 20 докторов наук, 42 кандидата наук, 23 аспиранта, 16 научных сотрудников.

На конференции было представлено 12 пленарных лекций, 33 устных и около 90 стендовых докладов.

Научная программа V Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» включала доклады по направлениям: «Структура, свойства и химическая модификация растительных веществ», «Технология и биотехнология растительных веществ», «Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ».



На конференции была организована работа Школы молодых ученых, в рамках которой были прочитаны следующие пленарные лекции, отражающие уровень исследований российских ученых в области химии природных соединений:

- доктор хим. наук, член-корр. РАН А.Г.Толстиков (*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*) – «Фитохимия вчера, сегодня, завтра»;
- доктор хим. наук, профессор А.И.Усов (*Институт*

органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва) – «Фукоиданы из бурых водорослей: структурное разнообразие и перспективы использования в качестве лекарственных препаратов»;

- доктор хим. наук, профессор Н.Ф.Салахутдинов (*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН*) – «Необычные превращения терпеноидов в присутствии кислотных глин»;
- доктор хим. наук, профессор Ф.З.Галин (*Башкирский государственный университет, Уфа*) – «Синтез аналогов низкомолекулярных биорегуляторов на основе (+)-3-карена»;
- доктор биол. наук Н.И.Федоров (*Институт биологии УНЦ РАН, Уфа*) – «Алкалоидоносные виды Южного Урала: таксономический состав, распространение, внутривидовые особенности содержания алкалоидов»;
- доктор хим. наук, профессор Н.Л.Егуткин (*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа*) – «Физико-химические основы технологии экстракционного выделения биологически активных веществ растительного происхождения»;
- доктор хим. наук, член-корр. РАН А.В.Кучин (*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*) – «Физиологически активные вещества, синтоны и лиганды для асимметрического синтеза на основе природных и полусинтетических терпеноидов»;
- доктор хим. наук, профессор М.С.Мифтахов (*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа*) – «Эпотилоны и аналоги в ряду антираковых агентов с таксоноподобным механизмом действия»;
- доктор хим. наук, профессор В.В.Племенков (*Российский государственный университет им. И.Канта, Калининград*) – «Многообразие и разнообразие природных соединений на настоящем этапе (сколько их и зачем их столько?)»;
- доктор хим. наук, профессор Г.Ю.Ишмуратов (*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа*) – «L-Ментол как объект в направленном органическом синтезе»;
- доктор техн. наук С.А.Кокшаров (*Институт химии растворов РАН, Иваново*) – «Инновационно привлекательные направления использования ферментативных методов переработки текстильных материалов из растительного сырья»;
- доктор хим. наук, профессор В.Ф.Миронов (*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань*) – «Научные основы комплексной переработки амаранта».

Большое количество докладов было посвящено изучению структуры и свойств природных соединений и продуктов их химической модификации. Результаты своих исследований представили специалисты из Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (Казань), Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института

органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва), Института органической химии УНЦ РАН (Уфа), Института химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Новосибирского института органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Института физиологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Петрозаводского государственного университета, Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета.

Изучению биологической функции и физиологической активности растительных веществ были посвящены доклады авторов из Института физиологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Института органической химии УНЦ РАН (Уфа), Института биологии развития им. Н.К.Кольцова РАН (Москва), Ярославской государственной медицинской академии, Института биологического приборостроения РАН (Пущино), Новосибирского государственного медицинского университета.

Результаты исследований в области биотехнологии и химической технологии растительных веществ представлены в докладах коллективов авторов Центрального сибирского ботанического сада СО РАН (Новосибирск), Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (Казань), Башкирского государственного университета (Уфа), Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева (Астана), «Национального центра биотехнологий РК» (Степногорск, Республика Казахстан), Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва), Института химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Института химии растворов РАН (Иваново), Института химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Института химии нефти СО РАН (Томск), Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва).

На постерной сессии было представлено около 90 докладов.

На конференции проведен конкурс работ молодых ученых в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.»). В конкурсе со своими работами приняли участие пять человек:

1. Каримова Э.Р. (Башкирский государственный университет, г. Уфа) – «Методы извлечения и химические трансформации кверцетина и рутина».
2. Плакушкина Д.Ю. (Башкирский государственный университет, г. Уфа) – «Синтетические аналоги оксипиринов и тромбоксанов на основе кето- и гидроксипроизводных олеиновой кислоты».
3. Буравлев Е.В. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар) – «Создание новых производных терпенофенолов широкого спектра действия».
4. Федорова И.В. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар) – «Разработка способа получения высокоэффективных антиоксидантов технического назначения».
5. Поварничина Т.В. (Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск) – «Влияние pH на кинетику каталитического окисления модельных соединений структурного звена лигнина с использованием в качестве катализатора $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ ».

