



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2009

Сыктывкар 2010

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2010. – 114 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2009 г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН - самостоятельное государственное научное учреждение, 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 2009 г. в Институте химии Коми научного центра УрО РАН велись в соответствии с «Основами политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу», «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН», «Планом фундаментальных исследований РАН на период до 2025 г.» и «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 г.г.». 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
Н.В. Андреева – технический редактор

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА.....	4
ИТОГИ ГОДА.....	5
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2009 г.....	5
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРА- БОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2009 г. И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ.....	7
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ	8
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ	9
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ	16
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ПО ПРОГРАМ- МАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАН	16
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН	17
РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ.....	19
ПУБЛИКАЦИИ	27
ИННОВАЦИИ	28
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ.....	30
ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СЛАБЫХ КИСЛОТ. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ рН-МЕТРИИ И рК-СПЕКТРОСКОПИИ	30
АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КЕТОСУЛЬФИДОВ.....	34
ТЕРПЕНОФЕНОЛЫ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	42
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ.....	47
ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ И ПИХТЫ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА И ВЕТЕРИНАРИИ.....	51
РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ПРОПУСКАНИЯ БОЛЬШЕ ЕДИНИЦЫ	54
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИСОЛИ (КОНЪЮГАТЫ) АНИОННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ГИДРОФОБНЫХ АМИНОМЕТИЛТЕРПЕНОФЕНОЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ.....	61
МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ТИТАНОМ	66
СИНТЕЗ НОВЫХ СУЛЬФИНИЛ- И СУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ДИТИОЛАНА КАМФОРЫ.....	72
ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛАМИНА.....	74
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	78
АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ.....	83
СОБЫТИЯ	86
ЮБИЛЯРЫ	90

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

Отдел органического синтеза, химии и технологии растительных веществ

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Лаборатория химии окислительных процессов

Заведующая: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии растительных полимеров

Заведующий: Александр Васильевич КУЧИН

Технологическая группа

Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

Отдел химии и физики материалов

Заведующий: Борис Алексеевич ГОЛДИН

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория ультрадисперсных систем

Заведующий: Борис Николаевич ДУДКИН

Группа технологии композиционных материалов

Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследования

Заведующий: Раис Асхатович САДЫКОВ

Группа ядерно-магнитного резонанса

Руководитель: Игорь Николаевич АЛЕКСЕЕВ



АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Главный бухгалтер:

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

Бухгалтер II категории:

Светлана Александровна КУТЕПОВА

Ведущий экономист:

Елена Ивановна ЭЙХМАН

Главный специалист по кадрам и аспирантуре:

Евгений Степанович ЮРКИН

Инженер I категории

по патентной и изобретательской работе:

Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Ведущий инженер

по материально-техническому снабжению:

Ольга Николаевна ГРИБОВА

Ведущий инженер по охране труда:

Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Документовед:

Наталья Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией:

Марина Владимировна ДРУГОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз

Председатель: Ирина Валериановна ЛОГИНОВА

Совет молодых ученых

Председатель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Итоги года

Основные результаты законченных фундаментальных и прикладных исследований, полученные в 2009 г.

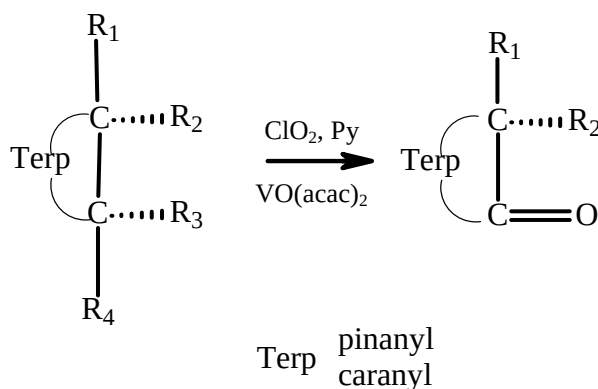
В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Предложен новый метод синтеза стереоизомерных кетолов карановой и пинановой структур – хиральных синтонов для синтеза оптически активных природных продуктов и лигандов для катализаторов различных асимметрических реакций методом окисления соответствующих диолов диоксидом хлора.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений
Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Синтезированы стереоизомерные 3-гидроксикараноны–4 с препаративным выходом до 70% окислением 3,4-карандиолов диокси-

дом хлора в пиридине при комнатной температуре с использованием или без использования катализаторов, при этом селективность процесса составляет 85-97%. Показано, что скорость окисления зависит как от структуры исходного соединения, так и от стереохимического расположения гидроксильных групп. В целом, диолы пинановой структуры окисляются легче, чем 3,4-карандиолы. Окисление терпеновых диолов для получения кетолов с использованием ClO_2 является удобным препаративным методом и дает значительно лучшие результаты по выходу и чистоте целевого продукта, чем традиционная хромовая кислота.



1-4

5-6

1 $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_4 = \text{H}$
 $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OH}$

5 $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{OH}$

2 $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$
 $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{OH}$

6 $\text{R}_1 = \text{OH}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$

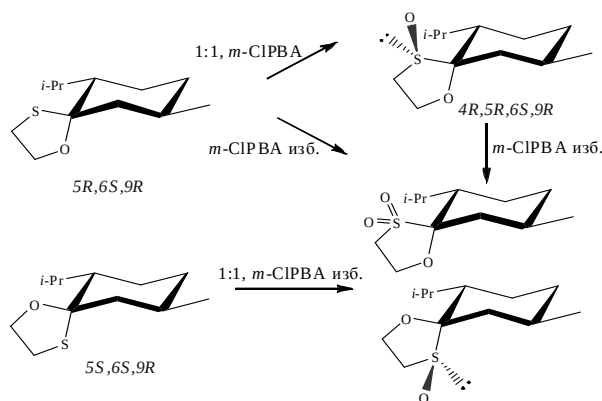
3 $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{OH}$
 $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$

4 $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{OH}$
 $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_4 = \text{H}$

2. Установлены стереохимические особенности реакций окисления терпеновых оксо- и дитиоланов. Показано, что структура терпенового фрагмента оказывает решающее влияние на протекание реакций окисления и способствует образованию стереически менее затрудненного стереоизомера.

Лаборатория химии окислительных процессов
Зав. лаб. к.х.н. Рубцова С.А.

Впервые выделены оба стереоизомера оксотиолана ментона, и путем проведения реакций окисления каждого стереоизомера оксотиолана ментона установлена конфигурация хиральных центров в молекулах, как (5*R*,6*S*,9*R*) и (5*S*,6*S*,9*R*). Показано, что при окислении стереоизомера оксотиолана ментона (5*S*,6*S*,9*R*) - конфигурации сульфен не образуется вследствие стереохимических особенностей субстрата. Получены и охарактеризованы новые сульфинил- и сульфонил-производные обоих стереоизомеров оксотиолана ментона.



В ОБЛАСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

3. Впервые установлен механизм порообразования при получении наноламинатного композита на основе карбидосилицида титана, дисперсноупрочненного частицами карбида кремния.

Лаборатория керамического материаловедения
Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

Изучение процессов фазообразования и формирования композитов на основе наноламинатной матрицы Ti_3SiC_2 , армированной частицами SiC, при высокотемпературном взаимодействии титана и карбида кремния позволило установить, что пористость и размер пор в композитах коррелирует с дисперсностью исходных титановых порошков.

Формирование пор является результатом последовательности следующих процессов:

- 1) саморазогрев реакционной смеси за счёт термически инициированного высокоэкзотермического взаимодействия в точках межфазного контакта Ti и SiC;
- 2) плавление частиц титана и обогащение расплава кремнием и углеродом;
- 3) образование полостей на месте исходных титановых частиц в результате смачивания зёрен карбида кремния расплавом;
- 4) кристаллизация наноламинатной фазы Ti_3SiC_2 из расплава, приводящая к фиксации пористой микроструктуры материала. Не участвующий в синтезе Ti_3SiC_2 карбид кремния оказывается равномерно распределённым в наноламинатной матрице и дисперсно упрочняет материал.

В ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Лаборатория химии растительных полимеров
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.

Установлено, что в бессолевых водных растворах высоко замещённые сульфатированные производные целлюлозы не образуют устойчивых компактных структур, однако такие структуры образуются при добавлении солей, благодаря способности низкомолекулярных электролитов экранировать заряженные участки сульфатированных полимеров, подавляя, тем самым, эффекты взаимоотталкивания одноименно заряженных анионных групп. Установлено, что энергия Гиббса конформационного перехода сульфатов карбоксиметилцеллюлозы

и сульфата-фосфата целлюлозы находится в пределах до 3 кДж/моль и повышается при увеличении концентрации фонового низкомолекулярного электролита в растворе.

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

Лаборатория химии растительных полимеров
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.
Соруководитель темы исследования профессор
Демин В.А.

Рентгенографическими исследованиями уточнены кристаллографические характеристики образцов целлюлозы, полученных в результате ее деструкции кислотами Льюиса (AlCl_3 и TiCl_4). Установлено, что значение степени кристалличности (Скр.) образцов целлюлозы, обработанных кислотами Льюиса, ниже в среднем на 20%, чем Скр. образцов, полученных в результате гидролитической обработки минеральными кислотами. Определены размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов порошковых целлюлоз в различных кристаллографических направлениях. Показано, что при модифицировании целлюлозы кислотами Льюиса наибольшие изменения кристаллитов происходят в направлении, совпадающем с осью микрофибрилл, что свидетельствует об увеличении угла связи между ангидроглюкозными остатками. Это может быть объяснено образованием координационной связи типа «кислота Льюиса - целлюлоза». Изменения структурных характеристик порошковых целлюлоз приводят к повышению их реакционной способности за счет увеличения аморфной составляющей и как следствие доступности для проникновения реагентов.

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

*Лаборатория химии растительных полимеров
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.*

*Соруководитель темы исследований профессор
Карманов А.П.*

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

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

*Важнейшие законченные научно-исследовательские
и опытно-конструкторские работы (разработки),
выполненные в 2009 г. и готовые к практическому применению*

1. С целью создания новых фармакологически активных производных растительных полисахаридов и полимерных систем для транспорта низкомолекулярных фармакофоров получены поликатионные и полианионные модификации линейных полисахаридов, проявляющие высокую гемореологическую и антиоксидантную активность.

*Лаборатория химии растительных полимеров
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.*

Впервые синтезированы amino- и тио-производные растительных полисахаридов по реакции нуклеофильного замещения. Полусинтетические сульфатированные полисахариды на основе целлюлозы и крахмала проявляют антикоагулянтную активность от 3 до 120 ед/мг и активность против Ха от 0,2 до 40 ед/мг. Показано, что сульфатированные производные целлюлозы и крахмала обладают антиоксидантной активностью (АОА) до 50% от активности тролокса (тест DPPH). Выявлено, что для сульфатированных производных целлюлозы и крахмала значения АОА уменьшаются со снижением молекулярной массы.

2. Проведены исследования по усовершенствованию метода эмульсионной экстракции для выделения, разделения и очистки экстрактивных веществ древесной зелени пихты. Впервые показано положительное влияние низкомолекулярных компонентов древесной зелени пихты на продуктивность сельскохозяйственных животных.

*Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений
Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.*

Обнаружено выраженное вируцидное действие экстрактивных веществ пихты против вирусов гриппа птиц и ньюкаслской болезни.

Установлено, что добавки экстрактивных веществ пихты в рацион коров повышают удои молока. В процессе исследований выявлено положительное влияние препаратов из пихты на воспроизводительные качества коров.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

**ПОЧЕТНОЕ ЗВАНИЕ
«ЗАСЛУЖЕННЫЙ РАБОТНИК
РЕСПУБЛИКИ КОМИ» и звание
«ПРОФЕССОР»** присвоено

КАРМАНОВУ Анатолию Петровичу, доктору химических наук, главному научному сотруднику лаборатории химии растительных полимеров

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

РУБЦОВОЙ Светлане Альбертовне, кандидату химических наук, заместителю директора по научным вопросам

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

ЗАЙНУЛЛИНА Елена Николаевна, ведущий технолог группы ядерно-магнитного резонанса лаборатории физико-химических методов исследования

**ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН**

награждены:

ЛОБАНОВА Татьяна Витальевна,
главный бухгалтер

РЯБКОВ Юрий Иванович, доктор химических наук, заведующий лабораторией керамического материаловедения

УДОРАТИНА Елена Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров

**ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ
КОМИ НЦ УрО РАН** награжден

ЮРКИН Евгений Степанович,
главный специалист по кадрам и аспирантуре

Диссертации, ученые звания

ПОЛИНА Ирина Николаевна



В 1999 г. закончила СГУ по специальности «Химия», в 2002 г. – аспирантуру КНЦ. 5 декабря 2008 г. на заседании диссертационного совета Д.212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете состоялась защита диссертации «Исследование структуры и свойств лигнина методами молекулярной гидродинамики» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Научный руководитель:

доктор химических наук Карманов А.П.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Афанасьев Н.И.,

кандидат химических наук Бровко О.С.

Ведущая организация: Алтайский государственный университет (г. Барнаул).

Актуальность работы. Исследования структурной организации растительных биополимеров создают научную основу технологических процессов химической переработки древесины и ее компонентов. Одна из нерешенных проблем химии древесины – проблема топологии полимерных цепей макромолекул лигнина. Актуальными задачами в этом плане являются установление гидродинамических свойств и фрактальных параметров, а также скейлинговых индексов изолированных лигнинов, выделенных из различных пород древесины.

Цель работы: Характеристика химической и топологической структуры макромолекул диоксанлигнина древесины рябины *Sorbus aucuparia*.

Научная новизна. Получены новые экспериментальные данные о макромолекулярных свойствах лигнинов гваяцилсирингильного типа на примере лигнина древесины рябины *Sorbus aucuparia*. Показана молекулярная дисперсность полимерной системы и установлена идентичность гидродинамического

поведения в седиментационных и вискозиметрических экспериментах. Выявлена взаимосвязь между молекулярными массами фракций и гидродинамическими параметрами, указывающая на выполнимость принципа скейлинга. Определены скейлинговые индексы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка и рассчитаны фрактальные параметры макромолекул ДЛР. Показано, что макромолекулы ДЛР в ДМФА находятся в конформации набухшего непротекаемого клубка. На основании сопоставления гидродинамических, скейлинговых и фрактальных характеристик фракций ДЛР сделан вывод, что лигнин древесины рябины *Sorbus aucuparia* относится к классу звездообразных полимеров. Выявлены температурно-концентрационные эффекты гидродинамического поведения фракций лигнина и установлено, что повышение температуры в интервале от 25 до 85°C приводит к снижению гидродинамических радиусов макромолекул ДЛР. Исследовано влияние добавок низкомолекулярной соли LiCl на вискозиметрические свойства фракций ДЛР, и обнаружен эффект значительного разбухания макромолекул ДЛР в системе ДЛР–ДМФА–LiCl.

Практическая значимость: Результаты гидродинамических исследований дополняют информационную базу данных о топологической структуре природных лигнинов. Материалы диссертации рекомендуется использовать в научно-исследовательской практике при изучении полимерных свойств природных лигнинов различного таксономического происхождения и в учебном процессе в высших учебных заведениях химического, химико-технологического и лесохимического профилей. Представленные данные найдут применение в работах технологического направления с целью рационального использования биополимеров растительного сырья и станут научной основой для разработки и получения новых продуктов, имеющих широкий спектр практического использования.

БУРАВЛЕВ Евгений Владимирович

В 2003 г. закончил СГУ по специальности «Химия».

4 марта 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН защитил диссертацию «Синтез производных *орто*-изоборнилфенолов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

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

Официальные оппоненты:

чл.-корр. РАН, доктор хим. наук Миронов В.Ф.
доктор хим. наук Племенков В.В.

Ведущая организация: Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН (г. Нижний Новгород).

Актуальность работы. Терпенофенолы – важный и весьма распространенный в природе класс соединений. Введение терпенового заместителя в ароматическое ядро фенолов обычно осуществляется взаимодействием фенолов с терпеновыми углеводородами, спиртами или галоидпроизводными терпеноидов в присутствии катализаторов кислотного характера. По своему типу эти реакции являются разновидностями реакции Фриделя-Крафтса и подчиняются общим закономерностям, характерным для алкилирования фенолов. Особенностью алкилирования фенолов камфеном является образование рацемических продуктов, поэтому разработка методов выделения оптических изомеров имеет немаловажное значение как для фармацевтической промышленности, так и для дальнейшего применения в асимметрическом органическом синтезе.

Важное свойство фенолов по отношению к живым организмам – способность нейтрализовать свободные радикалы и уменьшать повреждающее действие последних. Одно из перспективных и практически важных направлений в химии фенольных антиоксидантов – это синтез гибридных соединений, сочетающих антиоксидантную активность со способностью к структурным взаимодействиям с защищаемым компонентом. Таким образом, синтез и исследование реакций функ-

циональных производных фенолов является актуальной задачей.

Цель работы. Синтез функциональных производных на основе *орто*-изоборнилфенолов (введение аминометильных, гидроксиметильной, формильной групп, создание терпенофенол-хлориновых конъюгатов), исследование их химических превращений и разработка способа разделения функциональных производных изоборнилфенолов на энантиомеры.

Научная новизна. Впервые синтезирован ряд новых аминометилфенолов на основе *орто*-изоборнилфенолов как прекурсоров. Установлено, что использование в качестве катализатора монтмориллонита KSF в присутствии Et_3N является оптимальным способом формилирования изоборнилфенолов параформальдегидом. Осуществлена модификация *орто*-изоборнилфенолов путем введения гидроксиметильной и амидометильных групп в ароматический остов молекулы *орто*-изоборнилфенола. Впервые синтезированы конъюгаты, содержащие в молекуле терпенофенольный и порфириновый фрагменты, соединенные при помощи амидной и сложноэфирной связей. Осуществлено препаративное разделение на энантиомеры салициловых альдегидов, содержащих изоборнильный заместитель. Впервые получены энантиомеры 2-гидрокси-3-изоборнилбензальдегида. Синтезировано 29 новых соединений, не описанных ранее в литературе.

Практическая значимость. Синтезированные аминометильные производные являются перспективными соединениями для создания лекарственных препаратов различного действия. Разработан метод препаративного разделения замещенных салициловых альдегидов, содержащих терпеновый фрагмент, основанный на дробной кристаллизации иминных производных. Предложенный способ имеет преимущества перед известными методами, использующими дорогостоящие реагенты для разделения и/или препаративные колонки для ВЭЖХ.

ТИМШИНА Анастасия Владимировна

В 2005 г. закончила Вятский ГГУ по специальности «Химия», в 2008 г. – аспирантуру Института химии Коми НЦ УрО РАН.

16 марта 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 в ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина» защитила диссертацию «Окисление терпеновых тиоланов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

кандидат химических наук Рубцова С.А.

Научный консультант:

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

Официальные оппоненты:

профессор, доктор хим. наук Краснов В.П.,

профессор, доктор хим. наук Сосновских В.Я.

Ведущая организация: Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань).

Актуальность работы. В настоящее время актуальна проблема проведения асимметрического окисления для получения энантиомерно обогащенных сульфоксидов, которые применяют для осуществления различных химических трансформаций в асимметрическом синтезе, и получения новых биологически активных соединений. В связи с этим разработка эффективных методов получения терпеновых сульфинил- и сульфонилпроизводных является актуальной задачей.

Цель работы. Установление стереохимических особенностей протекания реакций окисления оптически активных терпеновых тиоланов на основе ментона, вербенон и камфоры и проведение асимметрического окисления соответствующих рацемических тиоланов для получения новых энантиомерно обогащенных терпеновых сульфинил- и сульфонилпроизводных.

Научная новизна. Впервые получены индивидуальные стереоизомеры сульфинил- и сульфонилпроизводных терпеновых тиоланов на основе ментона, вербенон и камфоры. Выявлены стереохимические особенности реакций окисления терпеновых оксо- и дитиоланов. Показано, что результат реакции

окисления терпеновых тиоланов зависит как от структуры субстрата, так и от структуры окислителя. Установлено, что структура терпенового фрагмента оказывает решающее влияние на протекание реакций окисления и способствует образованию стерически менее затрудненного стереоизомера.

Показано, что при использовании каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ в реакциях окисления дитиоланов ментона и вербенон повышается хемо- и стереоселективность реакции.

Впервые в индивидуальном виде выделен каждый стереоизомер оксо-тиолана ментона и установлена конфигурация их молекул, как (5*R*,6*S*,9*R*) и (5*S*,6*S*,9*R*). Показано, что при окислении избытком окислителя оксо-тиолана ментона (5*S*,6*S*,9*R*)-конфигурации сульфон не образуется, по-видимому, вследствие пространственного влияния рядом расположенной объемной изопропильной группы.

Впервые проведены реакции асимметрического окисления рацемических оксо- и дитиоланов ментона модифицированной системой Шарплесса (Кагана-Модены) и системой Боляма. В результате получены новые энантиомерно обогащенные сульфинилные производные.

Практическая значимость. Выявлены стереохимические особенности реакций окисления оптически активных терпеновых тиоланов, обеспечивающие избирательное образование стерически менее затрудненного стереоизомера, и проведено дальнейшее асимметрическое окисление соответствующих рацематов, в результате которого синтезированы новые энантиомерно обогащенные сульфинилпроизводные.

Полученные результаты и выявленные стереохимические закономерности представляют собой теоретическую и экспериментальную базу для проведения реакций окисления с участием других серосодержащих терпенов и окислителей.

Получены новые потенциально биологически активные соединения, некоторые из них могут найти применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Биологические испытания на противогрибковую активность терпеновых тиоланов и их окисленных продуктов показали, что (5*R*,6*S*,9*R*)-оксо-тиолан ментона проявляет умеренную антимикотическую активность к непатогенным грибам *Candida albicans*.

АШИХМИНА Екатерина Владимировна

В 2003 г. закончила Вятский ГГУ по специальности «Химия», в 2008 г. – аспирантуру Института химии Коми НЦ УрО РАН.

20 марта 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева (г. Нижний Новгород) защитила диссертацию «Хемоселективное и асимметрическое окисление кетосульфидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

кандидат химических наук Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук Семенов В.В.,

профессор, доктор хим. наук Гринвальд И.И.

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Актуальность работы. Кетосульфоксиды – удобные соединения как прекурсоры для синтеза хиральных лигандов для асимметрического окисления, поэтому разработка методов получения кетосульфоксидов, в том числе и в энантиомерно чистом виде является актуальной проблемой органического синтеза.

Один из путей получения хиральных кетосульфоксидов – асимметрическое окисление соответствующих кетосульфидов. Наиболее привлекательны для препаративного использования методы Кагана и Модены с применением модифицированной каталитической системы Шарплесса [изопропилат титана – (+)-диэтилтарtrat – вода], а также метод асимметрического окисления сульфидов в присутствии комплексов на основе ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа (система Больма) и в присутствии комплексов на основе титана (IV) с хиральными основаниями Шиффа (система Фуджита).

Одним из наиболее интересных и доступных окислителей, выпускаемых в промышленных масштабах, является диоксид хлора. Если в литературе имеется ряд работ по окислению диоксидом хлора различных орга-

нических соединений, то такие данные по асимметрическому окислению отсутствуют.

Настоящая работа посвящена хемоселективному и асимметрическому окислению кетосульфидов и выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ №04-03-96010-р2004урал_а) и президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ – 4028.2008.3), а также гранта Уральского отделения РАН.

Цель работы. Разработка перспективных для практического применения методов селективного окисления кетосульфидов, в том числе при участии каталитических количеств комплексов титана (IV) и ванадия (IV); поиск новых каталитических систем для асимметрического окисления; расширение области синтетического применения диоксида хлора.

Научная новизна.

1. Осуществлено асимметрическое окисление в присутствии каталитических систем Фуджита, Больма, модифицированной системы Шарплесса. Изменяя лиганды в данных каталитических системах и окислители получены кетосульфоксиды с энантиомерным избытком (е_е) 46 – 84%.

2. Рассмотрено влияние различных окислителей на хемоселективность и стереоселективность реакций окисления кетосульфидов. Показано, что диоксид хлора в реакциях асимметрического окисления приводит к обращению конфигурации образующихся кетосульфоксидов.

3. Разработана удобная методика получения γ -кетосульфидов с участием обеих енольных форм таутомеров.

Практическая значимость. Получены новые кетосульфиды: 3-(гексилтиометил)-4-метил-2-пентанон, 2-(гексилтиометил) циклогексанон, 3-бензилтиометил-4-метил-2-пентанон, 2-бензилтиометилциклогексанон. Разработаны методы асимметрического окисления этих соединений, которые можно использовать для синтеза биологически активных веществ. Введение асимметричной сульфоксидной группы позволяет применить полученные кетосульфоксиды в качестве строительных блоков для синтеза хиральных лигандов.

ФРОЛОВА Светлана Валерьевна

В 1992 г. закончила СГУ по специальности «Химия», в 2000 г. – аспирантуру Коми НЦ.