Победителями конкурса признаны сотрудники Института химии Коми НЦ **Буравлев Е. В.** и **Федорова И. В.**

2. Первая Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере» проходила при поддержке Коми регионального отделения Всероссийского химического общества им. Д.И. Менделеева и была приурочена к празднованию 175-летия со дня рождения Д.И. Менделеева, а также 50-летию фундаментальной химической науки в Республике Коми. Работа секции «Химико-технологические науки» проходила 14-15 апреля 2008 г. на базе Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Было заслушано 24 устных доклада по различным разделам химии и химической технологии. С докладами выступили молодые ученые Сыктывкара (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, СыктГУ, СЛИ), Ухты (Образовательное подразделение «Центр обучения кадров» ООО «Газпром трансгаз Ухта»), Апатит (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН), Иркутска (Иркутский институт химии СО РАН), Санкт-Петербурга (Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия). Выступления молодых ученых оценивала конкурсная комиссия и по результатам ее работы были отобраны три лучших доклада:

- Д.С. Рябухин (Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия) – «Синтез аналогов природных производных ряда хинолина и кумарина»;
- А.А. Левчук (Иркутский институт химии СО РАН) – «Исследование ингибирующей активности растительных полифенолов из хвойной и лиственной древесины»;
- Надуткин А.В. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) – «Особенности синтеза Ti_3SiC_2 в системе $\text{Ti} - \text{SiC} - \text{C}$ в условиях вакуума при 1360 – 1700°С».

Работа **Корнейкова Р.И.** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН) «Влияние состава на катионообменные свойства титанофосфатного сорбента» была признана лучшей в рамках проходившего конкурса молодых ученых **УМНИК**.

Комиссия выделила три поощрительных премии «юным» химикам из Образовательного подразделения «Центр обучения кадров» ООО «Газпром трансгаз Ухта», представившим результаты своих дипломных проектов по титриметрическому исследованию воды, фотометрическому методу анализа окислов азота в атмосферном воздухе, а также анализу воздуха рабочей зоны.

Выезд ученых за границу:

1. **Рубцова Светлана Альбертовна**, к.х.н. – участие в шестой выставке технологий и проектов, **Китай (г. Фучжоу)**, 15-23 июня 2008 г., источник финансирования – средства приглашающей стороны, средства хозяйсоговора.
2. **Кучин Александр Васильевич**, член-корреспондент РАН, д.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул», 1-3 октября 2008 г., финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между РАН и НАН Беларуси, средств хозяйсоговора, пленарный доклад «Выделение и транс-

- формация низкомолекулярных компонентов растительного происхождения для асимметрического синтеза и как физиологически активные вещества», соавторы И.Ю. Чукичева, Л.Л. Фролова).
3. *Кучин Александр Васильевич*, член-корреспондент РАН, д.х.н., **Казахстан (г. Караганда)** участие в Международной научно-практической конференции «Терпеноиды: достижения и перспективы применения в области химии, технологии производства и медицины», пленарный доклад «Природные и полусинтетические терпеноиды для ассиметрического синтеза и как физиологически активные вещества», соавторы Чукичева И.Ю., Фролова Л.Л.)
 4. *Белых Дмитрий Владимирович*, к.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., Грант РФФИ 08-03-09377 моб_з (пленарный доклад «Синтез противоопухолевых препаратов на основе метилфеофорбида а и его аналогов», соавтор Кучин А.В.).
 5. *Чукичева Ирина Юрьевна*, к.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между РАН и НАН Беларуси, средств хозяйственного договора, (стендовый доклад).
 6. *Хуришайнен Татьяна Владимировна*, к.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между РАН и НАН Беларуси, средств хозяйственного договора, (стендовый доклад).
 7. *Буравлёв Евгений Владимирович*, н.с. лаборатории лесохимии, **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., Грант РФФИ 08-03-09369 моб_з (стендовый доклад).
 8. *Федорова Ирина Витальевна*, м.н.с. лаборатории лесохимии, **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., Грант РФФИ 08-03-09368 моб_з (стендовый доклад).
 9. *Рубцова Светлана Альбертовна*, к.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» 1-3 октября 2008 г., финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между РАН и НАН Беларуси, средств хозяйственного договора, (стендовый доклад).
 10. *Логина Ирина Валериановна*, к.х.н., **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул», 1-3 октября 2008 г., финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между РАН и НАН Беларуси, средств хозяйственного договора, (стендовый доклад).
 11. *Тимшина Анастасия Владимировна*, аспирант, **Беларусь (г. Минск)**, участие в III-й Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул», 1-3 октября 2008 г., стендовый доклад, финансирование за счет безвалютного эквивалентного обмена между академиями РАН и НАН Беларуси, средств хозяйственного договора.
 12. *Дудкин Борис Николаевич*, к.х.н., **Казахстан (г. Усть - Каменогорск)**, участие в I-й Международной Казахстано-Российско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» и VI-м Российско-Японском семинаре, 23-28 июня 2008 г., финансирование за счет программы ОХНМ, (устное сообщение).



Юбилары

В этом году отметили 60-летние юбилеи два сотрудника Института химии. Коллеги тепло поздравляют их с Днем рождения!!!

Валерий Анатольевич Дёмин



9 марта 2008 г. отметил 60-летний юбилей доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, **Валерий Анатольевич Дёмин**.

Юбиляр – видный специалист в области физико-химии и химии древесины. Он автор 287 научных работ, в том числе, монографии «Электрохимическая отбелка сульфатной целлюлозы» (изд. «Наука», Ленинград), научных статей и отчетов, 32 патентов Российской Федерации и авторских свидетельств, обзоров «Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами» в журнале «Успехи химии» (1999 г.) и «Russian Chemical Reviews» (1999 г.).

Валерием Анатольевичем внесен крупный вклад в изучение проблемы реакционной способности лигнина в процессах окислительной делигнификации технической целлюлозы, в развитие теории процессов отбелки и деструкции целлюлозы под действием перокси-реагентов. Им разработана концепция селективного комплексного химического воздействия при последовательных обработках лигнина перокси-реагентами: озоном и пероксидом водорода. В результате фундаментальных и прикладных исследований он разработал новый подход к комбинированному окислительному воздействию на остаточный лигнин технической целлюлозы в процессах отбелки, как последовательности обработок нуклеофильными и электрофильными реагентами в условиях основного и кислотного катализа, обеспечивающих селективную делигнификацию; разработаны методы активации лигнина кислотами и пероксикислотами в процессах отбелки; разработана концепция комплементарности стадий окислительной деструкции лигнина реагентами различной природы. Им предложены методы получения микрокристаллической целлюлозы и лигноцеллюлозных

порошков, карбоксиметилцеллюлозы, производных целлюлозы с гетероциклическими аминами; разработаны, аттестованы и внесены в государственный реестр методики выполнения измерений для определения лигнинных веществ в природных, очищенных и сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности; разработаны способы получения сорбентов нефтепродуктов на основе волокнистых полуфабрикатов и отходов целлюлозных материалов; способы очистки акваторий и территорий от загрязнений нефтью.

Практическим приложением научных исследований Валерия Анатольевича являются изобретения по экологически безопасной технологии отбелки сульфатной целлюлозы, модификации сульфатной и хлопковой целлюлозы в микрокристаллическую целлюлозу, кулонометрическому анализу, способам получения абсорбентов для поглощения нефтепродуктов при экологических катастрофах и способам очистки акваторий при разливах нефти, экологическому мониторингу (методика выполнения измерений на определение лигнинных веществ в природных и сточных водах). Технические решения прошли опытную проверку в производственных условиях в АО «Сыктывкарский ЛПК».

Демин В.А. – руководитель научных тем пяти аспирантов и соискателей, под его руководством защищены четыре кандидатских диссертации. Он является заведующим кафедрой целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии Сыктывкарского лесного института. Им проведена большая организационно-методическая работа по лицензированию новой специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», созданы лаборатория и класс промышленной экологии, налажен учебный процесс.

Валерий Анатольевич участвует в международных, всероссийских и региональных научных совещаниях и конференциях. Он является членом Общего собрания Российской академии наук, Ученых советов Института химии и Сыктывкарского лесного института, членом экспертного совета по проблеме «Химия и технология переработки растительного сырья», членом Коми республиканского экспертного совета.

Заслуги ученого отмечены Почетной грамотой Российской академии наук и профсоюза работников РАН и Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН. Валерий Анатольевич награжден:

- Почетной грамота совета министров Республики Коми (1994 г.);
- Почетной грамотой Республики Коми (1998 г.).



Анатолий Петрович Карманов



10 сентября отпраздновал 60-летний юбилей доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, **Анатолий Петрович Карманов**.