14 мая 2009 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН (г. Иваново) защитила диссертацию «Структура и физико-химические свойства целлюлозы, разрушенной кислотами Льюиса» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор Демин В.А.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор Новоселов Н.П.

кандидат хим. наук Прусов А.Н.

Ведущая организация: Башкирский государственный университет (г. Уфа).

Актуальность работы. В настоящее время к числу востребованных материалов в современной науке и технике относятся наноструктурированные природные материалы, и в их числе – микроцеллюлоза, получаемая путем физико-химических, химических или механических воздействий на природные волокна, из которых удастся сформировать гелеобразные дисперсные системы с частицами размером 40–400 нм. Для получения микрочастиц применяют различные методы разрушения целлюлозы, чаще гидролитические и окислительно-гидролитические. Эти методы имеют существенные недостатки, сопряженные, в частности, с необходимостью глубокой очистки сточных вод. Перспективными реагентами для разрушения целлюлозы являются кислоты Льюиса. Учитывая доступность и стоимость древесного сырья, представляется актуальным как с научной, так и

прикладной стороны, исследование физико-химических закономерностей разрушения древесной целлюлозы под действием кислот Льюиса.

Цель работы. Изучение структуры и физико-химических свойств новых целлюлозных материалов, полученных в результате разрушения лиственной сульфатной целлюлозы кислотами Льюиса.

Задачи исследования:

1. Установление взаимосвязи условий обработки целлюлозы кислотами Льюиса (растворы $AlCl_3$ и $TiCl_4$ в органических растворителях CCl_4 , C_6H_{14} и C_2H_5OH), ее физико-химических свойств и глубины разрушения;
2. Изучение функционального состава, структурных особенностей и электроповерхностных свойств получаемых в ходе разрушения целлюлозы материалов;
3. Исследование кинетики процесса разрушения целлюлозы тетрахлоридом титана в гексане.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь условий обработки целлюлозы кислотами Льюиса – хлоридами алюминия и титана – в растворах CCl_4 , C_6H_{14} , C_2H_5OH и глубины ее разрушения, проведена оценка кинетических параметров процесса; изучены физико-химические свойства и кристаллографические характеристики полученных образцов целлюлозы; исследована их реакционная способность в реакции сульфатирования.

Практическая значимость. Разработаны способы получения новых тонкодисперсных порошковых целлюлозных материалов путем воздействия на древесное сырье растворов кислот Льюиса в органических растворителях. На основе порошковой целлюлозы получены высокозамещенные сульфат-производные целлюлозы, представляющие интерес для биохимии и медицины.

ТОРЛОПОВ Михаил Анатольевич

В 2002 г. закончил СЛИ по специальности «Технология химической переработки древесины», в 2005 г. – аспирантуру Института химии Коми НЦ УрО РАН.

25 июня 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Башкирском государственном университете (г. Уфа) защитил диссертацию «Сульфатированные производные на основе порошковых целлюлоз и кооперативные взаимодействия с их участием» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 «Физическая химия» и 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор Демин В.А.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор Булгаков Р.Г.,

доктор хим. наук, профессор Колесов С.В.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.

Актуальность работы. Актуальным для целенаправленного создания препаратов медицинского назначения на основе сульфатированных полисахаридов остается исследование их комплексообразующей способности с биологическими объектами, белками, синтетическими и полусинтетическими поликатионами, исследование факторов, влияющих на образование и устойчивость подобных комплексов методами физической химии. Эти исследования важны для создания на основе полимер – полимерных комплексов с участием сульфатированных полисахаридов и средств транспорта лекарств, и самостоятельных лекарственных средств.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Структурная организация и физико-химические свойства природных полисахаридов и лигнинов – перспективных биополимеров для создания новых материалов» и при частичной финансовой поддержке программы «Фундаментальные науки – медицине».

Цель работы. Изучение влияния структуры продуктов деструкции целлюлозы на их реакционную способность в полимераналогичных превращениях, физико-химические свойства их полифункциональных сульфатированных производных и кооперативных взаимодействий с их участием.

Задачи исследования:

1. Изучить строение, физико-химические свойства продуктов деструкции и полимераналогичных превращений целлюлозы.

2. Исследовать изменения термодинамических параметров при кооперативных конформационных переходах сульфатированных производных целлюлозы содержащих дополнительные (карбоксильные, фосфатные) функциональные группы.

3. Исследовать интерполимерные кооперативные реакции полифункциональных сульфатированных производных целлюлозы с полиэтиленгликолем и белковым полимером.

4. Исследовать связь между структурой полученных полимеров, их способностью к коо-

перативным взаимодействиям с белоксодержащими объектами природного происхождения и их биологической активностью.

Научная новизна. Изучены физико-химические свойства впервые синтезированных препаратов сульфата цианоэтил-, амидоэтилцеллюлозы, сульфата фосфорилированной целлюлозы, а также сульфатов целлюлозы на основе порошковых целлюлоз (ПЦ), полученных методом каталитической деструкции в среде органических растворителей. Показано влияние способа получения и надмолекулярной структуры порошковых целлюлоз на их активность в реакциях сульфатирования, физико-химические свойства получаемых производных.

Методами потенциометрического титрования и капиллярной вискозиметрии показано образование компактных вторичных структур в растворах сульфатированных производных целлюлозы; дана количественная оценка изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии кооперативного конформационного перехода сульфатированных производных целлюлозы.

Определено, что сульфаты целлюлозы с дополнительными функциональными группами на основе порошковых целлюлоз способны к комплексообразованию со сложными белковыми структурами и обладают свойствами гипополидеметиков, а также способностью к избирательному ингибированию клеточной адгезии в зависимости от природы дополнительного заместителя.

Практическая значимость. Получены высокозамещенные сульфатированные производные, на основе порошковых целлюлоз, включающие в свою структуру различные дополнительные (карбоксиметильные, эмидоэтильные, фосфатные) группы. Показана перспективность использования ПЦ, полученных различными методами, для синтеза сульфатированных производных целлюлозы. Показано, что полианионы на основе целлюлозы являются перспективными компонентами гидрофильных полиэлектролитных комплексов. Комбинированные сульфатированные производные целлюлозы, содержащие дополнительные (карбоксильные, амидоэтильные, фосфатные) группы, полученные на основе ПЦ, могут служить основой для производства препаратов медицинского назначения.

ФЕДОРОВА Ирина Витальевна

В 2004 г. закончила СГУ по специальности «Химия».

23 октября 2009 г. на заседании диссертационного совета Д 004.016.01 в Институте технической химии Уральского Отделения РАН (г. Пермь) защитила диссертацию «Исследование каталитического процесса алкилирования фенолов терпеноидами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

кандидат хим. наук Чукичева И.Ю.

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук Глушков В.А.,

доктор хим. наук Филякова В.И.

Ведущая организация: Институт органической химии Уфимского научного центра РАН (г. Уфа).

Актуальность работы. В настоящее время в мире сложился устойчивый рынок различных по значению и химической структуре антиоксидантов, в котором фенольные антиокислители занимают определенную нишу. Благодаря своей малой токсичности они находят применение, прежде всего, в материалах, контактирующих с человеком, в производстве медицинского оборудования, пищевых упаковок, детских игрушек, а также в продуктах питания и кормах, однако их возможности востребованы не полностью.

Известно, что разнообразной биологической активностью обладают соединения, которые формально можно представить как продукты С-алкилирования ароматических соединений терпенами, которые условно называют арилзамещенными терпенами. Синтез аналогов природных соединений с выявленной физиологической активностью и веществ с новой структурой представляет определенный интерес.

Цель работы. Изучение реакции алкилирования фенолов терпеноидами в присутствии различных катализаторов.

Научная новизна. Определены оптимальные условия алкилирования *п*-крезола камфеном

для получения терпенофенолов с различным строением терпенового заместителя. При использовании глины KSF и Фибана К-1 для алкилирования *п*-крезола камфеном, выделен ранее не описанный продукт – 2,2,3-триметил-5-(5-метил-2-(1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептан-2-илокси)фенил)бицикло[2.2.1] гептан.

Впервые проведено алкилирование двухатомных фенолов (пирокатехина и резорцина) камфеном в присутствии фенолята алюминия и изопропилата алюминия. Показано, что направление реакции по пути С- и О-алкилирования значительно зависит от соотношения исходных компонентов.

Предложен метод алкилирования фенолов терпеновыми спиртами с использованием оргоалюминиевых соединений, заключающийся в том, что реакция проходит в координационной сфере алюминия, причем определяющую роль играет структура алкилирующего агента. Состав продуктов алкилирования зависит от температурного режима реакции.

Практическая значимость. Определена антиоксидантная активность синтезированных терпенофенолов и перспективность их использования в качестве антиокислителей и стабилизаторов различного назначения.

Совместно с Ангарским заводом полимеров проведены исследования 3-изоборнил-пирокатехина в качестве ингибитора полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза – пироконденсатов – в сравнении с 4-*трет*-бутилпирокатехином. Показано, что 3-изоборнил-пирокатехин проявляет значительно более высокие ингибирующие свойства.

Синтезированные терпенофенолы являются перспективными соединениями для создания лекарственных препаратов. По данным исследований, проведенных в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кировская государственная медицинская академия Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию», моно- и ди- алкилированный резорцин с изоборнильным заместителем и *орто*-геранилфенол проявляют антиоксидантные, адаптогенные и антитоксические свойства.

Проекты, программы, гранты

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

Тема: Органический синтез новых веществ и материалов; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопrenoидов, липидов и природных порфиринов; асимметрический синтез. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.

№ гос. регистр. 01.2.00950779

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

1. Создание фармакологически активных веществ на основе полифункциональных хлоринов.
2. Разработка методов синтеза оптически активных О, N-содержащих полифункциональных терпеноидов на основе α -пинена и 3-карена.
3. Получение новых хиральных лигандов и их металлокомплексов на основе бициклических монотерпеноидов пинановой структуры.
4. Развитие методологии синтеза терпенофенолов и получение технически важных и физиологически активных соединений.
5. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.
6. Разработка методов асимметрического окисления полифункциональных сульфидов с целью получения физиологически активных веществ.

Тема: Физико-химические основы технологии получения новых керамических, композиционных и нано- материалов с использованием синтетического и природного минерального сырья.

№ гос. регистр. 01.2.00950778

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

1. Изучение физико-химических закономерностей формирования композитов на основе наноламинатов и разработка научных основ технологии производства изделий для жестких условий эксплуатации.

2. Разработка конструкционных функциональных материалов на основе оксидных и карбидных соединений.

3. Синтез материалов с нано- и субмикроструктурой, изучение наноструктур как особого фазового состояния, обладающего свойствами «двумерных» (поверхность раздела) и объемных объектов, создание новых технологий.

4. Синтез селективных керамических слоев мембран с использованием наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

5. Керамический, наполненный наночастицами и армированный нановолокнами оксида алюминия, композиционный материал.

6. Изучено влияние условий синтеза и природы прекурсора на структуру наночастиц гидратированного гидроксида алюминия, полученного золь-гель технологией.

7. Синтез мета - силиката магния со слоистой структурой по золь – гель способу.

Тема: Разработка физико-химических основ высокоэффективных технологий синтеза композиционных материалов в системе органополимерная матрица – синтетические, природные модифицирующие компоненты.

№ гос. регистр. 01.2.00950777

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

1. Получение композиционных материалов на основе эпоксидианового олигомера и полиморфных модификаций оксида кремния, бокситы. Создание эпоксиполимерного органо-неорганического композиционного материала, содержащего бокситы.

2. Разработка составов и технических режимов для получения полимерной матрицы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

3. Исследование физико-химических закономерностей процессов, протекающих при синтезе полимерных композиционных материалов на основе эпоксиполимерной матрицы и полимеров, разлагающихся в естественных условиях (производные целлюлозы, лигнина и др.).

Тема: Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов.

№ гос. регистр. 01.2.00950776

Научные руководители: д.х.н. В.А.Демин, д.х.н. А.П.Карманов, чл.-корр. РАН А.В.Кучин.

1. Выделение и исследование физико-химических, в т.ч. макромолекулярных, свойств лигнинных полимеров различного ботанического происхождения.
2. Исследование топологической структуры лигнина в зависимости от вегетативной части растения.
3. Структурно-химическая модификация целлюлозы кислотами Льюиса.

4. Синтез катионных и анионных производных растительных полисахаридов по реакции нуклеофильного замещения.

5. Исследование собственной антиоксидантной и антитромботической активности сульфатированных полисахаридов и их конъюгатов аминометилтерпенофенолами.

6. Химическая модификация растительных полимеров галоидпроизводными.

7. Исследование растворов целлюлозы в системе DMAA-LiCl.

8. Исследование структурных особенностей водорастворимых полисахаридов древесной зелени пихты.

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН

1. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН №18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

Тема: Новый класс высокоэффективных стабилизаторов полимеров и материалов различного назначения.

Научный руководитель: член-корр. РАН

А.В. Кучин

Координатор: академик В.А. Тартаковский

Синтезированы терпенофенолы на основе фенола, крезолов и двухатомных фенолов с различным структурным типом терпенового фрагмента. Синтезирована серия аминометильных производных изоборнилфенолов. Проведены испытания синтезированных соединений в качестве ингибиторов термополимеризации и реагентов в реакции поликонденсации эпоксидных смол.

Начаты исследования аминопроизводных изоборнилфенолов (2-метил-4-диметиламино-метил-6-изоборнилфенол, 2-диметиламино-метил-4-метил-6-изоборнилфенол, 2-дибутиламино-метил-4-метил-6-изоборнилфенол) в реакции поликонденсации эпоксидных смол. Проведена оценка антиоксидантных свойств серии терпенофенолов и их производных методом спектрофотометрии и кулонометрии в сравнении с ионолом и тролоксом. Выявлены наиболее активные антиоксиданты из исследованных терпенофенолов.

2. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 19 «Химические аспекты энергетики»

Тема: Химическая трансформация растительных полимеров для получения биотоплива на их основе.

Научные руководители: член-корр. РАН

А.В. Кучин, к.х.н. Е.В. Удортатина

Координатор: академик И.И. Моисеев

Определен качественный и количественный состав растительного сырья (древесного, травянистого, а также их отходов), пригодного для трансформации в ценные продукты органического и биохимического синтеза. Осуществлено структурно-химическое модифицирование растительного сырья в порошковые материалы методами химического воздействия, приводящего к деструкции исходных материалов. Показано, что применение органических растворителей для этих целей интенсифицирует процесс деструкции лигноуглеводного комплекса, а продукты деструкции кислотами Льюиса отличаются от продуктов гидролиза минеральными кислотами комплексом специфических физико-химических свойств. Исследована реакционная способность порошковых материалов в реакции ферментативного гидролиза, получены низкомолекулярные олигосахариды.

3. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН №21 «Фундаментальные науки – медицине»

Тема: Получение макромолекулярных антиоксидантов для создания препаратов с гемореологической активностью.

Научный руководитель: член-корр. РАН

А.В. Кучин

Координатор: академик А.И. Григорьев

Синтезированы новые производные растительных полисахаридов, содержащие в структуре макромолекулы одновременно сульфатные и фосфатные группы в виде натриевых солей и пригодные, после перевода в кислую форму, для иммобилизации аминокислотсодержащих органических молекул. Впервые получены водорастворимые полисоли сульфатированных производных растительных полисахаридов и аминотерпенофенолов. Исследована антиоксидантная активность полусинтетических сульфатированных полисахаридов и антикоагулянтная активность полученных полисолей, в сравнении с антикоагулянтной активностью полимеров-носителей. Показано повышение антикоагулянтных свойств полисолей в сравнении с исходными полимерами.

Впервые синтезированы полифункциональные сульфатированные производные целлюлозы, содержащие карбоксильные и фосфатные группы в свободной форме, и способные к солеобразованию с аминами различного строения. Решена задача иммобилизации молекул аминотерпенофенолов на полученных полимерах путем создания ионной связи и получения водорастворимых макромолекулярных систем транспорта АМТФ. Совместно с учреждениями РАН и РАМН выявлена собственная физиологическая активность полученных линейных полимеров с отрицательно заряженной цепью. Проведены предварительные исследования по биологической активности полученных макромолекулярных систем.

4. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН №27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»

Тема: Разработка керамических и композиционных материалов на основе наноструктурированных слоистых бескислородных

соединений титана – и гибридных композиционных материалов на основе полиэфирных и нанодисперсных компонентов.

Научные руководители: д.х.н. Ю.И.Рябков, к.х.н. П.А.Ситников

Координатор: академик Ж.И. Алферов

Раздел Программы: 2. Наноматериалы.

Научное направление Программы: 2.3. Изучение природы наноразмерных эффектов с целью разработки и создания принципиально новых типов конструкционных и функциональных наноматериалов.

1. Разработаны физико-химические основы направленного гетерофазного синтеза карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 с нанослоистой кристаллической структурой.

Определены основные факторы, задающие направление и последовательность фазовых превращений в системах $Ti-SiC$, $Ti-SiC-C$, $Ti-SiC-Si$. Показано, что получение композиционного продукта с высокой долей наноламинатной фазы Ti_3SiC_2 возможно при условии образования на промежуточных стадиях процесса избытка кремния. В противном случае химический процесс "замораживается" на стадии образования Ti_5Si_3 .

Проведено уточнение дифрактометрических данных и параметров кристаллической структуры стехиометрической фазы Ti_3SiC_2 по заявке Международного центра дифракционных данных (ICDD). Уточненные параметры элементарной ячейки следующие: $a=0,30642$ нм, $c=1,7661$ нм.

Выявленные термодинамические и кинетические закономерности фазообразования в системах $Ti-SiC$, $Ti-SiC-Si$, TiC_x-SiO позволяют разрабатывать схемы синтеза высокоплотных керамических и композиционных материалов на основе нанослоистого карбидосилицида титана без операции горячего прессования.

2. Методом электронной микроскопии изучены особенности деформации наноламинатных зерен карбидосилицида титана. Показано, что в процессе горячего прессования зерна карбидосилицида титана подвергаются сильному локальному воздействию. При этом, в силу своего наноламинатного строения, эти зерна способны проявлять все основные виды деформации: расслоение, изгиб, коробление и т.п., локализуя механические повреждения композиционных и керамических

материалов и препятствующие макроскопическому разрушению изделий.

3. Исследованы магнитные характеристики двухфазных композиций карбидосилицид титана – стехиометрический карбид титана. Показано, что основной вклад в парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости вносит наноламинатная фаза карбидосилицида титана.

4. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-Фурье спектроскопии, химического анализа проведено исследование процессов формирования композиционных материалов на основе полиэфиров и различных полиморфных модификаций оксида алюминия.

Установлена двухстадийность химического взаимодействия эпоксидной матрицы с поверхностными гидроксильными группами и координационно-активными центрами гамма-модификации оксида алюминия.

5. Установлены физико-химические закономерности синтеза композиционного полимерного материала в системах эпоксиангидридная матрица/анальцим-монтмориллонит содержащая порода, эпоксиангидридная матрица/наноламинатная фаза карбидосилицида титана. Методами химического анализа и ДСК установлено доминирующее влияние физической адсорбции между компонентами на эксплуатационные свойства (теплостойкость, прочность на изгиб и разрыв) гибридных композиционных материалов.

РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

1. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-01 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Тема: Изучение реакционной способности и механизма каталитического окисления сергаорганических соединений диоксидом хлора.

Научный руководитель: к.х.н. С.А. Рубцова

Выявлены закономерности каталитического окисления сульфидов и сульфоксидов диоксидом хлора. Методом ЭПР спектроскопии установлено, что реакция окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{асас})_2$ протекает по механизму оксопереноса.

При фотолитическом разложении ClO_2 в матрице сульфоксида в спектрах ЭПР обнаружены парамагнитные интермедиаты, обусловленные взаимодействием диоксида хлора с сульфоксидами. Анализ литературных данных и сравнение с аналогичными экспериментами по фотоиндуцированному разложению диоксида хлора в инертном растворителе указывают на присутствие радикалов хлора и монооксида хлора.

2. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ- 2 «Создание но-

вых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Тема: Керамический композиционный материал нового поколения, предназначенный для работы в экстремальных условиях (высокие температуры, сухое трение).

Научный руководитель: к.х.н. Б.Н. Дудкин

Установлено, что модифицирование поверхности алюмооксидного нановолокна наночастицами диоксида циркония приводит к заметному увеличению величины коэффициента трещиностойкости керамического композита.

Получен керамический композит, обладающий хорошо сформированной микроструктурой, в которой нановолокна играют роль усиливающих прочность элементов.

Установлен оптимальный состав композита, содержащего алюмооксидные волокна, поверхность которых модифицирована диоксидом циркония, образцы которого по результатам испытаний имеют следующие показатели:

$$\sigma_{\text{изг}} = 660 \pm 30 \text{ МПа}, K_{1c} = 8 \pm 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}.$$

Впервые золь-гель способом проведен не только синтез компонентов керамического композита, но на стадии перехода «золь – гель – ксерогель» сформирована микроструктура композиционного материала.

3. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-03 «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений (наноструктуры и самоорганизация в функциональных макромолекулярных системах)».

Тема: Изучение физико-химических особенностей синтеза новых производных целлюлозы и исследование свойств получаемых материалов.

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

Осуществлено структурно-химическое модифицирование природного полимера (целлюлозы) путем физико-химических, химических воздействий в порошковые материалы и производные целлюлозы с различными функциональными группами с целью придания определенных свойств синтезированным материалам. Впервые получены по реакции нуклеофильного замещения полифункциональные производные полисахаридов, содержащие меркапто- и аминогруппы. На модельных соединениях (фенилглицидиловый эфир, изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид) показано, что химическая и физическая активация порошковых форм целлюлозы приводит к интенсификации физико-химических процессов на границе «эпоксидный полимер – производное целлюлозы».

4. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

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

Научные руководители: член-корр. РАН
А.В. Кучин, к.х.н. А.А. Королева

Проведены сравнительные исследования выделения низкомолекулярных соединений из древесной зелени пихты и ели способом эмульсионной экстракции в лабораторном экстракторе с механическим перемешиванием, пульсационно-фильтрационном модуле и роторно-пульсационном аппарате. Определены оптимальные условия выделения экстрактивных веществ березы способом эмульсионной экстракции в лабораторном экстракторе. Экстрактивные вещества внешней коры

березы разделены на нейтральные и кислые компоненты, проанализированы спектральными методами.

Установлено, что способ эмульсионной экстракции позволяет извлечь бетулин из коры березы с выходом до 17% от веса а.с.с, а также жирные и ароматические кислоты до 15% от веса а.с.с. Эмульсионный способ экстракции, который проводится в достаточно мягких условиях, позволяет выделить из коры березы до 33,5% низкомолекулярных компонентов. По литературным данным, методом взрывного автогидролиза в жестких условиях (при температуре 240°C и давлении 3,4 МПа) из коры березы извлекают до 37% бетулина.

5. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

Тема: Разработка технологии переработки древесной зелени хвойных и коры березы новым методом эмульсионной экстракции.

Научные руководители: член-корр. РАН
А.В. Кучин, к.х.н. Т.В. Хуршкайнен

Определены оптимальные условия выделения экстрактивных веществ березы способом эмульсионной экстракции в лабораторном экстракторе. Подобраны условия эмульсионной экстракции древесной зелени пихты с использованием роторно-пульсационного аппарата (дельта-ротора), подбираются оптимальные условия. В технологии получения препарата ели используется пульсационно-фильтрационный экстрактор и вакуум-выпарная установка. Нарботана опытная партия средства защиты растений из древесной зелени пихты и ели. Из коры березы получено 3 л препарата для проведения биологических исследований.

6. Программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ - 9 «Медицинская и биомолекулярная химия».

Тема: Полусинтетические терпенофенолы и их производные – высокоэффективные антиоксиданты.

Научные руководители: член-корр. РАН
А.В. Кучин, доцент И.Ю. Чукичева

Получен и наработан продукт сочетания, включающий одновременно фрагменты порфирина (на основе 15,17-диметилового эфира метилфеофорбида а) и терпенофенола, связанные амидной связью. На примере 13-N,N-диметиламида-15,17-диметилового эфира хлорина е6 исследована атропоизомерия третичных 13-амидов хлорина е6; установлено пространственное строение одного из атропоизомеров, кроме того, показано, что в растворе происходит взаимопревращение атропоизомеров этого соединения. За отчетный период синтезированы на основе изоборнил-фенолов новые структуры с дополнительными карбоксилсодержащими группами и оценены гидрофильные характеристики полученных соединений.

Изучены антиоксидантные свойства синтезированных терпенофенолов и их аминокметильных производных в сравнении с Ионолом и Trolox. Антирадикальную активность оценивали по взаимодействию со свободным стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом спектрофотометрическим методом.

**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 г.г.». (Мероприятие 1.2 Программы), гос. контракт № 02.512.11.2229.

Тема: Разработка препаратов, обладающих антиоксидантным действием и гемореологической активностью на основе полусинтетических терпенофенолов и их производных.

Проведены эксперименты для оптимизации синтеза терпенофенолов – перспективных субстанций и разработки технологического способа получения субстанций. Полученные субстраты исследованы на иммуномодулирующее, адаптогенное и антиоксидантное действия. Выявлена субстанция препарата, обладающего выраженной антиоксидантной и гемореологической активностью для профилактики и терапии тромбофилических состо-

яний, синдрома повышенной вязкости крови и эндотелиальной дисфункции при сердечно-сосудистых заболеваниях и сахарном диабете. Проведены доклинические исследования наиболее перспективной субстанции на основе 2,6-диизоборнил-4-метилфенола: изучены острая и хроническая токсичности; установлены иммунотоксичные и аллергизирующие свойства, определены возможные мутагенные свойства, изучена репродуктивная токсичность. Проведено исследование фармакокинетики. Проведены испытания препаративных форм субстратов на хранение, и разработка лекарственной формы наиболее перспективного препарата. Проведены исследования для разработки нормативно-технической документации для производства лекарственной формы наиболее перспективного препарата Диборнола на основе 2,6-диизоборнил-4-метилфенола.

Проведена оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Оценены возможности создания конкурентоспособной продукции и услуг и разработка рекомендаций по использованию результатов проведенных НИР. Предложен расчет ориентировочной экономической эффективности от внедрения новой продукции с ожидаемыми показателями НИР на основе научного прогнозирования на время разработки, освоения и срока морального старения выпускаемой продукции.

2. Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (Мероприятие 1.1 Программы), гос. контракт № 02.740.11.0081.

Тема: Получение новых природных и полусинтетических физиологически активных веществ для жизнеобеспечения человека и животных на основе низкомолекулярных биорегуляторов из растительного сырья.

Разработаны методы синтеза оптически активных О-, N-содержащих полифункциональных терпеноидов, способы получения полифункциональных хлоринов. Разработаны методы асимметрического окисления полифункциональных сульфидов. Исследованы закономерности эмульсионного выделения

низкомолекулярных компонентов из коры березы в сравнении с экстракцией органическими растворителями, проведен сравнительный анализ полученных экстрактов. Разработана общая методика оценки фармакологической активности новых соединений. и специальный курс «Химия порфиринов».

**По грантам РФФИ и
других научных фондов**

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

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

2. Проект РФФИ № 08-03-90011 Бел_а «Монотерпеноиды в синтезе хиральных азогетероциклов».

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

3. Проект РФФИ 09-03-06038 «Организация и проведение научной конференции "Химия растительных веществ. Органический синтез"».

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

4. Проект РФФИ 09-03-99505 р_б «Модификация комплекса аналитического оборудования для проведения физико-химических и физических исследований органо-неорганических композитов».

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

5. Проект РФФИ 09-03-05062б Развитие МТБ для проведения исследований по области знаний 03. Приобретение установки для производства жидкого азота.

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

6. Проект РФФИ №09-03-90754-моб_ст. Научная работа российского молодого ученого Сударикова Д.В. в Институте металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева.

7. Грант Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-4028.2008.3:

«Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сы-

рья; синтез хиральных и полифункциональных производных природных изопреноидов и порфиринов с целью получения новых веществ и материалов».

Изучены системные проявления фармакологической активности и механизмы действия экстрактивных веществ из ДЗ пихты (суммы полипренолов и суммы тритерпеновых кислот), и установлено наличие адаптогенных свойств (актопротекторных, хладопротекторных и антитоксических). Показано, что в реализацию благотворных эффектов исследованных веществ вовлекаются процессы энергопродукции в лимфоцитах, в тканях печени, сердца и почек, а также молекулярные механизмы антиоксидантной защиты.

Проведены исследования экстрактивных веществ ели в качестве средства защиты растений. Лабораторные испытания во Всероссийском институте защиты растений против вредителей сельскохозяйственных культур показали, что суммарный экстракт ели и фракция кислых компонентов обладают акарицидной и афидицидной активностями. Анализ данных афидицидной активности дал высокий токсический эффект образцов в отношении бобовой тли, паутинного клеща и мучной огневки.

Предложен простой в исполнении и эффективный метод аминометилирования производных хлорофилла *a*, а также метод аминометилирования форбиновых производных хлорофилла *a* (метилпирофеофорбида *a*, его оксима и метоксима), заключающийся в действии на соответствующие цинковые комплексы бис-(*N,N*-диметиламино)метана в смеси ТГФ с уксусной кислотой при комнатной температуре с последующим их деметаллированием, причем промежуточное выделение аминометилированных цинковых комплексов не обязательно. На основе найденной реакции аминометилирования винильной группы 13-амидов хлорина *e*₆ предложен простой и эффективный метод получения дикатионных хлоринов (три стадии исходя из метилфеофорбида *a*), различающихся размером гидрофобной части, некоторые из которых растворимы в воде. Предложен метод синтеза никелевых, цинковых и медных комплексов природных хлоринов.

Синтезированы новые хиральные сульфенил- и сульфонилизированные на основе терпеновых тиоланов. Найдена новая каталитическая система для энантиоселективного окис-

ления сульфидов диоксидом хлора на основе комплексов ванадия и титана с несимметричным терпеновым лигандом.

На основе терпенофенолов получена серия потенциальных физиологически активных соединений. Осуществлен синтез новых производных терпенофенолов.

8. Грант Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей МК - 3188.2008.3 (2009 г.).

Тема: «Синтез хлоринов с карборановыми фрагментами»

н.с., к.х.н. М. В. Мальшакова

Получено дикарбоксильное производное хлорофилла. Была предпринята попытка одновременно ввести два карборановых фрагмента, используя карборанкарбоновую кислоту, по двум амино-группам диаминохлорина. В ходе реакции была получена смесь продуктов, которую разделить хроматографически не удалось. В результате данных, полученных в течение двух лет, можно сделать вывод о том, что введение двух карборановых фрагментов на периферию хлоринового макроцикла эффективнее осуществлять последовательно.

9. Гранты для молодых ученых и аспирантов УрО РАН

1. Тема: «Асимметрическое окисление сульфидов»

м.н.с., к.х.н. Е.В. Ашихмина

Осуществлено асимметрическое окисление фенилфенацисульфида в присутствии каталитических систем Фуджита, Боляма, модифицированной системы Шарплесса. Изучено влияние различных окислителей на хемоселективность и стереоселективность реакций окисления фенилфенацисульфида. Показано, что диоксид хлора в реакциях асимметрического окисления кетосульфидов приводит к обращению конфигурации образующихся кетосульфоксидов.

2. Тема: «Разработка конструкционных материалов для жестких условий эксплуата-

ции на основе керамических наноламинатов»

н.с., к.т.н. А.В. Надуткин

В ходе выполнения проекта была проведена модернизация экспериментальной базы. На вакуумную печь СШВЭ-1-2,5/25-И2 были установлены два модуля ввода «ADAM-4021-DE» и «ADAM-4018+BE» с подключением к ПК для автоматизации управления процессами термобарического воздействия и оптимизации технологических режимов работы оборудования.

Изучены закономерности гетерофазного взаимодействия в системе $TiC_x - SiO$ в условиях стационарного газового режима над реакционной зоной. Определена решающая роль стехиометрии исходного карбида титана на направление фазовых превращений и кинетику силицирования. Выявленные закономерности фазообразования могут быть объяснены протеканием на поверхности карбидной фазы реакций, приводящих к обмену углерода на кремний и образованию CO в качестве газообразного продукта. Полученные в ходе исследования результаты позволяют оптимизировать технологические режимы получения Ti_3SiC_2 с максимальным выходом целевого продукта при высокотемпературном гетерогенном взаимодействии в системе TiC –газообразный SiO .

Исследование процессов спекания и формирования плотной микроструктуры материалов на основе Ti_3SiC_2 проводилось в следующих системах: $Ti-Si-TiC$, $Ti-SiC$. Выявлена зависимость процессов фазообразования и спекания материалов на основе Ti_3SiC_2 от режимов термообработки.

Пропитка титаном пористых спеченных карбидкремниевых изделий позволяет сформировать на поверхности плотный слой продукта на основе Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$ и SiC толщиной 2-3 мм за счет диффузии титана в пористую карбидкремниевую матрицу.

3. Тема: «Закономерности алкилирования фенолов монотерпеноидами»

н.с., к.х.н. И.В. Федорова

Изучено алкилирование *п*-крезола камфеном в присутствии различных алюминийсодержащих соединений в качестве катализаторов ($(i-PrO)_3Al$, AlH_3 , $AlCl_3$, $(i-Bu)_2AlH$,

EtAlCl_2 , LiAlH_4). Установлено, что крезолы алюминия и изопропилат алюминия являются селективными катализаторами для целевого получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола. Однако остальные изученные катализаторы позволяют селективно получать терпенофенолы с определенным типом терпенового заместителя.

Исследована реакция алкилирования нафтолов камфеном в присутствии фенолята алюминия. Показано, что соотношение исходных реагентов в значительной степени влияет на ход реакции. Кроме того, при алкилировании нафтола-1 камфеном в качестве основного продукта реакции выделен нафтол с изокамфильным строением терпенового фрагмента, а также в значительных количествах образуются продукты с фенхильным строением заместителя.

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

Проект «Создание высокоэффективных антиоксидантов широкого спектра действия на основе терпенофенолов» (гос. контракт № 6123р/8685), реализация которого проводится параллельно по двум темам «Разработка способа получения высокоэффективных антиоксидантов технического назначения» и «Создание функциональных производных терпенофенолов широкого спектра действия».

Руководители: н.с., к.х.н. Е.В. Буравлев, н.с., к.х.н. И.В. Федорова

Изучена реакция алкилирования фенола и изомерных крезолов терпенами и терпеновыми спиртами в присутствии органоалюминиевых и кислотных катализаторов; проведена наработка терпенофенолов с различным структурным типом терпенового заместителя; изучены антиоксидантные свойства терпенофенолов на основе терпеновых спиртов и показано, что антиоксидантные свойства в значительной степени определяются наличием и количеством входящих в состав их молекул гидроксильных групп и атомов кислорода; установлено, что наиболее эффективными антиоксидантами из числа синтезированных терпенофенолов являются 2,6-диизоборнил-4-метилфенол; 2-метил-2-(4-метилпент-3-енил)-хроман и 4-(2-(4-метилциклогексил)пропан-2-ил)фенол, которые проявили

антирадикальную активность выше препарата сравнения. Проведено исследование реакции аминотилирования терпенофенолов на примере изоборнилфенолов с использованием различных аминотилирующих реагентов. Показано, что терпенофенолы с аминотильным фрагментом можно получать по реакции Манниха с высокими выходами и хорошей селективностью, что определило возможность их применения для масштабирования и было использовано для предварительных наработок этих соединений.

По интеграционным программам с СО РАН и ДВО РАН

1. Проект: Научные основы создания и разработка лекарственных препаратов природного и синтетического происхождения.

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

В результате целенаправленного изучения взаимодействия производных хлорофилла а с бис(N,N-диметиламином)метаном и исследования некоторых превращений образующихся аминотилированных производных разработаны методы синтеза не описанных ранее дважды аминотилированных по винильной группе производных хлорина е₆ и дикатионных хлоринов на их основе, 13(2)-диметиламинотильного производного метилфеофорбида а, а также производного хлорина е₆ с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15. Использование предложенного метода аминотилирования и найденных реакций полученных аминотилированных производных позволило получить более 20 не описанных ранее соединений.

2. Проект: Мягкий механохимический синтез: поиск основных закономерностей и применение для получения практически важных силикатов.

Научные руководители: д.х.н., г.н.с. М.А. Рязанов, к.х.н. Б.Н. Дудкин

Продукт механохимического синтеза содержит крупные частицы состава (до 50 мкм): - 32 ат.% Si и 66 ат. % О, соответствующего диоксиду кремния. Состав мелких частиц, от

1 до 5 мкм: - 43 ат % Mg и 47 ат.% O, отвечает гидроксиду магния. Частицы средних размеров от 10 до 20 мкм имеют состав: - 25 ат.% Si, 34 ат % Mg и 51 ат. % O, отвечающего силикату магния. Данные частицы имеют округлую таблетчатую форму, характерную для слоистых структур.

Результаты электронной микроскопии подтверждают наше предположение о диффузионном механизме формирования структуры слоистого силиката, которое в условиях избытка воды лимитируется скоростью встраивания кислородных октаэдров магния в тетраэдрические слои диоксида кремния. Быстрее частицы силиката формируются в частицах размерами 1-10 мкм и менее, обладающих плохо окристаллизованной структурой.

Рентгенограмма продукта мягкого механохимического синтеза представляет собой наложение наиболее интенсивных дифракционных линий гидроксида магния на рентгенограмму ксерогеля кремневой кислоты при отсутствии дифракционных линий кристаллических фаз диоксида кремния. Интенсивности линий гидроксида магния в процессе хранения продукта синтеза в условиях изоляции от окружающей среды перманентно уменьшаются, что свидетельствует о крайне низкой скорости протекания твердофазной реакции синтеза между компонентами после мягкой механической активации (рис. 1).

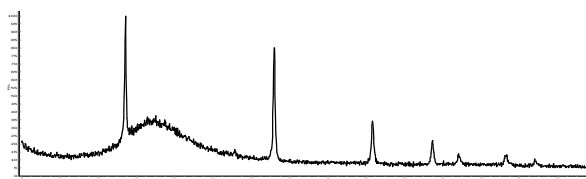


Рис. 1. Рентгеновский спектр образца, синтезированного методом «мягкой» механохимии.

После восьми месяцев хранения продукта, полученного нами методом механохимического синтеза, часть продукта была подвергнута вторичной обработке в течение 25 часов, проводимой по 5 часов в день. Рентгенограмма полученного продукта приведена на рис. 2. Интенсивность линий дифракции гидроксида магния значительно уменьшилась, однако синтез полностью не прошел. Можно сделать вывод, что синтез силиката данным методом требует более длительного времени

активации в условиях механической обработки исходной смеси.

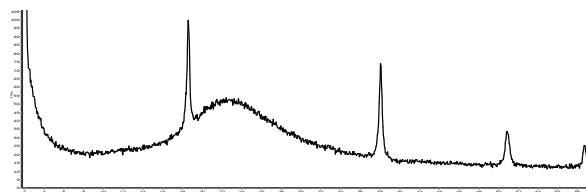


Рис. 2. Рентгеновский спектр образца, синтезированного методом «мягкой» механохимии, снятый после вторичной обработки.

Таким образом, можно сказать, что методом «мягкой» механохимии проведен синтез триоктаэдрического слоистого силиката магния в системе «гидроксид магния – водная кремниевая кислота»; изучение продуктов синтеза в течение длительного хранения позволило сделать вывод, что синтез протекает при участии структурной воды кислоты, как транспортирующего агента.

Показано, что лимитирующей стадией реакции синтеза слоистого силиката методом механохимии является скорость появления молекулярной воды в реакционном пространстве.

3. Проект: Волокнистый наноструктурный оксид алюминия: синтез различными методами, исследование свойств, приложения.

Научный руководитель: к.х.н. Б.Н. Дудкин

Разработаны способы получения селективных слоев керамических мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

Найден способ получения пленки толщиной 1-3 мкм на основе наночастиц оксида алюминия с использованием неорганических золь-гелей. Получение пленок проводилось на подложке из камфоры, которая испарялась во время температурной обработки. Полученные пленки могут использоваться в качестве селективного слоя керамических мембран.

Разработан метод получения композиции золь-гель способом на основе наноразмерных (5-20 нм) частиц оксида алюминия и водорастворимых полимеров, позволяющий проводить обжиг полимерных пленок (получение селективных слоев керамических мембран) при относительно быстром подъеме температуры. Обжиг полимерных пленок, со-

держащих наночастицы оксида алюминия, приводит к получению селективных слоев (мембран) из наночастиц оксида алюминия на керамических подложках и/или прозрачных пленок из наночастиц оксида алюминия, в случае отсутствия подложки.

Установлено, что с увеличением содержания наночастиц оксида алюминия увеличивается монолитность полимерных пленок (уменьшение пористости пленок). При последующем обжиге таких пленок удается избежать образования микроразмерных пор.

4. Проект: Химическая модификация природных полимеров в материалы с заданными свойствами и для получения биотоплива

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

Определен качественный и количественный состав возобновляемого древесного, травянистого сырья, а также их отходов; показано, что исследуемые объекты представляют собой значительно «обогащенное» полисахаридами сырье, что обуславливает его технологическую привлекательность для переработки в биотопливо. С целью облегчения переработки биомассы предложено использовать кислотно-каталитические методы деструкции лигноцеллюлозного сырья в безводных средах, приводящие к получению продуктов с повышенной реакционной способностью к дальнейшим химическим и биохимическим превращениям.

Междисциплинарные проекты фундаментальных исследований, выполняемых в учреждении РАН

1. Тема: Синтез и исследование противовоспалительной активности терпенофенолов и их аминопроизводных

Научный руководитель: доцент, к.х.н.
И.Ю. Чукичева

Наработана серия изоборнилфенолов, имеющих различный характер замещения в ароматическом кольце; с целью наработки производных терпенофенолов по реакции Манниха с высокими выходами получен набор третичных аминометильных производных, содержащих линейные алкильные, циклические и гетероциклические заместители при атоме азота. Проведены исследования

синтезированных соединений на противовоспалительную активность на тесте острого формалинового воспаления на мышах; определена токсичность терпенофенолов и их производных. Уровень противовоспалительной активности 2-морфолинометил-6-изоборнилметилфенола превышает таковую известного лекарственного препарата диклофенак натрия на 33%.

Результаты исследования токсичности показали, что ЛД₅₀ наработанных соединений составляет более 500 мг/кг, что позволяет их отнести к 3 классу токсичности и опасности (по ГОСТ 12.1007-76), за исключением 4-аминометил-2-изоборнил-4-метилфенола, токсичность которого составляет 50 мг/кг (2 класс опасности).

2. Тема: Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и водостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упругодеформационными характеристиками

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

Методом ИК-спектроскопии изучена реакционная способность глицидиловой группы на примере химического взаимодействия N-глицидил-О-хлоранилина с веществами различной химической природы (фенилизоцианат, 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, 2-этил-4-метилимидазол, ИМТГФА, бензойная кислота, анилин).

Исследована кинетика и механизм полимеризации эпоксидов отвердителями различной химической природы (полиам – продукт взаимодействия анилина с формальдегидом и продукт УП-0638/1 – эвтектическая смесь 4,4-диаминодифенилметана и фенилендиамина). Определены наиболее эффективные отвердители и катализаторы для получения тепло- и водостойких связующих.

Изучено влияние системы отверждения, функциональности олигомера и природы модификатора на тепло- и водостойкость связующих. Увеличение функциональности эпоксидного олигомера повышает влагостойкость и теплостойкость полимера на его основе. Такое же влияние на эти характеристики оказывает введение хлорсодержащей низкомолекулярной смолы Оксилан-5.

Проведено изучение условий синтеза композиционных материалов в системах: эпоксидангидридная матрица / анальцимсодержащая порода; эпоксидангидридная матрица / кварц и эпоксидангидридная матрица / оксиды алюминия.

Исследовано модифицирующее влияние минеральных наполнителей на теплостой-

кость и механическую прочность композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного изометилтетрагидрофталевым ангидридом.

Разработаны физико-химические основы технологии производства высоконаполненных композитов на основе эпоксидных полимерных матриц и оксидных наполнителей.

РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ГРАНТАМ ЗАРУБЕЖНЫХ НАУЧНЫХ ФОНДОВ И 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) по теме «Создание физиологически активных соединений на основе низкомолекулярных веществ растительного происхождения» (24.10 2006 г. – 24.10. 2010 г.).

Публикации

МОНОГРАФИИ

1. Н.А.Секушин. Теория RCL-двухполюсников и ее применение для построения моделей в импеданс-спектроскопии. Сыктывкар: СЛИ, 2009, 210 с.

2. К.Г.Боголицын, В.В.Лунин, А.П.Карманов. Физическая химия лигнина. Архангельск: АГТУ, 2009, 450 с.

ЖУРНАЛЫ

Crystal Research and Technology

1. V.Grass, P.Istomin, L.Nazarova. X-ray diffraction refinement of the crystal structure of anosovite prepared from leucoxene // V. 44 (1), 2009. P. 117-122.

Chemistry of Natural Compounds

1. M.V.Mal'shakova, M.G.Korochkina, D.V.Belykh, V.E.Kataev, A.V.Kuchin. Synthesis of conjugates based on chlorin and isosteviol building blocks // Vol. 45, No. 2, 2009. P.187-192.

Synthetic Communications

1. E.V.Buravlev, I.Y.Chukicheva, A.V.Kutchin. Simple Resolution of Racemic Salicylic Aldehydes Having an Isobornyl Substituent // 39, 2009. P. 3639-3646.

Journal of Porphyrins and Phthalocyanines

1. I.S.Tarabukina, M.Kodess, A.V.Kutchin. Aminomethylation of chlorophyll a derivatives using bis(N,N-dimethylamino)methane // 13, 2009. P. 949-956.

Bioorganic & Medicinal Chemistry

1. M.V.Malshakova, A.M.Vinogradov, D.V.Belykh, A.V.Kutchin. Novel boronated chlorin e_6 -based photosensitizers: Synthesis, binding to albumin and antitumour efficacy // 17, 2009. P. 1297-1306

Журнал прикладной химии

1. П.А.Ситников, А.В.Кучин, А.Г.Белых, И.Н. Васенева, М.С.Федосеев. Синтез композиционного полимерного материала в системе эпоксидангидридная матрица/анальцим-монтмориллонит содержащая порода // Т. 82. Вып.7, 2009. С. 1192-1195.

2. Е.Г.Казакова, В.А.Демин. Получение порошковой целлюлозы // Т. 82. Вып. 6, 2009. С. 1033-1036.

3. Е.Г.Казакова, В.А.Демин. Новый способ получения микрокристаллической целлюлозы // Т. 82. Вып. 3, 2009. С. 502-505.

Журнал общей химии

1. П.А.Ситников, А.В.Кучин, А.Г.Белых, И.Н. Васенева. Исследование химических процессов, протекающих при модификации эпоксидных полимеров оксидом алюминия // Т.79. Вып.12, 2009. С.1968-1972.

Доклады академии наук

1. Б.А.Голдин, В.Э.Грасс, А.В.Надуткин, Л.Ю.Назарова. Карбидизация углеродистых пород в условиях высоких температур // Т. 427. №3, 2009. С. 377-379.

2. А.В.Кучин, М.В.Мальшакова, Д.В.Белых, В.А.Ольшевская, В.Н.Калинин. Синтез борированных производных хлорина e_6 с амидной связью // Т.425. № 6, 2009. С. 769-772.

Электрохимия

1. Н.А.Секушин. Эквивалентная схема импеданса Варбурга // Т.45. № 7, 2009. С. 889-894.
2. Н.А.Секушин. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии // Т. 45. № 11, 2009. С. 1403-1408.
3. Н.А.Секушин. Электрохромизм аморфных клеток WO_3 в условиях дефицита протонов // Т.45. № 12, 2009. С.1340-1345.
4. Н.А.Секушин. Универсальная эквивалентная схема электрохимической ячейки // Т. 45. № 3, 2009. С. 372-377.

Химия растительного сырья

1. О.В.Расова, Ю.С.Матвеев, В.А.Демин. Определение содержания марганца в золе целлюлозных полуфабрикатов и его влияние на процессы отбелки целлюлозы пероксидом водорода // № 1, 2009. С. 43-48.
2. А.В.Кучин, Е.В.Ашихмина, С.А.Рубцова, И.А.Дворникова. Терпеновые лиганды как основа каталитических систем для асимметрического окисления фенилфенацетилсульфида // №1, 2009. С. 59-66.
3. И.Ю.Чукичева, И.В.Федорова, А.В.Кучин. Исследование алкилирования п-крезола камфеном в присутствии кислотных катализаторов // № 3, 2009. С. 63-68.
4. А.П.Карманов, В.Ю.Беляев, Л.С.Кочева. Исследование структуры макромолекул лигнинов ржи *Secale sp.* и ячменя *Hordeum sp.* // №4, 2009. С. 15-19.
5. В.А.Белый, Л.С.Кочева, А.П.Карманов. Кислотно-основные свойства лигнинов лекарственных растений родиолы розовой *rhodiola rosea* и серпухи венценосной *Serratula coronata* // №4, 2009. С. 21-23.

Журнал органической химии

1. А.В.Тимшина, С.А.Рубцова, Л.Л.Фролова, И.Н.Алексеев, А.В.Кучин. Асимметрическое окисление этилендиитоацетата вербенона // Т. 45. Вып. 4, 2009. С. 595-600.
2. Е.В.Ашихмина, С.А.Рубцова, И.А.Дворникова, А.В.Кучин. Асимметрическое окисление фенилфенацетилсульфида диоксидом хлора // Т. 45. № 10, 2009. С. 1525-1530.