Анатолий Петрович – один из ведущих в России специалистов в области химии природных полимеров, признанный исследователь высшей квалификации, лидер фундаментальных исследований по проблеме структурной организации и самоорганизации лигнина. Он является автором и соавтором более 200 научных работ, в том числе двух монографий, одного авторского свидетельства и семи патентов Российской Федерации.

Карманов А.П. занимается исследованиями в области химии лигнина и лигноцеллюлозных материалов. Его исследования, в первую очередь, направлены на решение фундаментальных задач, связанных с разработкой концепции о топологической структуре в иерархии уровней структурной организации лигноуглеводного комплекса, как природного многокомпонентного полимерного композиционного материала, с исследованием взаимосвязи структурной организации и реакционной способности в процессах направленной трансформации биополимеров и лигноуглеводных комплексов. Основные направления его научной деятельности связаны с изучением структурной организации природного лигнина древесины; экспериментальным и теоретическим моделированием ферментативной дегидрополимеризации монолигнолов в процессах биосинтеза лигнина; изучением гидродинамических и термодинамических свойств растворов природных лигнинов и биосинтетических аналогов – дегидрополимеров; исследованием явлений хаоса и самоорганизации в природных системах; разработкой методов получения новых продуктов и материалов растительного происхождения. Анатолий Петрович внес существенный вклад в исследования, связанные с изучением физико-химических свойств и разработкой научных основ химической переработки различных видов растительного сырья, произрастающего на территории Рес-

публики Коми. С позиций нелинейной динамики и фрактальной концепции проведен анализ экологических аспектов функционирования Сыктывкарского ЛПК. Результаты исследований особенностей распределения лигнина в различных элементах клеточной стенки древесины могут найти применение для дальнейшего совершенствования технологии варочных процессов.

Карманов А.П. является научным руководителем работы по теме «Структурная организация и физико-химические свойства природных полисахаридов и лигнина – перспективных биополимеров для создания новых материалов растительного происхождения»; научным руководителем проекта «Создание онкопротекторных энтеросорбентов на основе природных и биосинтетических лигнинов» по комплексной программе Президиума Российской академии наук «Фундаментальные науки – медицине»; руководителем грантов РФФИ и грантодержателем Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей.

Анатолий Петрович Карманов внес большой вклад в научно-организационную деятельность Коми научного центра, стоял у истоков создания Института химии и лаборатории физикохимии лигнина. Успешно сочетает научную работу с научно-педагогической деятельностью. Под его руководством подготовлены и защищены пять кандидатских диссертаций. С 2001 г. Карманов А.П. является профессором Сыктывкарского лесного института, а в 2004 г. возглавил созданную в его структуре кафедру общей и прикладной экологии. В рамках учебного плана Учебно-научного центра «Физико-химическая биология» при Сыктывкарском лесном институте ведет спецкурсы «Структурная организация растительных полимеров», «Фрактальный анализ высокомолекулярных компонентов древесины. Синергетика». Карманов А.П. – академик РАЕН, член диссертационного Совета Д 212.008.02, член экспертной комиссии государственной экологической экспертизы Минприроды России по Республике Коми, член экспертной комиссии Ростехнадзора, руководитель секции природных и синтетических геропротекторов Сыктывкарского отделения Геронтологического общества РАН. Активно участвует в работе международных и всероссийских конференций и симпозиумов, в пропаганде научных знаний с публикациями в средствах массовой информации.

Заслуги Анатолия Петровича в научной деятельности отмечались Почетными грамотами Российской академии наук и профсоюза работников РАН в 1999 г., Коми научного центра УрО РАН в 2006 г., Почетной медалью Международной Академии авторов научных открытий и изобретений им. А.С. Попова «За заслуги в деле изобретательства» в 2001 г., стал лауреатом Премии правительства Республики Коми им. П.А. Сорокина в 2006 г.



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 органического синтеза и
химии природных соединений, а также лабораторией
химии растительных полимеров*

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

klochkova-iv@chemi.komisc.ru

Главный бухгалтер

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

(8212) 21-99-18

lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Главный специалист по кадрам и аспирантуре

Евгений Степанович ЮРКИН

(8212) 24-33-04

yurkin-es@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией

Марина Владимировна ДРУГОВА

(8212) 21-99-47

chemi@ksc.komisc.ru

*Заместитель директора по научным вопросам,
заведующая лабораторией химии окислительных
процессов*

Светлана Альбертовна РУБЦОВА

кандидат химических наук

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

rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией ультрадисперсных систем

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 – 2008

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 №

Информационно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г.Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

Отпечатано с оригиналов заказчика

ООО «Коми республиканская типография»

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 70, т. 24-46-57, 24-05-31