Известия ВУЗов.**Химия и химическая технология**

1. И.Ю.Чукичева, А.А.Королева, И.В.Тимушева, А.В.Кучин. Пренилирование фенола алифатическими терпеновыми спиртами // Вып. 1, 2009. С. 27-33.

Аграрная Россия

1. Д.В.Кузьмин, А.П.Карманов. Структура лигнинных веществ болотно-подзолистой почвы // Спец. вып., 2009. С. 121.
2. М.В.Миронов, А.П.Карманов, И.Н.Полина. Применение полимерных методов для исследования лигнинов *Avena sativa* и *Brassica oleracea* L. // Спец. вып., 2009. С. 127.
3. В.А.Белый, Л.С.Кочева, А.П.Карманов. Использование ЯМР-спектроскопии для изучения лигнина серпухи венценосной *Serratula coronata* // Спец. вып., 2009. С. 117.

Биотехнология

1. М.А.Торлопов, Д.В.Тарабукин, В.В.Володин, А.Г.Донцов. Получение порошковой целлюлозы и глюкозы ферментативным гидролизом целлюлозы в смеси с крахмалом // № 4, 2009. С. 57-63.

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Правовая защита научных разработок

1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности четыре заявки на выдачу патента РФ на изобретения и одна заявка на товарный знак:

– «Способ получения хвойной кормовой добавки», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка № 200910284, приоритет от 27.01.09 г. (совместная заявка с НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН);

– «Получение полужункциональных сульфатированных производных на основе порошковой целлюлозы, обладающих антикоагулянтной активностью», авторы Кучин А.В., Торлопов М.А., Дрозд Н.Н., Макаров В.А., Давыдова А.И., заявка № 2009118245, приоритет от 13.05.09 г. (совместная

заявка с Учреждением Российской академии медицинских наук Гематологический научный центр РАМН);

– «Способ получения изокамфилфенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2009129301, приоритет 29.07.09 г.;

– «Способ стимулирования роста и развития картофеля», авторы Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., Попов А.В., Тулинов А.Г., Шморгунов Г.Т. (совместная заявка с Государственным научным учреждением Научно-исследовательским и проектно-технологическим институтом агропромышленного комплекса Республики Коми Российской академии сельскохозяйственных наук); «Товарный знак ВЭРВА», заявка №2009708131,

2. Получено два положительных решения на выдачу патента РФ на изобретения.

3. Получено четыре патента РФ на изобретения:

– № 2363770 «Двухслойная монолитная радиопрозрачная пластина», авторы Голдин Б.А., Секушин Н.А., Рябков Ю.И., приоритет от 22.06.07 г., опубл. 10.08.09 г.

– № 2347561 «Средства, обладающие гемореологической, антиагрегантной и антитромбогенной активностью», авторы Кучин А.В., Плотников М.Б., Краснов Е.А., Чукичева И.Ю., Смолякова В.И., Иванов И.С., Буравлёв Е.В., приоритет от 23.04.07 г., опубл. 27.02.09 г. (совместно с ГУ НИИ фармакологии Томского НЦ СО РАН);

– № 2351321 «Средство, увеличивающее мозговой кровоток», авторы Кучин А.В., Плотников

М.Б., Краснов Е.А., Чукичева И.Ю., Смолякова В.И., Иванов И.С., приоритет от 10.07.07 г., опубл. 10.04.09 г. (совместно с ГУ НИИ фармакологии Томского НЦ СО РАН);

– № 2375342 «Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза», авторы Кучин А.В., Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Левчук А.А., Шаганская В.Г., Пученин Е.В., Баранов О.И., приоритет от 22.01.08 г., опубл. 10.12.09 г. (совместно с ОАО Ангарский завод полимеров).

На конец 2009 г. поддерживается в силе 12 патентов РФ, одно свидетельство на товарный знак.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Представлены материалы на региональные и международные выставки и конкурсы:

– Республиканский конкурс «Золотой меркурий 2008 г.» (март 2009 г., г. Сыктывкар) - диплом участника.

– XII Московский Международный салон промышленной собственности «Архимед-2009» (31 марта - 3 апреля 2009 г., г. Москва).

– Выставка в Экспоцентре на Международном конгрессе «Высокие технологии» (апрель, г. Москва).

– Межрегиональная выставка «Российский Север: культура, инновационный потенциал, социальные перспективы» в рамках Северного социально-экологического конгресса (22 апреля), г. Москва.

– IX Московский Международный салон инноваций и инвестиций (26 - 29 августа 2009 г., г. Москва):

1. Создание комплекса природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармакологии (серебряная медаль, диплом);

2. Сорбенты на основе волокнистых материалов из древесины (серебряная медаль, диплом);

3. Разработка препаратов, обладающих широким спектром действия на основе полусинтетических терпенофенолов и их производных (бронзовая медаль, диплом);

4. Щелочестойкая стеклопластиковая арматура и гибкие связи (диплом).

– «Новые и высокие технологии Северо-Восточной Азии-2009», г. Шеньян (Китай), 20 - 28 сентября 2009 г.

– Выставка предприятий Республики Коми в г. Киров, 1 - 3 октября 2009 г.

- Республиканская научная молодежная выставка (10 - 12 декабря 2009 г., г. Сыктывкар) (Гран-при).

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2009 ГОДА

ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СЛАБЫХ КИСЛОТ. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ рН-МЕТРИИ И рК-СПЕКТРОСКОПИИ

М.А. Рязанов

Лаборатория ультрадисперсных систем

Метод рК-спектроскопии – один из вариантов количественного физико-химического анализа (КФХА) гомогенных и гетерогенных систем, который позволяет получить информацию о реальном химическом строении изучаемой системы на основе соответствующей диаграммы состав – свойство. Особенность метода рК-спектроскопии состоит в том, что он позволяет независимо от модели изучаемой системы определить число и устойчивость тех индивидуальных химических форм, которыми обусловлено ее реальное химическое строение. Другие варианты КФХА решают данную задачу на основе соответствия той или иной модели химического строения системы экспериментальной диаграмме состав – свойство. Если такое соответствие в рамках экспериментальной ошибки отсутствует, то приходится переходить к более сложной модели путем увеличения числа ее подгоночных параметров или ставить вопрос об усовершенствовании методики эксперимента.

Одним из наиболее старых вариантов КФХА водных растворов электролитов, восходящим еще к Аррениусу, является метод дифференциальной рН-метрии, позволяющий получить оценку рК-диссоциации слабых кислот на основе анализа экспериментальных кривых рН-метрического титрования их растворов. Для обоснования данного метода необходимо проанализировать теоретическое уравнение кривой нейтрализации слабой (в общем случае многоосновной) кислоты раствором сильного основания. Данное уравнение получается в результате решения следующей системы уравнений (на примере трехосновной кислоты H_3A):

1. Уравнения ЗДМ для реакций диссоциации H_3A :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}, \quad K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]} \quad (1)$$

2. Уравнения сохранения количества анионов в любой точке титрования:

$$C_{HA} \cdot V_0 = ([A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]) \cdot (V + V_0). \quad (2)$$

3. Уравнения электронейтральности раствора в любой точке титрования:

$$([H^+] - K_w/[H^+]) \cdot (V + V_0) + C_{BOH} \cdot V = (3 \cdot [A^{3-}] + 2 \cdot [HA^{2-}] + [H_2A^-]) \cdot (V + V_0). \quad (3)$$

Здесь квадратными скобками представлены концентрации соответствующих ионов в растворе, V_0 – объем взятой для титрования кислоты с концентрацией C_{HA} , V – объем добавленного сильного основания (титранта) с концентрацией C_{BOH} , K_w – ионное произведение воды, K_i – соответствующие константы диссоциации отдельных стадий данной кислоты. В результате решения этой системы уравнений получаем:

$$V = V_0 \frac{C_{HA} \cdot y - [H^+] + K_w/[H^+]}{C_{BOH} + [H^+] - K_w/[H^+]}, \quad (4)$$

где

$$y = \frac{3 + 2[H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_2K_3}{1 + [H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_2K_3 + [H^+]^3/K_1K_2K_3}. \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, что производная $\partial V / \partial pH$ проходит через максимум при

$pH = pK_i = -\lg K_i$. Действительно, в случае одноосновной кислоты эта производная пропорциональна буферной емкости системы, которая максимальна в точке полунейтрализации данной кислоты при $pH = pK_i$.

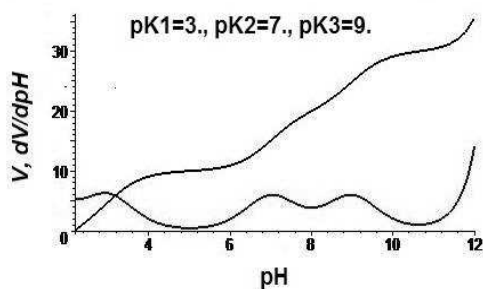


Рис. 1. Кривая нейтрализации трехосновной кислоты для $pK_1=3$, $pK_2=7$, $pK_3=9$.

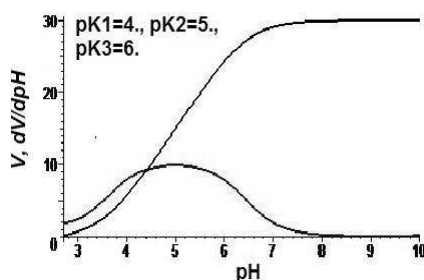


Рис. 2. Кривая нейтрализации трехосновной кислоты для $pK_1=4$, $pK_2=5$, $pK_3=6$.

Полученные результаты иллюстрируются рис. 1 и 2, построенными в случае трехосновной кислоты для двух вариантов: 1) $pK_1=3$, $pK_2=7$, $pK_3=9$; и 2) $pK_1=4$, $pK_2=5$, $pK_3=6$. Эти рисунки показывают, что метод дифференциальной pH-метрии является надежным способом оценки pK диссоциации отдельных стадий многоосновной кислоты или смеси одноосновных кислот только в том случае, когда величины pK_i различаются не менее чем на две единицы.

При практической реализации данного метода возникает еще одна существенная трудность, связанная с нахождением производной $\partial V / \partial pH$ и ее зависимостью от pH . Дело в том, что экспериментальная зависимость $V(pH)$ всегда в той или иной мере отягощена экспериментальной ошибкой, что делает задачу нахождения данной производной некорректной в математическом смысле [1]. Практически все обратные задачи, в которых опреде-

ляются параметры той или иной модели на основании экспериментальной зависимости, являются некорректными, поскольку их решение зависит от экспериментальной ошибки и часто не является единственным или вообще отсутствует. Поэтому эксперимент следует ставить таким образом, чтобы ошибка его была минимальной, а интервал изменения регулируемых переменных был как можно более широким.

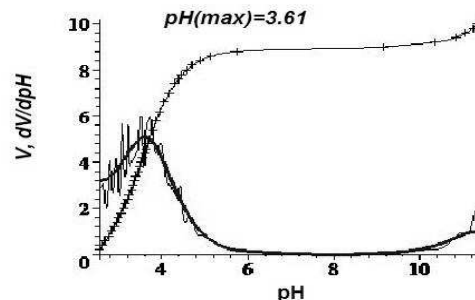


Рис. 3. Титрование 20 см^3 $0,0439 \text{ М}$ муравьиной кислоты раствором $0,0998 \text{ М}$ NaOH ($\sigma=0,01$).

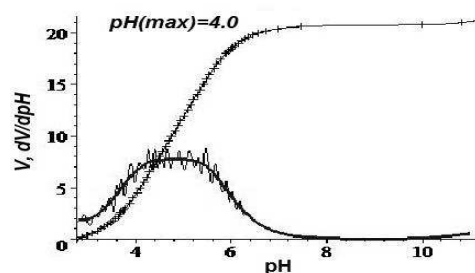


Рис. 4. Титрование 20 см^3 $0,05 \text{ М}$ янтарной кислоты раствором $0,0993 \text{ М}$ NaOH ($\sigma=0,01$).

Обычно экспериментальную зависимость представляют той или иной параболой или сплайном, и затем уже по этой кривой вычисляют соответствующие производные. Однако при этом часто получается довольно нерегулярная зависимость данной производной от независимой переменной, которая может привести к ложным выводам. Поэтому экспериментальную ошибку нужно учитывать уже на стадии представления экспериментальной кривой соответствующей параболой или сплайном. Удобно для этой цели использовать так называемые сглаживающие сплайны, которые позволяют принимать во внимание экспериментальные ошибки. На рис. 3 и 4 приведены результаты титрования мура-

выиной и янтарной кислот и расчета зависимости $\partial V / \partial \text{pH}$ от pH (σ – средняя квадратичная погрешность аппроксимации сглаживающим сплайном). Видно, что на кривой зависимости $\partial V / \partial \text{pH}$ от pH для невыравненных данных имеется множество ложных максимумов, в то время как в случае использования сглаживающего сплайна для муравьиной кислоты максимум $\partial V / \partial \text{pH}$ приходится примерно на величину $\text{pH} \approx \text{pK}_1$, а в случае янтарной кислоты наблюдаются не два максимума, а всего лишь один.

Определенным преимуществом перед дифференциальной pH-метрией обладает метод рК-спектроскопии, впервые предложенный, по-видимому, Ханстоном [2] при изучении констант комплексообразования биомолекул (в частности, протеинов) с мономерами. В основе этого метода лежит предположение, что реакционные участки биомолекул взаимодействуют с мономерами независимо друг от друга или, другими словами, любую многоосновную кислоту можно в первом приближении рассматривать как смесь эквивалентного количества одноосновных кислот. Основное уравнение метода рК-спектроскопии в случае изучения гомогенных растворов имеет вид:

$$\alpha(\text{pH}) = \frac{[\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+]}{V_0 C_{\text{HA}}} (V + V_0) + C_{\text{BOH}} \frac{V}{V_0 C_{\text{HA}}} \equiv \sum_{i=0}^{i=l} q_i \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_i - \text{pH}}}, \quad (6)$$

где $\text{pK}_i = \text{pK}_{\min} + i \Delta \text{pK}$, $l = (\text{pK}_{\max} - \text{pK}_{\min}) / \Delta \text{pK}$. Уравнение (6) выражает условие электронейтральности раствора при условии, что многоосновную кислоту можно рассматривать как смесь эквивалентного количества одноосновных кислот. Здесь q_i – мольная доля соответствующей одноосновной кислоты, характеризующейся величиной $\text{pH} = \text{pK}_i$. Величины pK_i в правой части уравнения (6) меняются с шагом ΔpK . Если в исследуемом растворе кислота с величиной pK_i отсутствует, то $q_i = 0$.

На основе экспериментальной зависимости $V(\text{pH})$ составляется система уравнений вида (6), которая решается методом наименьших квадратов [3] с ограничением на положительные значения корней методом последовательных приближений. Решение ос-

танавливается, если невязка решения становится равной или меньше средней квадратичной погрешности зависимости $\alpha(\text{pH})$. Результаты подобных расчетов приведены на рис. 5 и 6 для муравьиной и янтарной кислот в виде соответствующих гистограмм, получивших название рК-спектров. Величины площади каждой полосы на этих гистограммах равны вероятности того, что величина рК, соответствующая данной полосе лежит в интервале между pK_i и $\text{pK}_i + \Delta \text{pK}$. Уменьшая величину ΔpK , можно повысить точность определения величин pK_i .

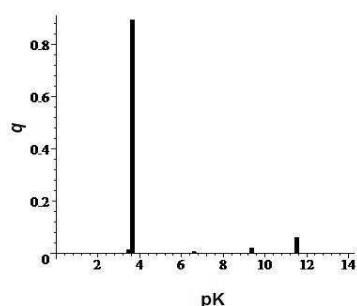


Рис. 5. рК-спектр муравьиной кислоты.

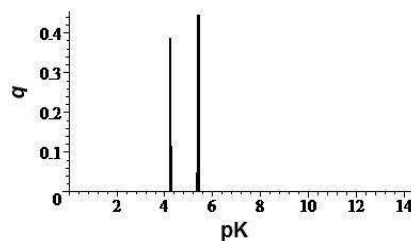


Рис. 6. рК-спектр янтарной кислоты.

В табл. 1 приведены результаты определения рК некоторых кислот по собственным и литературным результатам потенциометрического титрования их водных растворов. Полученные значения рК диссоциации этих кислот хорошо соответствуют справочным данным, а имеющиеся в ряде случаев отклонения обусловлены различиями в величине ионной силы и видом использовавшегося иногда фонового электролита.

В качестве примера применения метода рК-спектроскопии к изучению кислотно-основных свойств природных объектов нами было выполнено потенциометрическое титрование ряда красных вин типа Каберне и красного виноградного сока (рис.7):

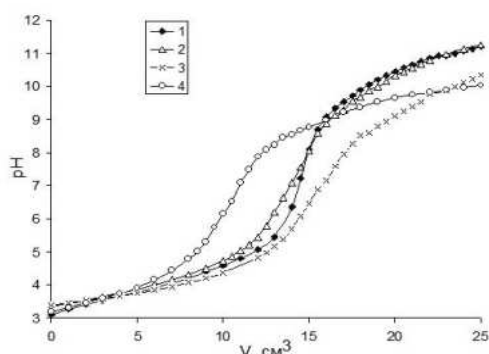


Рис. 7. Кривые титрования 20 см³ Каберне 0,1 М NaOH.

1. Каберне производства ЗАО РПК «Славянский» (Краснодарский край, г. Славянск-на-Кубани);
2. Каберне производства ООО РПК "Красноармейский" (Краснодарский край, станица Марьянская);
3. ЗАО «Детчинский завод» (Калужская обл., село «Детчино»);
4. Красный виноградный сок Rich.

Вино 3 было изготовлено из винограда, выращенного на виноградниках холдинга Gerrus Group на полуострове Тамань.

Таблица 1. Результаты определения рК-диссоциации некоторых кислот методом рК-спектроскопии

Кислота		Метод рК-спектроскопии	Литературные данные
Муравьиная кислота	рК ₁	3.59 ± 0.05	3.752
	рК ₂		
Уксусная кислота	рК ₁	4.582 ± 0.01	4.756
	рК ₂		
Борная кислота	рК ₁	9.28 ± 0.04	9.234
	рК ₂		
Бензойная кислота	рК ₁	4.13 ± 0.02	4.201, 4.212
	рК ₂		
Янтарная кислота	рК ₁	4.21 ± 0.03	4.207, 4.00
	рК ₂	5.40 ± 0.02	5.638, 5.29
Никотинамид аденин динуклеотид фосфат	рК ₁	3.92 ± 0.02	3.874
	рК ₂	6.28 ± 0.02	6.255
Адипиновая кислота	рК ₁	4.45 ± 0.02	4.43
	рК ₂	5.15 ± 0.01	5.277, 5.412
Лимонная кислота	рК ₁	3.106 ± 0.016	3.128
	рК ₂	4.507 ± 0.018	4.761
	рК ₃	5.794 ± 0.016	5.396
Трилон Б	рК ₁	6.24 ± 0.05	ЭДТА: рК ₃ = 6.161
	рК ₂	9.69 ± 0.02	ЭДТА: рК ₄ = 10.262

Полученные рК-спектры представлены на рис. 8:

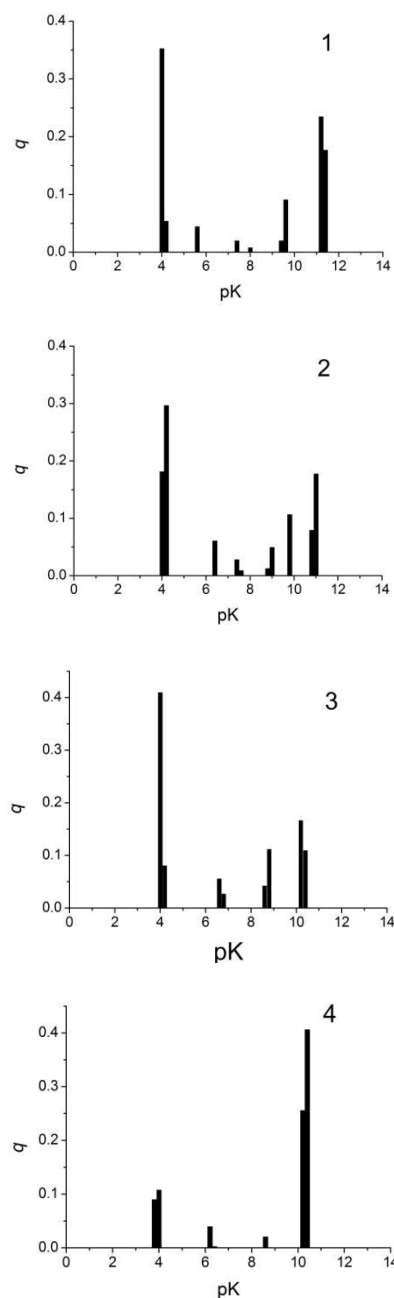


Рис. 8. рК-спектры исследованных вин и виноградного сока

Прежде всего из приведенных здесь рК-спектров можно сделать вывод, что кислотно-основные свойства исследованных вин и виноградного сока обусловлены компонентами с дискретно различающимися кислотно-основными характеристиками и вряд ли определяются столь большим числом кислот (14) и кислотно-основных равновесий (22), как это было сделано в работе [7] при разработке

модели красного вина. На рК-спектрах отчетливо выделяются две группы полос, одна из которых соответствует рК в интервале от 4 до 8, обусловлена, по-видимому, карбоксильными кислотами, а вторая – с $pK \geq 10$, возможно, каким-то полифенольным компонентом. В виноградном соке полифенольные компоненты значительно превышают количество компонентов, которые мы относим к карбоксильным кислотам. Таким образом, если полезные свойства красного вина связаны с наличием в нем полифенольных компонентов, в том числе и ресвератрола [8], то можно сделать вывод, что употребление красного виноградного сока значительно полезнее, чем употребление красного вина. Большим потреблением красного вина и присутствием в нем ресвератрола объясняется так называемый «Французский парадокс» [9], выражающийся в достаточно высокой продолжительности жизни и относительно низкими сердечно-сосудистыми заболеваниями во Франции, несмотря на характерную для французов довольно жирную «диету».

Таким образом, метод рК-спектроскопии может быть успешно использован для изучения кислотно-основных свойств природных объектов и, возможно, для их сертификации.

Литература

1. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 287 с.
2. Hunston D.N. // Anal. biochem. 1975. Vol.63. N 1. P.99-109.
3. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Пер. с англ. Х.Д. Икрамова. М.: Наука, 1986. 230 с.
4. Briggs T.N., Stuehr J.E. // Anal. Chem.. 1975. Vol.47. N 12. P.1916-1920.
5. Рязанов М.А., Рязанов А.М., Злобин Д.А.// Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000. Т.43. Вып. 5. С.150-153.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Изд. 8-ое, перераб. Л.: Химия, 1983. 230 с.
7. Prenesti E., Toso S., Daniele P.G., Zelano V., Ginepro M. Acid-base chemistry of red wine: analytical multi-technique characterisation and equilibrium-based chemical modeling // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 507. P. 263-273.
8. Resveratrol // Wikipedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/Resveratrol>.
9. Schriever Ch., Pendland S.L., Mahady G.B. Red wine, resveratrol, Chlamydia pneumoniae and the French connection // Atherosclerosis. 2003. Vol. 171. P. 379-380.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КЕТОСУЛЬФИДОВ

Ашихмина Е.В., Рубцова С.А., Дворникова И.А., Кучин А.В.

Лаборатория химии окислительных процессов

и лаборатория химии органического синтеза и природных соединений

Реакциям окисления кетосульфидов в настоящее время уделяется все большее внимание. Это связано с перспективами использования кетосульфоксидов в медицине, в асимметрическом синтезе в качестве экстрагентов палладия и платины, регуляторов роста растений, флотореагентов, комплексообразователей металлов. Особое место занимает и привлекает асимметрический синтез хиральных органических соединений с заданной абсолютной конфигурацией асимметрических центров [1, 2].

Кетосульфоксиды, реакционная способность которых обусловлена присутствием в молекуле двух активных центров – сульфи-

нильной и карбонильной групп, представляют собой удобные соединения, как прекурсоры для синтеза хиральных лигандов для асимметрического окисления. Поэтому разработка методов получения кетосульфоксидов, в том числе и в энантиомерно чистом виде, является актуальной проблемой органического синтеза.

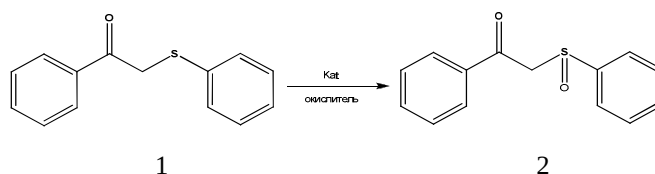
Один из путей получения оптически активных кетосульфоксидов – синтез с использованием хиральных вспомогательных реагентов. Наиболее привлекательны для препаративного использования методы Кагана и Модены с применением модифицированной каталитической системы Шарплесса [изопропи-

лат титана – (+)-диэтилтарtrat – вода]. Хотя эти методы до сих пор преобладают, более перспективными являются методы, использующие необходимые вещества в каталитических количествах. Разработан метод асимметрического окисления сульфидов в присутствии комплексов на основе ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа (система Больма) [3, 4] и в присутствии комплексов на основе титана (IV) с хиральными основаниями Шиффа (система Фуджита) [5, 6]. Эти методы обладают очевидным преимуществом, так как использование небольшого количества хирального катализатора позволяет получить значительные количества оптически активного продукта.

Одним из наиболее интересных и доступных окислителей, выпускаемых в промышленных масштабах, является диоксид хлора. Если в литературе имеется ряд работ по окислению диоксидом хлора различных органических соединений, то такие данные по асимметрическому окислению отсутствуют.

В качестве модельного субстрата для асимметрического окисления был выбран фенилфенацетилсульфид (**1**) (схема 1). В литературе [7] имеются данные об окислении его системой Шарплесса, а также об окислении в присутствии комплекса ванадия (IV) с хиральным лигандом *in situ*:

Схема 1



При воспроизведении реакции в условиях Шарплесса (соотношение реагентов изопропилат титана $Ti(OPr^i)_4$: (+)-диэтилтарtrat ((+)-DET) : вода, равное 1 : 2 : 1), получен ке-

тосульфоксид **2**, структура которого согласуется с литературными данными. Величина энантиомерного избытка, полученная нами (52%), совпадает с описанной в табл. 1.

Таблица 1

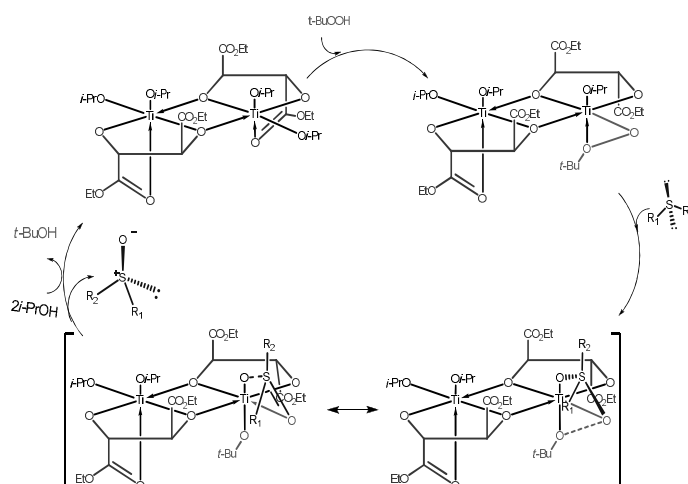
Влияние природы окислителя на изменение энантиомерного избытка фенилфенацетилсульфоксида при окислении в условиях Шарплесса

Окислитель	Выход сульфоксида, %	Энантиомерный избыток, %	$[\alpha]^{20}_D$
Трет-бутилгидропероксид	69	52	+10
Кумилгидропероксид	79	69	+14
Диоксид хлора в толуоле	80	7	-1

Замена *трет*-бутилгидропероксида на кумилгидропероксид в этих условиях приводит к увеличению энантиоселективности, что связано с пространственным строением окислителя (молекула кумилгидропероксида более объемная, чем молекула *трет*-бутилгидропероксида). Сделано предположение, что это приводит к снижению скорости реакции, тем самым, увеличивая энантиомерный избыток продукта. При замене кумилгидропероксида на диоксид хлора при соотношении субстрат : окислитель, равном 1 : 0,5, наблюдается уве-

личение выхода кетосульфоксида и снижение его энантиомерного избытка. Однако в этом случае происходит обращение конфигурации продукта реакции (табл. 1.).

Можно предположить, что образование обращенного изомера связано с изменением стереохимии реакции при действии диоксида хлора. Предполагаемая схема окисления сульфидов *трет*-бутилгидропероксидом в условиях Шарплесса описана в литературе.



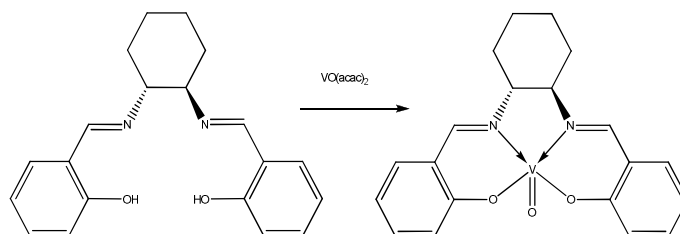
Возможно, что диоксид хлора в отличие от *трет*-бутилгидропероксида в виду стерических трудностей атакует активный центр комплекса титан – диэтилтарtrat с противоположной стороны (схема 2), тем самым, приводя к обращению конфигурации кетосульфоксида. Уменьшение энантиомерного избытка мы объясняем быстрым разрушением комплекса в присутствии окислителя. Наряду с асимметрическим окислением при использовании диоксида хлора происходит преоб-

ладающее окисление с образованием рацемического кетосульфоксида.

Для асимметрического окисления при участии системы Боляма (комплексы ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа в соотношении 1 : 1.5) в качестве исходного соединения ванадия был выбран ацетилацетонат ванадила $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Авторами [8] было показано, что этот комплекс при действии на него хиральных лигандов I-V подвергается ионному обмену и образует комплекс с последними (схема 3):

Схема 3

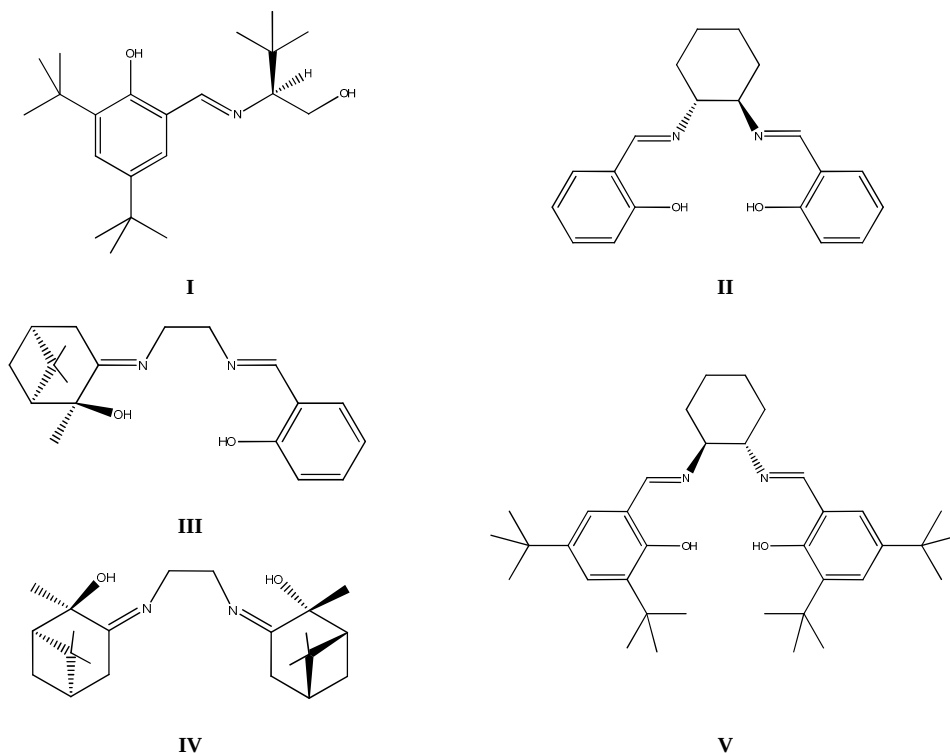


Используя данные работы [8] можно предположить, что хорошей селективности в окислении сульфидов до сульфоксидов можно добиться, используя пространственно затрудненные лиганды. Эти соединения обладают тремя и четырьмя координационными центрами: атомы азота иминогруппы и атомы кислорода спиртовых групп.

В качестве хиральных лигандов в данной работе использовали известные (S)-(-)-2-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиденамин)-3,3-диметил-1-бутанол I и (S,S)-(+)-N,N'-бис(3,5-би-*трет*-бутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамин II. Были также синтезированы не-

симметричный диимин (1S,2S,5S)-3-[[2-[(2-гидроксибензилиден)амино]этил]имино]-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол III и симметричный терпеновый лиганд 3-[(2-гидрокси-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-илиден)амино]этил]имино-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол IV (впервые полученные из энантиомерно чистого 2-гидрокси-пипан-3-она [9]). 2-[(E)-[(1S,2R)-2-[(E)-(2-гидроксифенил)метилен]амино]циклогексил]имино]метил]фенол V получали по известной методике [10]. Лиганды III и IV ранее в реакциях подобного типа не использовались.

Схема 4



Оксокомплексы ванадия с лигандами I-V были получены *in situ* по методике [8] и отдельно не выделялись.

При воспроизведении реакции окисления соединения **1** пероксидом водорода в присутствии комплекса ванадия(IV) с хиральным лигандом **I** получен сульфоксид **2**, структура

которого согласуется с данными [7]. Реакцию проводили при соотношении субстрат : окислитель : катализатор равном 1 : 1 : 0,02; при температуре 0°C в хлороформе в течение 16 часов. Энантиомерный избыток продукта реакции оказался более высоким, чем [7] (табл.2).

Таблица 2

Влияние природы окислителя и лиганда в системе Больма
на изменение энантиомерного избытка фенилфенацетилсульфоксида

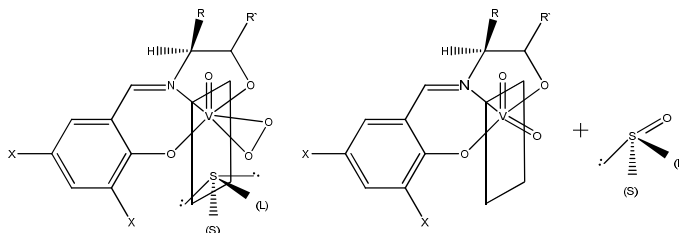
Лиганд в системе Больма	Водный раствор пероксида водорода			Раствор диоксида хлора в хлороформе		
	Выход кетосульфоксида, %	Энантиомерная чистота, %	$[\alpha]_D^{20}$	Выход кетосульфоксида, %	Энантиомерная чистота, %	$[\alpha]_D^{20}$
I	67	76	-16	82	8	-2
II	73	59	+12	84	27	+5
III	67	3	+1	78	32	+6
IV	65	8	-2	76	9	-2
V	77	48	-10	87	11	-2

Применение пероксида водорода в качестве окислителя и каталитической системы с

лигандом **IV** оказалось малоэффективным – продукт реакции образовался со средним вы-

ходом и низкой оптической чистотой. Низкие результаты были получены и при использовании катализатора с лигандом **III**. Наибольший выход целевого сульфоксида достигнут в присутствии каталитической системы с лигандом **V**. Наибольший энантиомерный избыток получен с системой Больша на основе соединения **I**.

Е.В.Федоровой установлено, что комплексы ванадила (VO^{2+}) с хиральными лигандами **I-V** являются монопероксокомплексами [11]. В



В комплексах VO^{2+} с лигандами **II-V** пероксидный кислород находится над плоскостью, в которой располагается молекула. Лиганд в данном случае не экранирует подступы к пероксидным атомам кислорода и атака по атому кислорода может происходить с нескольких сторон. Этот фактор и определяет более низкую энантиоселективность полученных сульфоксидов (табл. 2.).

Окисление диоксидом хлора при соотношении субстрат : окислитель, равном 1 : 0,5, привело к наибольшему энантиомерному избытку продукта при участии каталитических систем с терпеновым лигандом **III**, (табл. 2). Окисление в присутствии катализаторов с лигандами саленового типа привело к неудовлетворительным результатам. Мы предполагаем, что это связано с разрушением комплексов водой и их неустойчивостью к данному окислителю. В этих условиях система Больша с несимметричным терпеновым лигандом **III** оказалась более устойчивой.

Применение в реакциях асимметрического окисления диоксидом хлора комплексов с саленовыми лигандами наиболее интересные результаты были получены для лиганда **V**. Возможно, это связано с пространственными затруднениями при образовании комплекса с довольно объемным лигандом.

Увеличение выхода продукта и снижение его энантиомерной чистоты при использовании диоксида хлора объясняется конкурирующим окислением кетосульфида оптически неактивным пероксокомплексом ванадия [11].

Увеличение количества катализатора до 0,10 мол% не привело к изменению химического выхода целевого продукта, который со-

ставлял 77-78%. В этом случае произошло некоторое увеличение его энантиомерного избытка (от 20% до 36%). При увеличении количества катализатора реакция асимметрического окисления идет быстрее. Повышение температуры реакции не оказывает существенного влияния ни на химический выход сульфоксида, ни на его оптическую чистоту.

Асимметрическое окисление кетосульфида **1** кумилгидропероксидом в присутствии биядерных мостиковых комплексов [12] на основе титана (IV) с выше описанными хиральными лигандами **I-V** (система Фуджита (соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{хиральное основание Шиффа}$, равное 1 : 10 : 2)) позволило получить наибольший энантиомерный избыток фенилфенацилсульфоксида при участии катализатора с лигандом **V**. Реакцию проводили при соотношении субстрат : окислитель : катализатор равном 1 : 1 : 0,65, в хлористом метиле при температуре 0°C в течение 16 часов. Были получены кристаллы фенилфенацилсульфоксида (табл. 3).

Применение кумилгидропероксида в качестве окислителя и катализатора с несимметричным терпеновым лигандом **III** оказалось малоэффективным – продукт реакции образовался со средним выходом и низкой оптической чистотой. Низкие результаты были получены и при окислении при участии системы Фуджита с симметричным дииминем **IV** тем же окислителем. Наибольший выход целевого сульфоксида (80%) достигнут при использовании каталитической системы с лигандом **II**, а наибольший энантиомерный избыток при использовании каталитической системы с лигандом **V**.

Таблица 3

Влияние природы окислителя и лиганда в системе Фуджита на изменение энантиомерного избытка фенилфенацетилсульфоксида

Лиганд в системе Фуджита	Кумилгидропероксид			Раствор диоксида хлора в хлороформе		
	Выход кетосульфоксида, %	Энантиомерная чистота, %	$[\alpha]^{20}_D$	Выход кетосульфоксида, %	Энантиомерная чистота, %	$[\alpha]^{20}_D$
I	76	59	-12	79	8	+2
II	80	42	-9	83	28	+6
III	69	10	+2	80	47	-10
IV	69	1	+1	76	6	+1
V	78	84	+18	84	27	-5

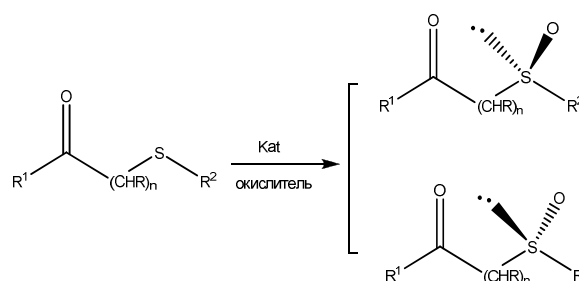
Замена кумилгидропероксида в данной системе на диоксид хлора приводит к увеличению выхода кетосульфоксида и снижению его энантиомерного избытка. Как и в случае применения реактива Шарплесса, происходит обращение конфигурации продукта реакции (табл. 3).

Окисление диоксидом хлора в присутствии саленовых комплексов приводит к снижению энантиомерного избытка сульфоксида в сравнении с использованием кумилгидропероксида в тех же условиях. Снижение энантиомерного избытка может быть объяснено разрушением комплекса в присутствии диоксида хлора и конкурирующим окислением диоксидом хлора до рацемического кетосульфоксида. При участии комплексов с терпеновыми лигандами наблюдается противоположный результат – энантиомерный избыток сульфоксида при окислении диоксидом хлора выше, чем при окислении кумилгидропероксидом. Наиболее эффективно применение каталитической системы с несимметричным диимином **III**, которое позволило получить продукт с энантиомерным избытком в 47%, (табл. 3).

При окислении соединения **1** в сульфоксид **2** максимальный энантиомерный избыток (84%) получен для каталитической системы Фуджита с лигандом **V**, несколько ниже ее кетосульфоксида для комплекса ванадия (IV) с лигандом **I** и системы Шарплесса (77% и 69% соответственно).

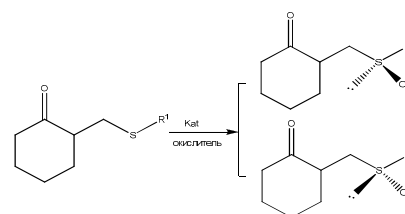
Описанные ранее результаты окисления модельного соединения позволили выбрать наиболее эффективные каталитические системы для сульфоксидирования α -, β -, γ -кетосульфидов:

Схема 4



3, 5, 7-9.

10-14



4, 6

15, 16

3, 13

 $R^1 = \text{CH}_3$; $R = \text{C}_3\text{H}_7$; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$; $n = 1$
4, 15 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$
5, 14 $R^1 = \text{CH}_3$; $R = \text{C}_3\text{H}_7$; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $n = 1$
6, 16 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
7, 10 $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 0$
8, 11 $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{CH}_3$; $R = \text{H}$; $n = 1$
9, 12 $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $R = \text{H}$; $n = 1$

Окислению были подвергнуты известные соединения **7-9**, а также впервые полученные соединения **3-6**.

В результате окисления соединений **7** и **8**

при участии комплекса титан–лиганд **V** удалось получить сульфоксиды **10** и **11** с энантиомерным избытком 77% и 64% соответственно (табл.4).

Таблица 4

Зависимость энантиомерного избытка кетосульфоксидов от расположения кето-группы и атома серы в исходном кетосульфиде при окислении различными каталитическими системами

Кетосульфиды	Энантиомерный избыток сульфоксида, %		
	Система Шарплесса	Система Больма	Система Фуджита
S-этилацетат	55	73	77
1-метилтио-2-пропанон	52	57	64
3-(гексилтиометил)-4-метил-2-пентанон	24	43	46

Кетосульфоксид **12** получен с энантиомерным избытком не более 19%. Другие каталитические системы и окислители не дали увеличения энантиомерного избытка сульфоксида **12**. Вероятно, это связано с пространственными затруднениями, которые оказывают заместители у атома серы в исходном сульфиде **9**, а также понижением нуклеофильности атома серы под влиянием бензильной группы. Свободная пара электронов атома серы находится в сопряжении с ароматическим кольцом, и окисление, в целом, затруднено как на стадии получения сульфоксида, так и на стадии превращения последнего в сульфоксид.

При окислении γ -кетосульфидов **3-6** получены кетосульфоксиды **13-16** в виде смесей диастереомеров. Диастереомерный избыток соединений **13-16** (*d.e.* 20-46%) определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C по интегральной интенсивности парных сигналов атомов углерода.

Окисление диоксидом хлора вышеперечисленных субстратов в присутствии системы Шарплесса и комплексов титана (IV) с хиральными основаниями Шиффа также приводит к обращению конфигурации кетосульфоксидов, которое мы отмечали при окислении соединения фенилфенацилсульфида. Применение каталитических систем на основе ванадия (IV) и титана (IV) позволило увеличить энантиомерный избыток кетосульфоксидов.

Интересно отметить, что, чем большим количеством σ -связей отделена кето-группа от атома серы в исходном кетосульфиде, тем меньше величина энантиомерного избытка образующегося кетосульфоксида. Полученные результаты можно объяснить электронными эффектами кето-группы, определяющими способность атома серы координироваться с катионами металлов. Чем менее прочен комплекс, тем больше селективность реакции, так как большую роль в образовании комплекса играют стерические факторы. Так в α -кетосульфиде из-за отрицательного мезомерного и отрицательного индуктивного эффектов электронная плотность у атома серы минимальна, вследствие чего координация сульфида с катализатором незначительная, а значит, получается больший энантиомерный избыток продукта реакции. В β -кетосульфидах отсутствие мезомерного и затухание индуктивного эффектов приводят к лучшей координации молекул сульфида к комплексу, а следовательно, меньшему энантиомерному избытку образующегося кетосульфоксида. В γ -положении индуктивный эффект практически не проявляется, поэтому величина ее γ -кетосульфоксида меньше, чем ее α -, β -кетосульфоксидов.

Таким образом, осуществлено асимметрическое окисление в присутствии каталитических систем Фуджита, Больма, модифицированной системы Шарплесса. Для увеличения энантиомерного избытка кетосульфокси-

дов помимо выбора центрального иона металла практически важен и молекулярный дизайн хиральных лигандов. Лиганд должен содержать способные к связыванию с металлом функциональные группы, соответствующие молекулярные элементы симметрии, заместители, способные дифференцировать разные области окружающего пространства стерически и электронно. Введение заместителей в ароматическое ядро салицилового альдегида приводит к повышению стереодифференцирующей способности катализаторов. На энантиомерный избыток и конфигурацию кетосульфоксидов оказывает влияние строение исходного кетосульфида и природа окислителя. При замене стандартных окислителей (*трет*-бутилгидропероксида, кумилгидропероксида, пероксида водорода) на диоксид хлора наблюдается увеличение выхода продукта реакции и снижение его энантиомерного избытка. Однако в этом случае происходит обращение конфигурации кетосульфоксида. Чем большим количеством σ -связей отделены два активных центра (кето-группа и атом серы) друг от друга в исходном кетосульфиде, тем меньше величина энантиомерного избытка образующегося кетосульфоксида.

Литература

1. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. — М.: Наука, 1998. 144 с.
2. Rouhi F. M. C&EN Washington. Chiality at work. Chemical&Engineering News, 18 (2003). P. 56-61.
3. Лоуренс Д.Р., Бенетт П.Н. Клиническая фармакология. М.: Медицина, 1993. 366 с.
4. Jacobsen E.N., Pfaltz A., Yamamoto H. Comprehensive Asymmetric Catalysis. — Berlin: Springer-Ferlag, 2000. 405 с.
5. Nelson S.G., Peelen T.J., Wan Z. Catalytic Asymmetric Acyl Halide-Aldehyde Cyclocondensations. A Strategy for Enantioselective Catalyzed Cross Aldol Reactions // J. Am. Chem. Soc., 41 (1999). P. 9742-9743.
6. Maruoka K. Ooi T. Enantioselective Amino Acid Synthesis by Chiral Phase-Transfer Catalysis // Chem. Rev., 103 (2003). P. 3013-3028.
7. Bolm C., Bienewald F. Vanadium-catalyzed asymmetric oxidation // Angew. Chem. Int. Ed., 34 (1995). P. 2640-2643.
8. Plass W. Oxovanadium(IV) and -(V) Complexes with Aminoalcohol Ligands: Synthesis, Structure, Electrochemical and Magnetic Properties // Eur. J. Inorg. Chem., (1998) P. 799-805.
9. Дворникова И. А., Фролова Л.Л., Чураков А.В., Кучин А.В. Новый несимметричный лиганд саленового типа из энантиомерно чистого 2-гидроксипинан-3-она // Изв. АН. Сер. хим., 6 (2004). С. 1270-1273.
10. Liu G., Cogan D. A., Ellman J. A. Catalytic Asymmetric Synthesis of *tert*-Butanesulfinamide. Application to the Asymmetric Synthesis of Amines // J. Am. Chem. Soc., 119 (1997). P. 9913-9914.
11. Федорова Е.В. Окисление органических сульфидов пероксидом водорода в присутствии ванадиевых пероксокомплексов. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. / Е.В. Федорова. Москва, 2003. 150 с.
12. Belokon Y.N., Caveda-Cepas S., Green B., Ikonnikov N.S., Khrustalev V.N., Larichev V.S., Moscalenko M.A., North M., Orizu C., Tararov V.I., Tasinazzo M., Timofeeva G.I., Yashkina L.V. The Asymmetric Addition of Trimethylsilyl Cyanide to Aldehydes Catalyzed by Chiral(Salen)Titanium Complexes // J. Am. Chem. Soc., 16 (1999). P. 3968-3973.

ТЕРПЕНОФЕНОЛЫ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Чукичева И.Ю., Буравлёв Е.В., Федорова И.В., Кучин А.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Малотоксичные фенольные антиоксиданты находят применение, прежде всего, в материалах, контактирующих с человеком, в полимерной, резинотехнической, пищевой и косметической промышленности. В связи с широким спектром применения фенолов представляется важным и интересным разрабатывать подходы к синтезу замещенных фенолов с использованием эффективных катализаторов.

Нами разработан способ селективного синтеза *орто*-терпенофенолов с различным структурным типом терпенового заместителя. Мы получили аналог широко используемого антиоксиданта ионола – 2,6-диизоборнил-4-метилфенол. Выполнен цикл исследований по синтезу оснований Манниха на основе терпенофенолов. Полученные аминопроизводные терпенофенолов являются аналогами известных под маркой «Агидол» стабилизаторов полимеров.

В настоящее время проводятся испытания терпенофенолов и их аминопроизводных в качестве технических антиоксидантов и стабилизаторов в различных областях промышленности.

Совокупность изменений в полимерных материалах, приводящих к ухудшению качества и сокращающих срок службы изделий, называют старением полимеров. Среди химических процессов, протекающих в полимерах при его старении, наибольшую роль играет термоокислительная деструкция - превращения полимера под влиянием теплоты и кислорода. Эти процессы можно затормозить введением в полимер необходимого количества специальных химических веществ – стабилизаторов. По защитному действию стабилизаторы можно разделить на следующие основные классы: антиоксиданты, светостабилизаторы, антиозонаты.

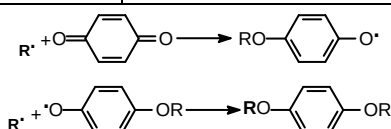
Антиоксиданты защищают полимер от разрушения под действием теплоты и кислорода. Это наиболее важная группа стабилизаторов, применяющихся для защиты почти всех полимерных материалов. Пластмассы значительно различаются по своей внутренней устойчивости к окислению. Например, по-

листирол очень устойчив при обычной температуре обработки. Ненасыщенные полимеры более чувствительны к окислению.

По механизму действия эти ингибиторы можно разделить на три класса. Первый класс – ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами. К ним относятся фенолы, ароматические амины, аминифенолы, гидросиламины, ароматические многоядерные углеводороды. Второй – ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными (R) радикалами. К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные (стабильные) радикалы, молекулы йода и др. Третий класс составляют ингибиторы, разрушающие гидропероксиды. В реакциях автоокисления главный инициатор – это гидропероксиды (ROOH) (схема).

Схема

Зарождение цепей окисления:	$RH \rightarrow R^{\bullet}$
Продолжение цепей окисления:	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$ $RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$
Обрыв цепей окисления:	$RO_2^{\bullet} + InH \rightarrow ROOH + In^{\bullet}$ $R^{\bullet} + InH \rightarrow RH + In^{\bullet}$



Светостабилизаторы защищают полимеры от разрушения под действием солнечного света. Поглощение света приводит к образованию радикалов и сопровождается деструкцией полимера. Так как при этом усиливаются также окислительные процессы, светостабилизаторы вводятся в полимер вместе с антиоксидантами.

Светостабилизаторы имеют особое значение для защиты изделий с большой удельной поверхностью – пленочные изделия, химические волокна.

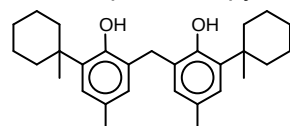
Антиозонаты защищают полимер от разрушения при действии озона. Их применяют почти исключительно для защиты резиновых изделий - шин, РТИ, обуви и пр. Основной путь предотвращения озонной деструкции

каучуков и резин – поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями каучуков и резин.

На сегодняшний день известны и активно применяются разнообразные антиоксиданты–стабилизаторы американского и европейского производства. Из них можно выделить следующие типы стабилизаторов.

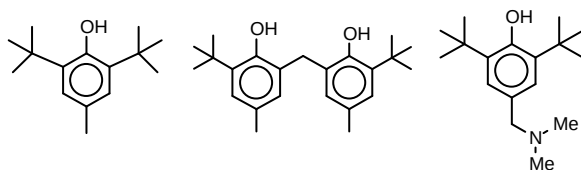
Стабилизаторы серии Апох – высокомолекулярные фенольные антиоксиданты, использующиеся в процессе получения и конечного применения полимеров разнообразного назначения.

Lowinox WSPTDS – неокрашенные фенольные антиоксиданты широкого круга эластомеров, полиолефинов и других пластиков.



Lowinox WSP

Среди антиоксидантов российского производства следует отметить Агидол-1 (Ионол) (зарубежные аналоги – Naugard BHT, Vanlube PCX, CAO-3 Antioxidant, Lowinox BHT). Это эффективный стабилизатор широкого спектра полимерных материалов, различных видов каучуков. Является термостабилизатором полиолефинов, полистирола, термопластичных клеев и покрытий, защищает от окисления смазочные и трансформаторные масла, бензины, различные виды топлив.



Агидол-1

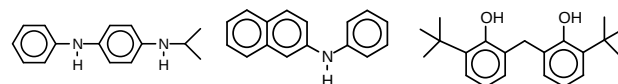
Агидол-2

Агидол-3

Агидол-2 – неокрашивающий и необесцвечивающий антиоксидант. Используется для светлых изделий при стабилизации резин, пластмасс, волокон. Агидол-3 – применяется как ингибитор термополимеризации, позволяет продлить срок хранения топлив до 6 лет.

Для предотвращения старения каучуков в процессе хранения на стадии синтеза в их состав вводят противостарители. В ассортименте применяемых в шинной и резинотехнической промышленности химикатов - добавок 43% приходится на противостарители.

Оценка эффективности терпенофенольных соединений в качестве противостарителей проводилась на базе Волгоградского государственного университета в сравнении с широко применяемыми в настоящее время в резиновой промышленности противостарителями аминного типа: Диафеном ФП (N'-фенил-N'-изопропил-p-фенилендиамин) и Нафтамом 2 (фенил-β-нафтиламин), и противостарителем фенольного типа 2,6-диизопропил-4-метилфенол (Ионол или Бисалкофен БП). Необходимость замены Нафтама 2 связана с его канцерогенностью, а Диафена ФП и его импортных аналогов – с тем, что в процессе эксплуатации изделия они улетучиваются, а также в связи с закрытием его производства на ОАО «Азот» (г. Кемерово).

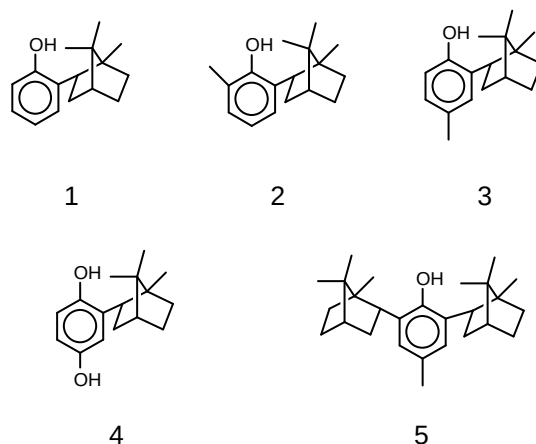


Диафен

Нафтам 2
(неозон)

Бисалкофен

Анализ изменения физико-механических свойств каучуков после старения показывает, что все исследуемые терпенофенолы проявляют свойства противостарителей. 4-метил-2-изоборнилфенол 3 в данной серии испытаний показал лучшие физико-механические свойства, что говорит о его достаточно высокой антиокислительной активности.



1

2

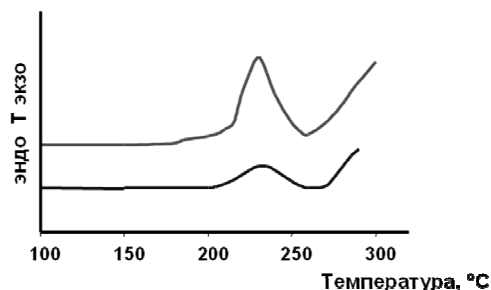
3

4

5

Наименьшей потерей прочности при разрыве обладают образцы, содержащие 4-метил-2-изоборнилфенол: прочность на 30% больше применяемого в промышленности нафтама 2. Эти образцы обладают лучшими показателями изменения относительного уд-

линения (на 60% меньше по сравнению с упомянутым выше нафтамом 2). С целью подтверждения того факта, что 4-метил-2-изоборнилфенол **3** выполняет роль ингибитора термоокислительных процессов в каучуке, проведены термографические испытания.



- Образец с терпенофенолами
- Контрольный образец

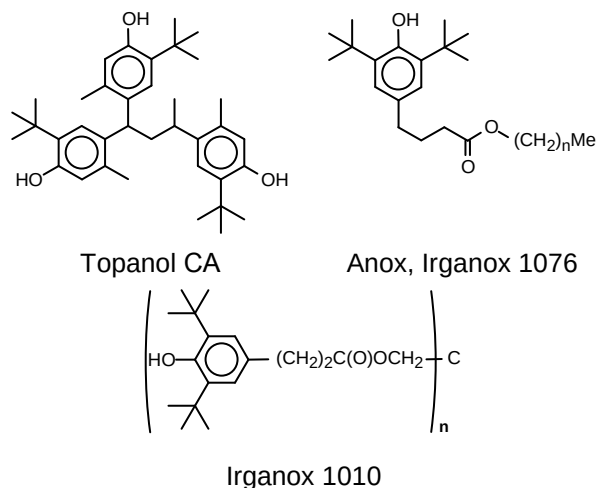
Рис. 1. Термический анализ резиновых смесей в присутствии 4-метил-2-изоборнилфенола.

Испытания проведены на дериватографе системы «Эрдэли и Паулик».

На рис. 1 в области температур около 180 °C для чистого каучука наблюдается экзотермический эффект, обусловленный протеканием в полимере термоокислительного процесса. У образца, содержащего 4-метил-2-изоборнилфенол, начало экзотермического эффекта смещается в область более высоких температур (около 210 °C), а также уменьшается площадь экзотермического пика. Это свидетельствует о том, что термоокислительные процессы в присутствии 4-метил-2-изоборнилфенола протекают менее интенсивно. Таким образом, в настоящее время исследования указанных терпенофенолов продолжаются. Подбираются различные рецептуры для получения каучуков. Кроме того, активно исследуются аминометилпроизводные ТФ — основания Манниха.

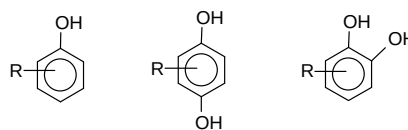
Полученные *орто*-терпенофенолы были испытаны как стабилизаторы синдиотактических полистиролов в Варшавском Исследовательском институте промышленной химии. Сравнение проводили с широко используемыми стабилизаторами полимеров Irganox 1076, Irganox 1010, Topanol.

Полусинтетические терпенофенолы (**2** и **4**) показали результаты лучше, чем известные промышленные стабилизаторы полистирола.



Получение из нефтяных фракций различных продуктов нефтехимии — этилена, пропилена, стирола и других ценных мономеров — осуществляется путем пиролиза. Все олефиновые продукты пиролиза являются термически нестабильными и склонны к образованию побочных некондиционных полимерных производных, которые оседают на рабочих поверхностях оборудования, приводя к его забивке полимерными отложениями. Часто процессы полимеризации предотвращают путем гидрирования водородом, однако ресурсы водорода на нефтехимических производствах строго лимитированы. Поэтому основным средством борьбы с нежелательной термopolyмеризацией непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза в нефтехимии является применение ингибиторов полимеризации.

Для этих целей широко используются пространственно-затрудненные фенолы: различные агидолы, третбутилпирокатехин, «древесно-смоляной ингибитор» (смесь фенолов, образующихся при пирогенетической переработке древесины), коксохимические фенолы в виде стандартизированных продуктов (Дифена, ФЧ-16, ПКФ). Высокую ингибирующую способность коксохимических фенолов обеспечивают двухатомные фенолы — гидрохинон и пирокатехин, которые способны к образованию хинонов вследствие фенол-хиноновых таутомерных превращений.



Дифен, ФЧ-16, ПКФ

Общий недостаток техногенных фенолов – высокая растворимость в воде. Этот недостаток является экологически опасным, поскольку может привести к реэкстракции применяемых фенольных ингибиторов в сточные воды данного производства.

В качестве ингибитора термополимеризации жидких продуктов пиролиза исследовали 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (**5**) и 3-изоборнилпирокатехин (ТБПК – **4**) в количестве 0,005-0,025 мас.%. Предлагаемые ингибиторы проявляют высокие ингибирующие свойства при высокотемпературной (130°C) переработке пирооконденсатов. Ингибирующая активность терпенофенолов (**4,5**) превышает аналогичные показатели прототипа – ионола и *трет*-бутилпирокатехина.

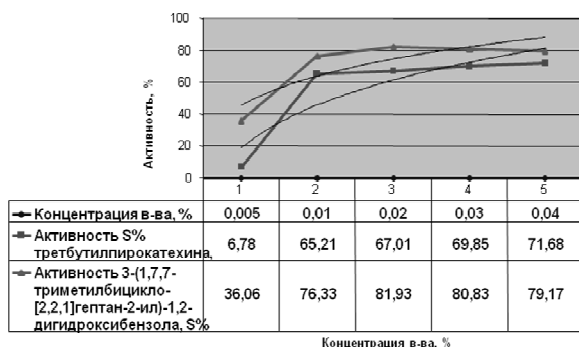


Рис.2. Сравнительный график ингибирующей активности 3-изоборнилпирокатехина и *трет*-бутилпирокатехина на пирооконденсате.

3-Изоборнилпирокатехин **4** проявляет значительно более высокие ингибирующие свойства. Уже при минимальном расходе – 0,01 масс.% степень ингибирования образца **4** составляет более 76%, что значительно выше эффекта, проявляемого ТБПК. Эффективность ТБПК при минимальных расходах в сравнении с предлагаемым ингибитором **4** значительно ниже (примерно 65%), и во всем интервале концентраций не превышает эффективности 3-изоборнилпирокатехина (рис. 2).

Степень ингибирования диалкилированного *пара*-крезола **5** уже при минимальном расходе – 0,01 масс.% составляет примерно 50%, что значительно выше эффекта, проявляемого Ионолом, эффективность которого при минимальных расходах в сравнении с предлагаемым ингибитором не просто значительно ниже, а даже отрицательна и во всем

интервале концентраций не превышает эффективности терпенофенола (рис.3).

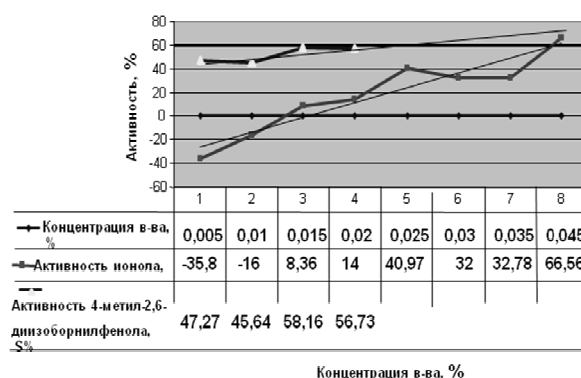
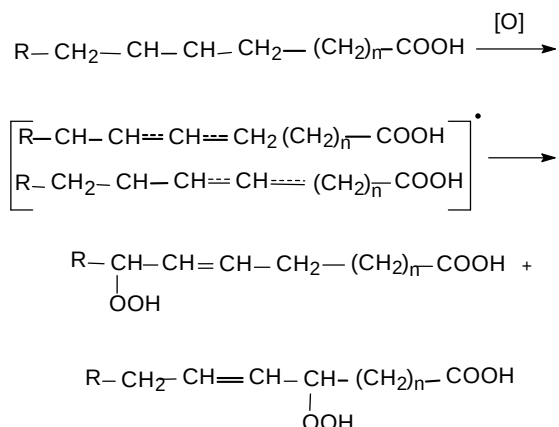


Рис.3. Сравнительный график ингибирующей активности ионола и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на кубовом продукте колонны.

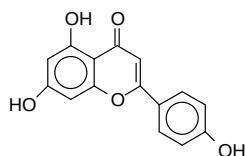
Таким образом, применение терпенофенолов в качестве ингибиторов термополимеризации при переработке пирооконденсатов позволяет с высокой эффективностью ингибировать нежелательный процесс образования термополимеров, что позволит увеличить межремонтный пробег ректификационных колонн, кипятильников и теплообменников нефтеперерабатывающих производств. Для промышленности это может принести значительный экономический эффект, ибо простой такого производства в течение только одних суток несет убыток не менее 18 млн.руб. в ныне сложившихся ценах.

Фенолы относятся к разряду имеющих специфический запах соединений ароматического ряда, терпенофенолы в результате синтеза утрачивают специфический фенольный аромат, и их органолептические свойства существенно отличаются от аналогичных свойств незамещенных фенолов и крезолов. Этот фактор способствует значительному улучшению условий труда при использовании терпенофенолов в качестве ингибитора в отличие от аналогов ФЧ-16 и ПКФ.

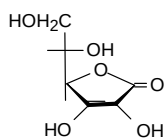
Наиболее целесообразно использование антиокислителей для сохранения жировых продуктов, способных окисляться на свету под влиянием кислорода и тепла до гидропероксидов. В ходе дальнейшего окисления последних образуются токсичные альдегиды, кетоны, низкомолекулярные жирные кислоты и др. соединения.



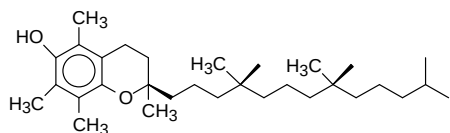
Жировые продукты содержат определенное количество природных антиоксидантов, среди которых наибольшее значение имеют токоферолы (витамин Е). К природным антиоксидантам относятся и эфиры галловой кислоты, некоторые флавоны, гваяковая кислота. Аскорбиновая кислота (Е 300) и ее производные используются для защиты от окислительной порчи пищевых жиров и т.д.



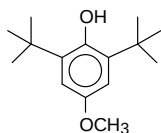
Флавоны



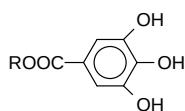
Аскорбиновая кислота (Е 300)



Токоферолы (Е 306-309)



Бутилксианизол (Е 320)



Галлаты (Е 310 - 312)

В качестве синтетических антиоксидантов предложено значительное количество веществ, среди которых известны *о*- и *п*-диполифенолы, эфиры галловой кислоты, бутилокситолуол (Е 321 – ИОНОЛ) и бутилоксианизол (Е 320). Наибольшее распространение в мире получили бутилокситолуол (ИОНОЛ) и бутилоксианизол. Этими веществами также можно пропитывать упаковочный материал для жиров и изделий, содержащих значительное количество жира.

При проведении токсикологических исследований на животных установлено, что сам ионол не оказывает канцерогенного действия, но усиливает канцерогенность некоторых других химических веществ. Химическая структура ионла предполагает возможность задержки процессов обмена, а жировая нагрузка усиливает его токсичность.

В результате проведенных токсикологических исследований выявлено, что терпенофенолы и их производные не являются токсичными веществами и относятся к третьему, а наиболее перспективное соединение – 2,6-диизоборнил-4-метилфенол – к четвертому классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». Для синтезированных нами терпенофенолов и их производных $LD_{50} > 5$ г/кг.

Низкая токсичность терпенофенолов обуславливает возможность применения их в качестве пищевых антиоксидантов.

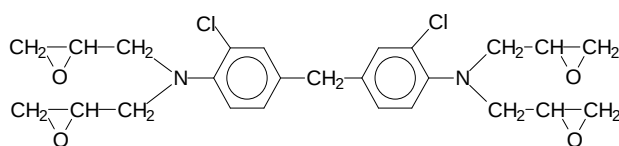
Таким образом, синтезированные нами полусинтетические терпенофенолы в сравнении с используемыми в промышленности антиоксидантами-стабилизаторами являются более активными, нетоксичными стабилизаторами широкого спектра назначения.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

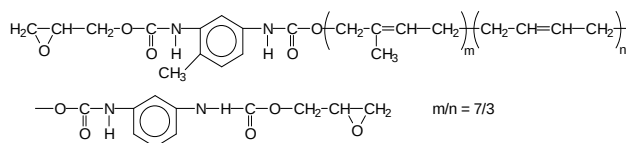
Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н.

Группа технологии композиционного материала

В работе [1] нами были изучены химические процессы, протекающие между оксидом алюминия и фенилглицидиловым эфиром, установлено модифицирующее воздействие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на эпоксиполимерную матрицу (эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид). В представленной работе в качестве объектов исследования были выбраны следующие соединения, содержащие глицидиловые группы:



Тетраглицидиламин 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (ЭХД)



Полидивинилизопренуретанэпоксид (ПДИ-ЗА)

В отличие от олигомера ЭД-20, молекула ЭХД имеет более компактное строение и большее количество функциональных групп. В состав ПДИ-ЗА входят бутадиеновые фрагменты, что придает материалу значительную эластичность.

В качестве отвердителей олигомера ПДИ-ЗА применяют ангидриды кислот (малеиновый, изометилтетрагидрофталевый), м-фенилендиамин, анилин, *p*-аминобензойную кислоту, карбоксилсодержащие олигомеры, 2,4,6-триэтил-1,3-бензодинитрилоксид. Наряду с теми или иными отвердителями в композиции вводят различные наполнители (окислители), пластификаторы, растворители, стабилизаторы против старения. Иногда в качестве отвердителей применяют смеси. Следует отметить, что часто возникают трудности в достижении стабильных свойств отвержденных такими смесями композиций. Существует также проблема с длительностью процесса отверждения композиций на основе ПДИ-ЗА.

В качестве усиливающих наполнителей, как правило, применяют технический углерод, двуокись кремния [2]. В рамках настоящей работы проведены исследования в части усовершенствования системы отверждения композиций на основе ПДИ-ЗА и по результатам разработки проведена химическая модификация связующих гамма-оксидом алюминия.

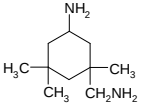
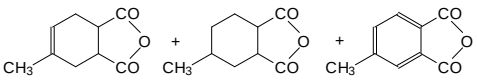
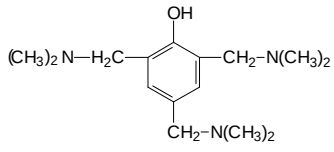
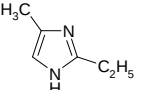
Нами исследованы наиболее эффективные отвердители олигомера ПДИ-ЗА – изофорондиамин, модифицированный эпоксидом изофорондиамин (ХТ - 120), эвтектическая смесь ароматических аминов (УП-0638/1), изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид, совместно с катализаторами – алкофеном и имидазолами. Эффективность имидазолов как катализаторов отверждения эпоксидангидридных связующих обусловлена особенностями их свойств: кислотнo-основными, образованием ассоциатов, ароматичностью, лабильной таутомерией и др.

Многочисленные исследования в области катализа в реакциях эпоксидных смол [3-5] показали, что имидазолы как эффективные катализаторы реакции эпоксид – ангидрид встраиваются при отверждении в полимерную матрицу, повышают жесткость и плотность упаковки полимерных цепей, теплоустойчивость. Это относится к полимерным системам на основе диановой смолы ЭД-20, отверждаемой ангидридами. Олигомер ПДИ-ЗА, в отличие от эпоксидной смолы ЭД-20, имеет существенно другую макромолекулярную структуру, что сказывается на кинетике его отверждения. Поэтому представляло интерес изучить кинетику и по возможности механизм отверждения олигомера ПДИ-ЗА в присутствии имидазолов. При этом были использованы полученные в ИТХ УрО РАН [6,7] результаты исследований эпоксидангидридных полимеров, синтезированных на основе ЭД-20, изо-МТГФА и различных имидазолов.

Оценка реакционной способности отвердителей проводилась по результатам изучения кинетики отверждения ПДИ-ЗА методом ДСК. В табл. 1 приведены кинетические параметры реакции взаимодействия отвердителей с ПДИ-ЗА.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции взаимодействия ПДИ-3А с отвердителями различной природы

Отвердитель, катализатор	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$E, \text{кДж/моль}$	Время отв. при 80°C , ч
изофорондиамин 	42	86	17,2	35,0	18
ХТ-120	58	116	16,5	40,1	20
УП/0638/1	66	95	6,7	76,0	28
изо-МТГФА  алкофен 	68	135	31,2	87,5	34
изо-МТГФА 2-метилимидазол 	50	120	35,0	83,0	24
изо-МТГФА 2-этил-4-метилимидазол 	65	130	36,6	82,0	24
изо-МТГФА имидазол 	50	124	35,7	67,0	20

Как видно из полученных данных, циклоалифатический диамин изофорондиамин и его модифицированный аналог, а также эвтектическая смесь ароматических аминов (УП-0638/1), являются эффективными отвердителями олигомера ПДИ-3А. При изучении кинетики отверждения ПДИ-3А ангидридом уста-

новлено, что имидазолы выступают эффективными катализаторами в этой реакции. По результатам кинетических исследований были выбраны температурно-временные режимы отверждения эпоксидных композиций, содержащих ПДИ-3А, отвердитель, катализатор и модификатор.

Таблица 2

Свойства модифицированных композиций на основе полидивинилизопренуретанэпоксида

Состав, масс.%	Режим отверждения, °С/ч	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, МПа	Адгезия к металлу, МПа
Аналог [2]	60/72+80/48	2,5	100	-	1,5
ПДИ-ЗА } изо-МТГФА } 86 γ -Al ₂ O ₃ 2 углерод П-803 10 глицидол 1 имидазол 1	80/2+120/2	5,5	355	2,6	3,5
ПДИ-ЗА 93,5 УП-0638/1 3,5 Глицидилметакрилат 1,5 γ -Al ₂ O ₃ 1,5	80/24	4,5-5,0	750-800	1,2	4,4
ПДИ-ЗА } ИФД } 87,5-88 γ -Al ₂ O ₃ 1,5-2 углерод П-803 10	80/2+120/2	4,6	500-550	1,2	3,9
ПДИ-ЗА } ХТ-120 } 87,5-88 γ -Al ₂ O ₃ 1,5-2 углерод П-803 10	80/6+120/2	5,2	450-500	1,3	4,6

В табл. 2 приведены результаты испытаний модифицированных композиций на основе ПДИ-ЗА.

Введение в систему ПДИ-ЗА + изо-МТГФА катализатора – имидазола и модификатора – γ -Al₂O₃ позволяет существенно сократить время отверждения композиции – аналога, а также повысить физико-механические характеристики: прочность на разрыв и адгезия к металлу повысились в два раза, деформация – в три.

При отверждении ПДИ-ЗА аминами (УП - 0638/1, ИФД, ХТ-120) установлено значительное повышение адгезии к металлу (примерно в три раза), а также увеличение прочности на разрыв примерно в два раза.

Изофорондиамин и его модифицированные продукты являются эффективными отвердителями ПДИ-ЗА и других эпоксидных олигомеров. В отличие от алифатических и ароматических аминов, подвергающихся окислению, изофорондиамин является достаточно стойким. Следует ожидать, что полимеры

на его основе будут более стабильными при хранении и эксплуатации.

Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров с повышенной удельной функциональностью обладают повышенными прочностными показателями и теплоустойчивостью вследствие увеличения плотности поперечных сшивок.

Для последующей модификации выбран четырехфункциональный хлорсодержащий эпоксидный олигомер марки ЭХД – тетраглицидил-3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан.

В качестве модификатора выбран оксид алюминия, полученный при 600°С. Образцы полимерного композиционного материала получали следующим образом. Компоненты смешивали в реакторе при 70°С по следующей рецептуре, масс.%. ЭХД – 100, изо-МТГФА – 70, катализатор 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол – 1,5, модификатор – 0,5-10.

Поликонденсацию проводили при 140°С в течение двух часов. Затем образцы полиме-

ров испытывали на теплостойкость и прочность.

На основании экспериментальных данных, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что γ -оксид алюминия проявляет модифицирующие свойства в системе ЭХД –

изо-МТГФА. Теплостойкость исходной матрицы повышается на 10°C при содержании модификатора 3-5 масс.%; прочность на разрыв повышается на 30%, на изгиб – на 10% в области малых добавок модификатора (0,5-3 масс.%).

Таблица 3

Свойства модифицированных эпоксидных композитов на основе ЭХД

Состав матрицы, масс.%	γ -Al ₂ O ₃ , масс.%	Теплостойкость по Мартенсу, °C	Предел прочности при разрыве, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
ЭХД – 100 изо-МТГФА – 70 Алкофен – 1,5	0	125 ± 1	30 ± 3	100 ± 2
	0,5	126 ± 2	35 ± 4	110 ± 4
	1	128 ± 1	40 ± 4	110 ± 3
	3	135 ± 3	37 ± 3	108 ± 6
	5	135 ± 2	20 ± 2	88 ± 5
	10	128 ± 2	23 ± 3	78 ± 4
ЭХД – 80 ЭД-20 – 20 изо-МТГФА – 70 Алкофен – 1,5	0	125 ± 1	34 ± 2	115 ± 2
ЭХД – 50 ЭД-20 – 50 изо-МТГФА – 70 Алкофен – 1,5	0	125 ± 1	31 ± 3	120 ± 4

Введение γ -Al₂O₃ в стандартные полимерные матрицы на основе ЭХД позволило достичь теплостойкости по Мартенсу до 135°C (120°C в случае ЭД-20), а в случае ПДИ-3А прочность на разрыв и относительное удлинение повысились в 2-3 раза.

Таким образом, для ПДИ-3А предложены новые системы отверждения, включающие модификатор, ангидридный или аминный отвердители и катализаторы отверждения. Со-
кращен температурно - временной режим от-

верждения и показано значительное повышение физико-механических и адгезионных характеристик при отверждении полидивинилизопренуретанэпоксида изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии катализатора – имидазола и модификатора – γ -Al₂O₃ и при отверждении полидивинилизопренуретанэпоксида изофорондиамином и эвтектической смесью метафенилендиамина и диаминодифенилметана.

Литература:

1. Ситников П.А., Васенева И.Н., Белых А.Г., Федосеев М.С., Кучин А.В. Модифицирование эпоксидангидридных полимеров оксидом алюминия. // Журнал прикладной химии. 2008. Т.81. Вып.5. С.789-792.
2. Пат. 2166660 Российская Федерация, МПК⁷ F 02 K 9/32. Заряд ракетного твердого топлива / Макаровец Н.А., Денежкин Г.А., Семилет В.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Пермский завод им. С.М.Кирова». – № 2000120938/06; заявл. 11.08.00; опубл. 10.05.01. – 12 с., ил.
3. Лазарев Ю.В. Основные направления исследований в области использования эпоксид-имидазольных систем // Лакокрасочные материалы. 1996. № 3. С. 40-43.
4. Евтушенко Ю.М. Физико-химические свойства и каталитическая активность 2-замещенных имидазолов при отверждении эпоксидсодержащих полимерных систем // Химическая технология. 2003. №5. С.18-22.
5. Евтушенко Ю.М. Имидазолы в производстве полимеров // Химическая технология. 2003. №1. С.16-20.

6. Федосеев М.С., Зверева И.В., Кочергин А.В. Полимеры эпоксид-ангидридного отверждения под действием имидазольных и бензотриазольных катализаторов // В кн.: Доклады Всеросс. конф. «Техническая химия. Достижения и перспективы». Пермь, 2006. С.88-92.

7. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Повышение теплостойкости эпоксиангидридных связующих // Материалы XI Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации – 2008». Пермь, 2008. С. 390-392.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ И ПИХТЫ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА И ВЕТЕРИНАРИИ

Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Технологическая группа.

Ценность экстрактивных веществ древесной зелени (ДЗ) хвойных пород обусловлена тем, что основные процессы метаболизма, обеспечивающие рост и нормальную жизнедеятельность растения, протекают в клетках хвои. ДЗ хвойных – это единственный вид растительного сырья, который можно использовать в нативном виде в течение всего года. В связи с этим имеются широкие возможности использования соединений, входящих в ее состав и обладающих самыми разнообразными свойствами.

К настоящему времени перерабатывается ДЗ хвойных не более 1%. К ряду важнейших причин, определяющих столь низкий уровень переработки, является сложный химический состав ДЗ и отсутствие исчерпывающей информации по биологической активности химических соединений. Поэтому актуальной задачей является исследования хвойной ДЗ для создания высокоэффективных технологических процессов, предусматривающих использование всей биомассы с получением продуктов, имеющих спрос на рынке при высокой экономической эффективности их производства.

Инновационная деятельность нашей лаборатории направлена на развитие комплексной переработки растительного сырья на основе эмульсионного способа экстракции, исследование биологических свойств низкомолекулярных соединений, разработку новых препаратов для сельского хозяйства, медицины и ветеринарии. Преимуществом новой технологии является экологическая безопасность, замена традиционных экстрагентов – токсичных органических растворителей – на водные растворы оснований, а также переработка отходов лесозаготовок древесной зелени хвойных пород.

На рис.1 представлена схема выделения экстрактивных веществ из растительного сырья.

На основе эмульсионного метода переработки растительного сырья из ДЗ пихты разработан и применяется в сельском хозяйстве с 2005 г. биопрепарат ВЭРВА – регулятор роста растений с фунгицидным действием.

Регуляторы роста, наряду с удобрениями и средствами защиты растений, сегодня занимают одно из приоритетных мест в системе химического обеспечения сельскохозяйственного производства. В связи с возрастающей опасностью последствий их применения для человека и окружающей среды крайне важен поиск нетоксичных высокоэффективных препаратов. Перспективными объектами для поиска регуляторов роста нового поколения являются природные биологически активные вещества.

С целью создания нового препарата – средства защиты растений – в Кировском зональном научно-исследовательском институте сельского хозяйства Северо-Востока им. Н.В.Рудницкого проведено изучение фунгицидной и бактерицидной активности экстрактивных веществ, выделенных методом эмульсионной экстракции (рис. 2).

Препараты из растений могут оказывать комплексное многонаправленное воздействие в посевах сельскохозяйственных культур. Главная роль этих препаратов – экологическая, обеспечивающая выживание растений при неблагоприятных воздействиях окружающей среды и предохранение их от патогенных микробов, грибов, насекомых. В связи с этим, возможно использование экстрактивных соединений в качестве средства защиты растений от фитопатогенов.



Рис.1. Схема выделения экстрактивных веществ древесной зелени

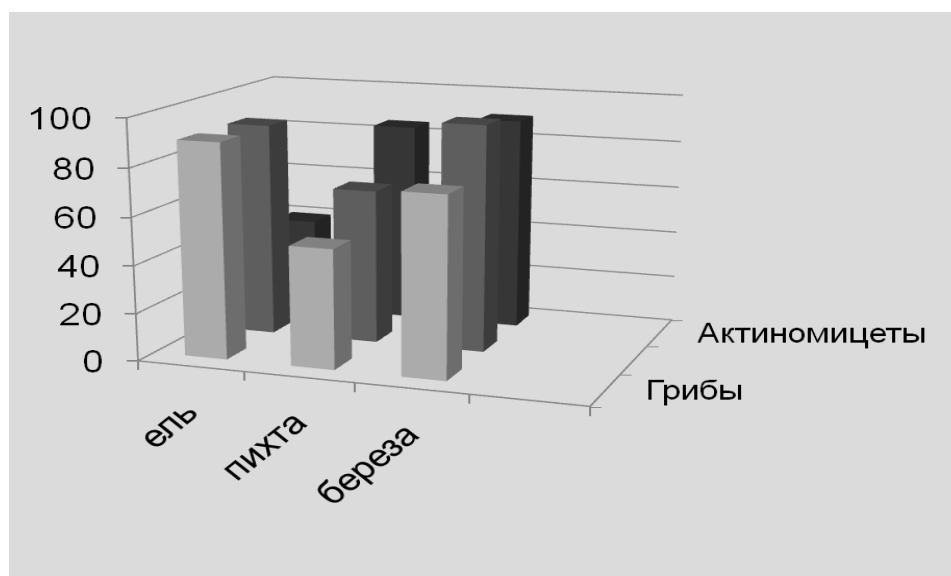


Рис. 2. Количество (%) чувствительных к экстрактам тест-культур

■ грибов ■ бактерий ■ актиномицетов

Известно, что моно-, сескви- и дитерпеноиды подавляют развитие представителей бактериальной и грибной микрофлоры, вирусов, простейших. Многие из экстрактивных веществ губительно действуют на разнообразную грамположительную и грамотрицательную микрофлору, некоторые виды грибов, простейших, а также вирусы. К этому классу веществ, как правило, не вырабатыва-

ется устойчивость микроорганизмов или же она формируется крайне медленно и лишь в незначительной степени.

В качестве тест-культур для определения фунгицидной и бактерицидной активности экстрактивных соединений использовали: одиннадцать штаммов грибов, девять штаммов бактерий и восемь штаммов актиномицетов.

Результаты опытов показали, что тест-культуры грибов наиболее чувствительны к экстракту ели. Экстракт ели угнетал рост всех исследуемых грибов. В отношении бактерий (прокариот) экстракт ели обладал избирательной активностью. Тест-культуры актиномицетов оказались толерантны к экстракту ели. В ходе исследований было установлено стресспротективное и слабое антиоксидантное действие экстрактов ели.

Экстракт пихты подавлял рост в основном грамположительных бактерий, граммотрицательные бактерии оказались толерантны к нему.

Представленные на диаграмме результаты исследования экстракта березы позволяют нам использовать эти данные в перспективе.

Во Всероссийском институте защиты растений (г.Пушкин, Санкт-Петербург) с целью поиска и разработки ассортимента средств борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур была проведена оценка биологической активности экстракта ели в отношении четырех видов членистоногих, три из которых являются серьезными вредителями сельскохозяйственных культур и один – вредителем хранящейся сельскохозяйственной продукции (зерна, муки, крупы, сухофруктов и др.). Таковыми были – обыкновенный паутинный клещ (отряд растительноядных), колорадский жук (отряд жесткокрылых), бобовая тля (отряд равнокрылых хоботных) и мучная огневка (отряд чешуекрылых). На рис. 3 представлена биологическая эффективность применения экстрактов против этих вредителей.

Биологическая эффективность (БЭ) вычисляется по формуле:

$$БЭ = \frac{R_k - R_o}{R_k} \cdot 100\%$$

где R_k - интенсивность развития болезни в контроле,

R_o - интенсивность развития болезни в опыте (после обработки).

Анализ полученных данных показывает, что наибольшей токсичностью экстракт обладает в отношении бобовой тли, наименьшей – колорадского жука.

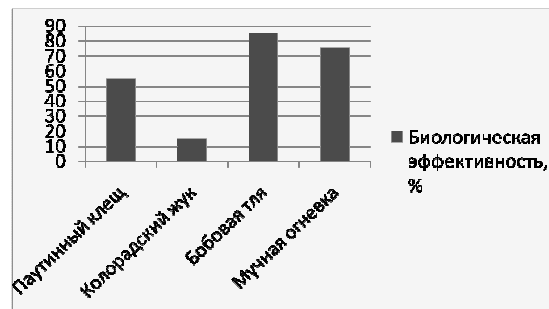


Рис.3. Биологическая эффективность экстракта ели на вредителей сельскохозяйственных культур.

Следующим направлением наших исследований является создание новых кормовых добавок для животных.

Наличие в древесной зелени хвойных ценных биологически активных веществ делает актуальной оценку эффективности их применения в качестве кормовых добавок в животноводстве. Концентрат нейтральных компонентов экстрактивных веществ из хвойной зелени используется как пищевая добавка в корм пушных зверей и домашней птицы.

В Кировской Государственной медицинской академии были проведены исследования с целью оценки протективных свойств экстрактивных веществ ДЗ пихты по способности повышать устойчивость организма животных при неблагоприятных воздействиях внешних физических и химических факторов.

Установлено, что экстрактивные вещества ДЗ пихты, обладают адаптогенным действием на мелких теплокровных животных, повышают их устойчивость в стрессовых условиях – при воздействии повышенных физических нагрузок, и токсических воздействиях.

Ветеринарные исследования экстрактивных веществ ДЗ пихты были проведены во Всероссийском НИИ ветеринарного птицеводства (г. Ломоносов, Санкт-Петербург).

Птицеводство – одна из отраслей животноводства, дающая высококачественное и ценное для питания человека мясо. На единицу затраченного корма в зависимости от его сбалансированности по основным питательным веществам птица дает прирост массы тела в 3 - 5 раз больше, чем сельскохозяйственные животные. Поэтому стимулировать увеличение массы тела у птицы легче, чем у животных. С этой целью в птицеводстве успешно применяют различные препара-

ты, которые улучшают поедаемость и усвояемость кормов, увеличивают прирост массы тела, снижают заболеваемость и отход птицы.

Запрет на использование в странах ЕС кормовых антибиотиков и антибиотических стимуляторов роста привел к более активному поиску альтернативных продуктов. В настоящее время в птицеводстве для этой цели широко применяются органические кислоты, пробиотики, пребиотики, кормовые ферменты и фитодобавки, а также экстракты некоторых растений.

При исследовании препарата из пихты на куриных эмбрионах и цыплятах было проведено определение токсичности экстрактов, изучение антивирусных и иммуномодулирующих свойств препарата на цыплятах.

Проведенные исследования не выявили токсического действия экстрактивных веществ пихты на суточных цыплят. Препарат оказался токсичным только для развивающихся эмбрионов кур в исходной концентрации, но не токсичен при разведении в два раза и более.

Препарат показал выраженное вируцидное действие по отношению к вирусам ньюкаслской болезни и гриппа А птиц, а также иммуномодулирующие свойства на цыплятах (оказал протективное действие на фабрициеву сумку цыплят при их заражении вирусом ИББ – болезни Гамборо (инфекционной бурсальной болезни), широко распространенной во всех странах с развитым промышленным птицеводством.).

Для определения эффективности применения препаратов пихты в комбикормах для

птиц во Всероссийском НИИ птицеводства (г. Сергиев-Посад) проведены исследования экстракта пихты и хвойной муки из переработанной древесной зелени для определения эффективности их применения.

Скармливание опытным бройлерам добавок из пихты позволило получить повышение привесов птиц по сравнению с контролем в среднем на 4,4%. Данные по содержанию витаминов в печени цыплят согласовались с зоотехническими результатами выращивания и свидетельствовали о положительном влиянии исследуемых препаратов. По содержанию в печени витамина А цыплята опытных групп превосходили контроль на 47 и 36% при использовании экстракта пихты и хвойной муки соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволяют использовать экстрактивные вещества пихты в качестве кормовых добавок для птиц с целью повышения продуктивности животных и снижения затрат корма на единицу продукции.

В заключении необходимо отметить, что последние несколько лет мы сотрудничаем с Министерством сельского хозяйства и продовольствия Республики Коми, которое профинансировало ветеринарные исследования на птицах. Также при активном содействии Министерства начаты испытания кормовых добавок экстрактивных веществ пихты на бройлерах в производственных условиях на Сыктывкарской птицефабрике Зеленецкая. Предварительный опыт был проведен в прошлом году. В настоящее время заложены испытания в пяти птичниках предприятия.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ПРОПУСКАНИЯ БОЛЬШЕ ЕДИНИЦЫ

Голдин Б.А., Секушин Н.А., Рябков Ю.И.

Лаборатория керамического материаловедения

В последние годы развитие радиолокационных систем идет в направлении повышения рабочей частоты. Переход от сверхвысоких частот (СВЧ) к крайне высоким (КВЧ) требует поиска новых радиопрозрачных материалов, которые необходимы для защиты антенн от внешних воздействий. Одним из достоинств КВЧ диапазона является значительное уменьшение размеров параболических отражателей антенн. Это связано с более высокой плотностью энергетического потока,

который пропорционален квадрату частоты электромагнитного излучения (ЭМИ). Следовательно, защитные экраны для антенн становятся более простыми в изготовлении. Наиболее распространены радиопрозрачные стенки для СВЧ диапазона из стеклопластика [1]. Однако в технических системах, работающих в экстремальных условиях (ракетная техника, авиация, космос) для защиты используют кварцевую керамику или ситаллы, которые способны выдерживать более силь-

ные термические и механические нагрузки [2-6]. В последнее время разработаны новые радиопрозрачные материалы, которые по ряду параметров превосходят кварцевую керамику [7-9]. Среди них наиболее перспективным считается стеклокерамика литийалюмосиликатного состава [8]. Использование корунда в качестве радиопрозрачного материала сдерживается относительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 9$). Как следует из формул Френеля, коэффициент отражения связан с показателем преломления среды n следующим образом [10]:

$$K_{\text{отр}} = \left(\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2 \quad (1)$$

Отсюда находим коэффициент отражения ЭМИ для корунда: $K_{\text{отр}} = 25\%$. При пересечении стенки волна дважды проходит через поверхность раздела. Таким образом, общие потери энергии составят около 40%. Диэлектрическая проницаемость стеклопластиков и кварцевой керамики равна 2–3%, что позволяет оценить потери энергии при прохождении стенки в 10–15%.

Тем не менее, корундовая керамика обладает набором свойств, которые позволяют теоретически на ее основе создать особый вид защитных экранов с усиливающим эффектом. Корунд является одним из лучших конструкционных керамических материалов по таким показателям, как прочность на изгиб (может достигать 300–800 МПа [11]) и технологичность. В работе [12] показано, что введением спекающих добавок в виде оксидов магния и оксидов циркония можно понизить температуру спекания до 1540 °C [13] и даже до 1500° C [14]. При этом плотность керамики достигает предельного значения в 3,9 г/см³, что свидетельствует об отсутствии пористости. В последнее время активно ведутся работы по созданию систем индивидуальной бронезащиты (СИБ). Керамические бронезащитные элементы имеют значительно меньшую массу по сравнению со стальными. Наиболее перспективны три вида керамики: корундовая, карбид кремниевая и нитрид кремния [15, 16]. В работе [17] проведено сравнительное испытание этих трех видов бронезащитных элементов по двум критериям: эффективность защиты и масса. Наилучшие показатели имеет карбид кремниевая керамика, а наихудшие –

корундовая керамика. Однако по технологическим показателям корундовая керамика оказалась на первом месте. Следует упомянуть работу [18], в которой в корундовую матрицу были введены дисперсные металлические частицы, что значительно повысило прочность и особенно трещиностойкость материала. Авторы [18] приводят следующий пример. Добавка в шихту 20% объема частиц TiAl с размером 0,5–0,9 мкм увеличивает прочность корунда на изгибе в 1,5–2 раза до 690 МПа при 800°С. Это показывает, что благодаря технологичности механические характеристики корунда могут быть значительно улучшены.

Вместе с тем электрофизические свойства корундовой керамики также могут быть изменены в широких пределах за счет примесей и технологических приемов. В частности, в работе [19] показано, что при определенных условиях можно получить корундовую керамику с полупроводниковыми свойствами.

И наконец, самое известное применение корунда – это его использование в квантовых генераторах – лазерах и мазерах. В первых твердотельных мазерах в качестве рабочей среды использовали монокристаллический рубин – это твердый раствор Cr в корундовой Al₂O₃ матрице [20]. Это направление физики в настоящее время называется квантовой радиофизикой. В последнее время научились синтезировать функциональную керамику, пригодную для создания лазеров. Авторы [21] получили оптически прозрачную керамику на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната. При введении в нее ионов - активаторов Nd³⁺ и Cr³⁺ была получена активная среда, на основе которой можно создать твердотельный лазер. Что касается мазеров, то в этом случае требования к материалам менее жестки, так как не требуется прозрачность и высокая однородность.

Подводя итог рассмотрения физических свойств корунда, можно предположить, что теоретически возможно совместить в одном изделии ударопрочный корундовый экран и микроволновый мазерный усилитель. На рис.1 изображена радиолокационная антенна, в которой использован активный (усиливающий) экран [22].

Принцип работы защитного экрана заключается в следующем:

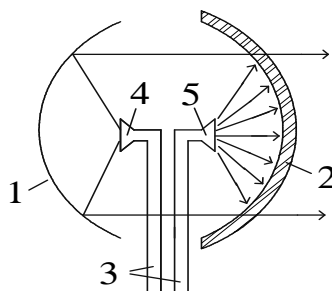


Рис. 1. Конструкция антенны радиолокатора:

1 – параболический отражатель; 2 – защитная корундовая стенка; 3 – волноводы; 4 – рупор излучателя радиоимпульсов; 5 – рупор излучателя электромагнитной энергии накачки.

В корундовую матрицу на стадии ее изготовления вводятся специально подобранные ионы активаторы (например, Cr^{3+}), которые создают систему уровней энергии за счет взаимодействия спина ядра примеси с локальным магнитным полем. Как известно, для осуществления накачки необходимо иметь систему из трех таких уровней, так как только в этом случае можно получить инверсную населенность одного из уровней [20]. Накачка

энергии производится с помощью излучателя 5. Длина волны накачки должна в точности соответствовать энергетическому промежутку между нижним и верхним уровнями энергии. В этом случае вся энергия накачки поглощается активной средой. При излучении рупором 4 радиоимпульса, он в активной среде вызовет индуцированные переходы с верхнего уровня на нижний, что приведет к его усилению.

Синтез, структура и СВЧ спектры отражения ударопрочной корундовой керамики

Задача настоящего исследования заключалась в исследовании электрических свойств максимально прочной корундовой керамики, используемой в качестве конструкционного материала или в СИБ. При этом необходимо установить наличие сверхтонкой структуры по спектрам отражения в СВЧ диапазоне, а также исследовать электрические свойства на низких частотах (100 Гц - 200 кГц), что будет служить доказательством возможности усиления проходящей электромагнитной волны за счет мазерного эффекта.

Синтез образцов проводили из химически чистых веществ по керамической технологии.

Шихта имела следующий состав: Al_2O_3 – 91,8%, SiO_2 – 4,4%, TiO_2 – 2,5%, Cr_2O_3 – 0,2%, Fe_2O_3 – 1,1%. Формовку образцов производили прессованием в стальных пресс-формах при давлении 500 атм. Обжиг осуществляли на воздухе при температуре 1450 °С в течение 1 часа. Выход на рабочую температуру производили со скоростью 100 °С/час, с такой же скоростью проходило и охлаждение образцов после обжига. В результате был получен плотный белый микрокристаллический материал с прочностью на изгиб до 250 МПа.

Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соотнесение полос на рентгенограмме корундовой керамики

№	2 θ , град	d (10^{-10} м)	Интенсивность	Соотнесение
1	25,27	3,52	46	корунд (Al_2O_3)
2	26,30	3,39	19	силлиманит (Al_2SiO_5)
3	27,70	3,22	6	силлиманит (Al_2SiO_5)
4	34,91	2,568	82	корунд (Al_2O_3)
5	36,56	2,456	6	силлиманит (Al_2SiO_5)
6	37,54	2,394	38	корунд (Al_2O_3)
7	43,14	2,095	100	корунд (Al_2O_3)
8	44,59	2,03	5	силлиманит (Al_2SiO_5)
9	52,39	1,745	43	корунд (Al_2O_3)

Таким образом, преобладающий структурный тип – твердый раствор $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ со структурой корунда. Обнаружено незначительное количество силлиманита Al_2SiO_5 . Выявлены также следы псевдобрукита.

Для изучения спектров отражения в СВЧ диапазоне нами был использован измеритель коэффициента стоячей волны панорамный Р2 - 60 (рис. 2).

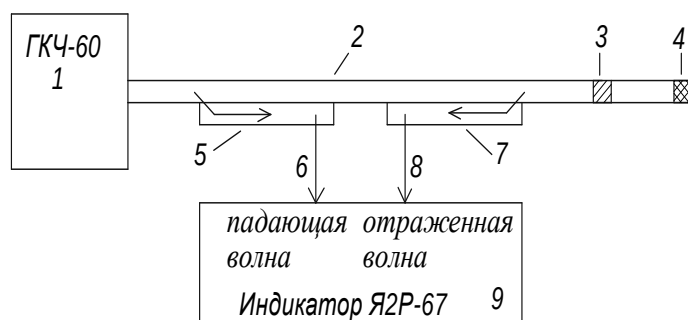


Рис. 2. Схема установки по измерению СВЧ – спектров отражения:

1 – генератор качающейся частоты, 2 – волновод, 3 – образец, 4 – согласованная нагрузка (поглотитель СВЧ), 5 – детектор направленный падающей волны, 6 – кабель, соединяющий детектор 5 с индикатором, 7 – детектор направленный отраженной волны, 8 – кабель, соединяющий выходной детектор с индикатором, 9 – индикатор Я2Р-67.

Скорость развертки частоты – 50 мс. Частота сканируется от низких частот к высоким. Изображенная на рис.3 установка использовалась в [23], где приведены спектры отражения для трех типов образцов корундовой керамики. В настоящей работе так же были обнаружены так называемые полосы проникновения, в которых $K_{отр}$ составляет от 6 до 14%, т. е. величина, противоречащая формулам Френеля (1). Такое anomальное поведение характерно для нелинейных сред. Для рассматриваемой керамики обнаружены три полосы: 10,75 ГГц ($K_{отр}=7\%$); 14,1 ГГц ($K_{отр}=10\%$); 20,1 ГГц ($K_{отр} = 11\%$). При этих же

частотах наблюдаются максимумы прохождения. В работе [23] упомянутые полосы пропускания названы «окнами сверхпрозрачности». Более глубокий анализ показал, что в рассматриваемых окнах имеются объемные потери энергии. Однако особенности экспериментальной установки не позволяют точно их измерить. Таким образом, проведенные исследования показали, что в конструкционной корундовой керамике имеется набор полос в СВЧ спектре, что делает этот материал перспективным для создания на его основе лазера.

Электрические свойства конструкционной корундовой керамики на низких частотах

Для исследования электрических свойств была применена высокотемпературная импеданс-спектроскопия. Образцы готовились в виде таблеток диаметром 12,5 мм и толщиной 3,4 мм. Нанесение серебряных электродов осуществлялось путем вжигания серебряной пасты. Импеданс образцов измеряли в температурном интервале от 50°C до 520°C с помощью LCR-измерителя МТ4090 на 6 частотах (кГц): 0,1; 0,12; 1; 10; 100; 200. Температуру в процессе измерения поддер-

живали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Достоверная точность моста составляла четыре знака ($\pm 0,1\%$). На рис. 4 приведены зависимости емкости образцов C_u от их проводимости σ_u в логарифмическом масштабе по обеим осям. Эти величины измерены с использованием параллельной схемы замещения, что помечено подстрочным индексом "u". В работе [24] эти зависимости, изображенные в линейном масштабе, названы $\sigma\epsilon$ -диаграммами. Там же исследованы свойства этих диаграмм.

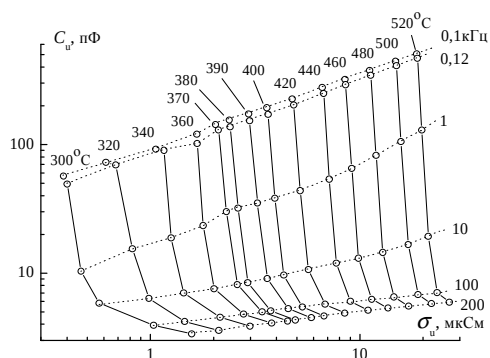


Рис. 3. σ -диаграммы корундовой керамики, измеренные при температурах от 300°C до 520°C.

Рис.3 объединяет весь экспериментальный материал, полученный методом импеданс-спектроскопии. При повышении температуры диаграммы смещаются вправо и вверх, а также увеличивают угол наклона.

Из данных, приведенных на рис. 3, можно определить энергию активации проводимости E . Известно, что в полупроводниковых материалах зависимость проводимости от температуры имеет следующий вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – постоянная Больцмана; T – температура в К; σ_0 – константа.

После логарифмирования (2) получаем формулу, с помощью которой определяем E :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E}{k} \frac{1}{T}, \quad (3)$$

Температурные зависимости проводимости необходимо построить в так называемом Аррениусовом масштабе (рис. 4).

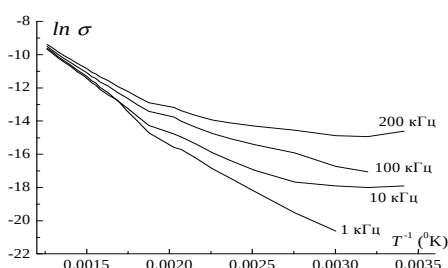


Рис.4. Зависимость натурального логарифма удельной проводимости от обратной температуры, измеренная на различных частотах. Температурный интервал от 300 до 800 К.

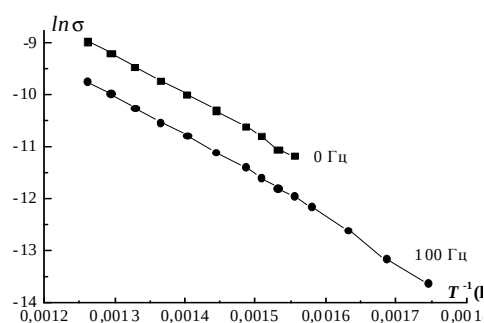


Рис. 5. Зависимость натурального логарифма удельной проводимости от обратной температуры, измеренная на частоте 100 Гц и на постоянном напряжении. Температурный интервал от 550 до 800 К.

При низких температурах энергия активации зависит от частоты, что можно объяснить влиянием электродных процессов. В высокотемпературной области вид Аррениусовой кривой слабо зависит от частоты. При измерении на постоянном токе получен достаточно необычный результат: проводимость оказалась выше, чем при измерении на частоте 100 Гц. Согласно существующей теории резисторно - конденсаторных систем [25], это свидетельствует о присутствии индуктивных процессов, например, переносе ионов или возникновении вихревых движений зарядов. По тангенсу угла наклона на рис. 5 можно определить энергию активации E . Расчеты дали следующие значения:

$E = 0,69 \pm 0,01$ эВ – для частоты 100 Гц;

$E = 0,65 \pm 0,01$ эВ – при измерении на постоянном токе.

$\sigma_0 = 1,4 \pm 0,4$ Ом⁻¹м⁻¹ – при измерении на частоте 100 Гц

$\sigma_0 = 1,7 \pm 0,3$ Ом⁻¹м⁻¹ – при измерении на постоянном напряжении.

Наиболее вероятный механизм проводимости – это прыжковая проводимость по локализованным состояниям (ловушкам).

На рис. 6 и 7 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и удельной проводимости σ соответственно.

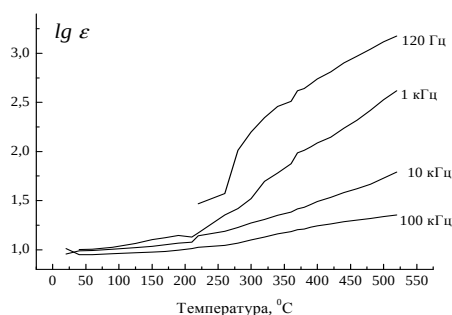


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры, измеренной на разных частотах.

Из рис. 6 – 7 следует, что до 300°C материалы сохраняют хорошие диэлектрические свойства. Однако при более высоких температурах подвижность зарядов значительно возрастает. Возникшая при этом «плазма» способна поглощать электромагнитное излучение, что приводит к снижению радиопрозрачности в диапазоне СВЧ.

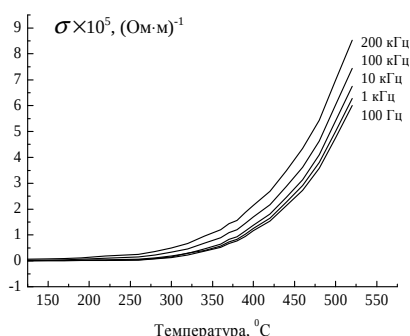


Рис. 7. Зависимости проводимости корундовой керамики от температуры, измеренные на частотах от 100 Гц до 200 кГц.

Выводы:

1. В исследованных образцах конструкционной корундовой керамики в СВЧ диапазоне 8 - 26 ГГц обнаружены три полосы проникновения, которые могут быть отнесены к магнитным уровням энергии примесных ядер.
2. В указанных трех полосах обнаружено явление «сверхпрозрачности», что может быть использовано для создания узкополосных СВЧ фильтров.
3. По своим электрическим свойствам данный материал является диэлектриком, в

котором имеются «ловушки» с энергией активации около 0,65 эВ. При температуре свыше 300°C возникает электронная проводимость, предположительно прыжкового характера.

Литература:

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир. 2002. 368 с.
2. Павинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
3. Шнейдерман Я. А. Новые материалы антенных обтекателей самолетов, ракет и космических летательных аппаратов. Зарубежная радиоэлектроника, 1971, № 7, с. 79-113.
4. Шнейдерман Я. А. Новые материалы антенных обтекателей самолетов, ракет и космических летательных аппаратов. Зарубежная радиоэлектроника, 1976, № 3, с. 97-117.
5. Арсланова Н.И., Пронин Б.Ф. Разработка и исследование радиопрозрачных теплозащитных материалов класса SiO₂-SiO₂ // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С.36.
6. Суздальцев Е.И. Синтез высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов: дис. д.т.н.: 05.17.11/ Суздальцев Евгений Иванович. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. 431 с.
7. Суздальцев Е.И., Дмитриев А.В., Харитонов Д.В. Перспективы создания новых керамических материалов // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. с.7.
8. Суздальцев Е.И., Рожкова Т.И. Материалы с регулируемой диэлектрической проницаемостью на основе стеклокерамики литий-алюмосиликатного состава // Огнеупоры и техническая керамика, 2003. №5 С.19-22.
9. Суздальцев Е.И. Исследования по получению стеклокерамики β-сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью // Огнеупоры и техническая керамика, 2002. №5 С. 15-18.
10. Бутиков Е. И. Оптика. М.: Высшая школа, 1986. 512 с.

11. Ануфриева Е.В., Лукин Е.С. Высокоплотная корундовая керамика для электронной техники // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С. 68-70.
12. Попильский Р.Я., Панкратов Ю.Ф., Койфман Н.М. О формировании беспористой структуры поликристаллического корунда // Докл. АН СССР, 1964. Т.155, №2. С.326-329.
13. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева Н.Б. и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой / Огнеупоры, 1993. №5. С. 11-15.
14. Horst H. Pohland. Aluminum oxide. Production, properties, application // Verlag moderne industrie. 1999. 70 p.
15. Харченко Е.Ф., Гавриков И.С. Разработка органокерамических бронеструктур с использованием материалов повышенной эффективности // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С.14-15.
16. Ленский В.В., Чикина А.А., Андреев М.В., Анисимов А.С., Параносенков В.П., Келина И.В. Разработка и результаты испытаний монопанели для СИБ из литого самосвязанного карбида кремния // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С. 83-84.
17. Ленский В.В., Келина И.В., Баконин В.И., Безруков Л.Н.. Результаты испытаний керамических материалов в бронеконструкциях // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С. 84-85.
18. Евдокимов В.Ю., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Тюткова Ю.Б., Гнидаш С.В., Баринов С.М.. Разработка композиционных материалов с алюмооксидной матрицей и дисперсными металлическими частицами // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С. 127.
19. Голдин Б.А., Секушин Н.А., Рябков Ю.И. Электропроводящая корундовая керамика // Неорганические материалы, 1994. Т.30, №8. С. 1095-1097.
20. Прохоров А.М. Квантовая электроника. УФН, 1965. Т.85. № 4, С. 599.
21. Лемешев Д.О., Макаров Н.А., Попова Н.А. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: сб. тез. докл.. Обнинск, 2007. С. 36-39.
22. Пат. 2363770 Российской Федерации, МПК: С 23 С 28/00, Н 01 Q 1/00. Двухслойная монолитная радиопрозрачная пластина [Текст] / Голдин Б. А., Секушин Н. А., Рябков Ю.И. ; заявитель и патентообладатель Ин-т химии Коми науч. Центра УрО РАН. – №2007123518/02; заявл. 22.06.2007; опубл. 27.12.2008, Бюл. № 22.
23. Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Секушин Н.А. Радиопрозрачность трещиностойкой керамики состава (Al, Cr, Ti, Fe)₂O₃ в СВЧ-диапазоне частот // Керамика и композиционные материалы (докл. VI Всеросс. науч. конф.). Сыктывкар, 2007. С. 9-12.
24. Секушин Н.А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии // Электрохимия, 2009. Т. 45, № 11. С. 1403-1408.
25. Секушин Н.А. Теория RCL-двухполюсников и ее применение для построения моделей в импеданс-спектроскопии / Сыктывкар: Изд-во СЛИ; 2009. 208 с.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИСОЛИ (КОНЬЮГАТЫ) АНИОННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ГИДРОФОБНЫХ АМИНОМЕТИЛТЕРПЕНОФЕНОЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Торлопов М.А.,¹ Буравлёв Е.В.²

¹Лаборатория химии растительных полимеров

²Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Сульфатированные полисахариды (СП) широко представлены в животном и растительном мире. Интерес к биополимерам этого класса обусловлен активной ролью, которую они играют в различных биологических процессах, и, кроме того, их свойствами, востребованными в медицине. Прежде всего, исследуются антитромботические, антивирусные и противовоспалительные свойства сульфатированных полисахаридов как природного [1], так и полусинтетического происхождения [2].

Благодаря высокой гидрофильности, макроцепи биополимеров, помимо собственной активности в отношении биологических объектов, могут выполнять функции доставщиков низкомолекулярных органических молекул ограниченно, либо полностью не растворимых в воде. Создание гидрофильных транспортных комплексов полимер – гидрофобный низкомолекулярный агент, возможно на базе ковалентных, ионных связей и других механизмов взаимодействия.

Ранее нами были синтезированы несколько типов сульфатированных производных целлюлозы (СПЦ), в том числе сульфаты карбоксиметил- и фосфатсодержащих эфиров. В содружестве с учреждениями РАН, РАМН была показана способность этих сульфатированных производных ингибировать факторы свертываемости крови, проявлять гиполипидимические и другие свойства, на основании которых можно утверждать о широкой и разнообразной биологической активности полученных полимеров.

В предлагаемой работе обсуждается метод получения полисолей сульфатированных производных целлюлозы, содержащих карбоксильные или фосфатные группы в Н – форме и аминотерпенофенолов (АМТФ) различного строения (рис. 1).

Перспектива получения конъюгатов СПЦ и АМТФ основывается на данных о специфическом биологическом действии АМТФ. В то

же время использование АМТФ для медицинских целей частично ограничено их нерастворимостью в водных смесях как в свободном виде, так и в виде солей с низкомолекулярными органическими и неорганическими кислотами.

На основании проведенных исследований предлагается метод получения водорастворимых конъюгатов АМТФ и анионных полисахаридов с содержанием от одного до четырех терпенофенольных фрагментов на десять элементарных звеньев полимера, а также обсуждаются методы количественного и качественного анализов полученных солей.

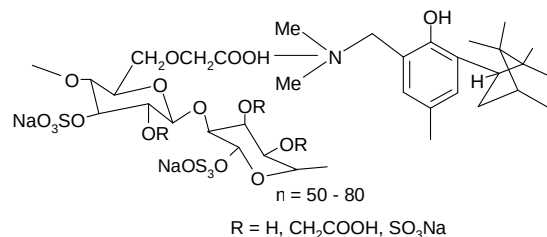


Рис. 1

Экспериментальная часть

Аналитические методы

1. Среднюю степень полимеризации (P) образцов целлюлозы определяли вискозиметрическим методом (использовали вискозиметр Оствальда с диаметром капилляра 0,82 мм) [3].
2. Содержание сульфатных групп в сульфатированных образцах целлюлозы определяли методом элементного анализа на приборе EA-1110 фирмы «CE instruments».

Степень замещения (CЗ_S) в препаратах, содержащих сульфатные группы, рассчитывали по уравнению:

$$CЗ_S = \frac{M \cdot \omega_S}{3200 - \omega_S \cdot 103},$$

где M – молекулярная масса статистического элементарного звена исходного полимера, ω_S – содержание серы (масс. %).

3. Определение карбоксильных групп в карбоксиметилцеллюлозе (КМЦ) осуществляли титриметрически. Предварительно натриевую соль КМЦ (КМЦ-Na) обрабатывали избытком 0,4 н раствора HCl в 70% -ном этаноле. Полученную свободную поликислоту отделяли центрифугированием, промывали водно-этанольной смесью и сушили в вакууме при 60°C. Затем навеску 1.00 г поликислоты нейтрализовали избытком титрованного раствора NaOH, оттитровывая избыток NaOH 0,1 н HCl.

Степень замещения в препаратах КМЦ (C_{3COOH}) рассчитывали по формуле:

$$C_{3COOH} = 162n / 4500 - 58n,$$

где n – содержание карбоксильных групп (масс. %) $n = (0,00045 - V_{HCl} \cdot 0,1/1000) \cdot 45/m_n$, m_n – масса сухой навески КМЦ.

4. Содержание фосфора в образцах производных целлюлозы осуществляли фотометрически в виде фосфорномолибденовой сини [4].

5. Количественное определение АМТФ выполняли титрованием раствора АМТФ в органическом растворителе безводным раствором HCl в этиловом спирте. Точку эквивалентности фиксировали на рН-метре рН-410 «Аквилон», с помощью стеклянного комбинированного электрода марки ЭСК-10601/7.

6. УФ спектры пропускания водных растворов полимеров получены на приборе Shimadzu UV-1700.

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

8. ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P спектры получены на приборах Bruker AMX - 400 и Bruker - 300; растворитель D_2O , 30°C; время релаксации 3,5 с.

Методы получения производных

Для модификации использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ, производства ЗАО Полиэкс ТУ 64-11-124-90; выработана из хлопковой целлюлозы). $P = 230$; $I_{кр} = 0,88$.

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) получали по методу [5]. Сульфат карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ) получали по методу [6].

Сульфат фосфат целлюлозы (СФЦ) получали методом одностадийной этерификации целлюлозы смесью оксида фосфора (V) и хлорсульфоновой кислоты (в различных мольных соотношениях) в N,N -диметил-

формамиде по методу, подробно описанному ранее [7].

Препараты СКМЦ и СФЦ, карбоксильные и фосфатные группы которых представлены натриевыми солями, обрабатывали в растворе расчетным количеством p -толуолсульфокислоты для получения указанных анионных групп в H^+ - форме. Поликислоту осаждали этанолом (70% об.), промывали 70%-ным этанолом и лиофильно высушивали.

Солеобразование между сульфатированными производными целлюлозы и АМТФ различного строения проводили в среде органических растворителей при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение суток.

Результаты и их обсуждение

Получение полисолей

Взаимодействие АМТФ с анионными производными целлюлозы основано на реакции солеобразования между аминогруппой фенолсодержащей молекулы и карбоксильной (фосфатной) группой соответствующего производного целлюлозы. Использование для целей солеобразования сульфатов целлюлозы, содержащих свободные OSO_3H – группы, ограничено тем, что такие сложные эфиры целлюлозы обладают низкой гидролитической устойчивостью [8], что неизбежно затрудняет хранение и использование подобных полимеров, а так же тем, что сульфатная группа представляет собой остаток сильной минеральной кислоты, присутствие которой может катализировать нежелательные превращения терпенофенольных структур. Исходя из этих положений, нами был выбран путь получения водорастворимых полисолей на основе комбинированных производных целлюлозы – СКМЦ и СФЦ. В первом случае в солеобразовании участвуют свободные карбоксильные группы, во втором – фосфатные. Поскольку производные целлюлозы получены нами в виде полных натриевых солей, требуется специальная обработка для селективного перевода более слабых по сравнению с сульфатной карбоксильных и фосфатных кислотных групп в протонированные формы. Для этого водный раствор соответствующей натриевой соли обрабатывали толуолсульфокислотой, которую брали в небольшом избытке относительно фосфатных или карбоксильных групп. В процессе обработки получали сульфатированные полиме-

ры, содержащие карбоксильные или фосфатные группы в свободной форме (рис. 2).

Для монозамещенных фосфатных групп получали остатки, протонированные по второй ступени диссоциации.

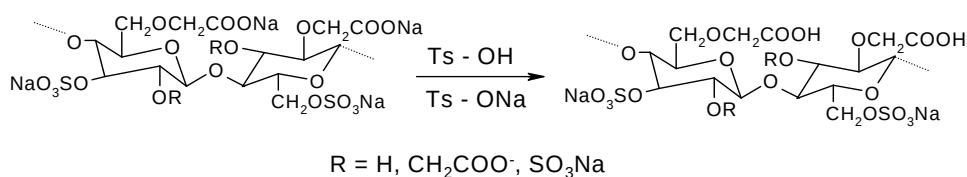


Рис. 2. Схема конвертации Na-солей СКМЦ.

Методами потенциометрического титрования было показано, что конвертации в форму свободных кислот в подобных условиях подвергаются 7 - 8 кислотных остатков из 10.

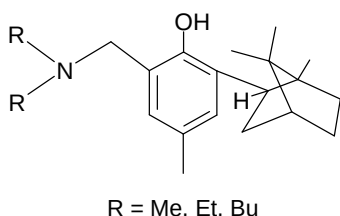


Рис. 3. Структура АМТФ.

Поскольку АМТФ практически не растворимы в воде, реакцию солеобразования проводили в гетерогенных условиях в среде органических растворителей. В свою очередь, такой метод солеобразования значительно упрощал последующее выделение и очистку соли полимера и АМТФ, которую осуществляли многократной промывкой полисоли соответствующим органическим растворителем до исчезновения максимума поглощения в области 280 нм в УФ спектрах промывной жидкости, характерного для фенольной группы.

Для получения полисолей нами были использованы АМТФ с различными алкильными заместителями при атоме азота (рис. 3). Можно было ожидать, что, при прочих равных условиях, длина алкильного радикала при атоме азота оказывает влияние на полноту солеобразования, так же, как и структура полимера, прежде всего, в силу пространственных факторов.

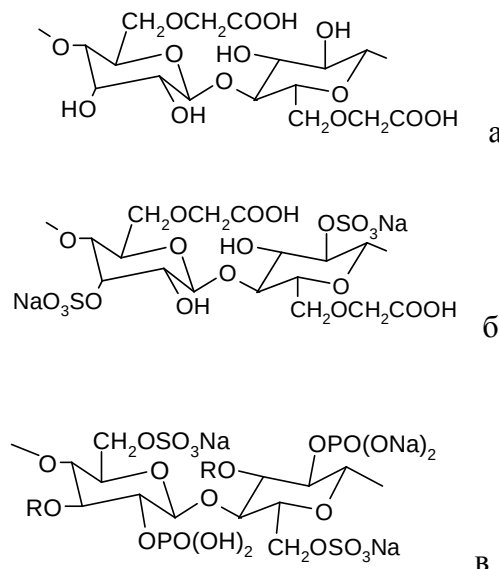


Рис. 4. Структура производных целлюлозы, использованных для солеобразования с АМТФ:

а – КМЦ; б – СКМЦ; в – СФЦ.

Для различных производных целлюлозы (рис. 4) наблюдается уменьшение полноты солеобразования в ряду КМЦ – СКМЦ – СФЦ. КМЦ представляет собой простой эфир целлюлозы, доступ к свободным карбоксильным группам которого не затруднен объемными заместителями – сульфатной группой – как в случае СКМЦ (рис.5).

Кроме пространственных затруднений, препятствующих подходу АМТФ к реакционным центрам СФЦ, причинами слабого солеобразования является низкая константа диссоциации фосфатной группы по сравнению с карбоксиметильной, т.е. меньшая кислотность групп, что приводит к смещению равновесия в реакции солеобразования в сторону исходных продуктов.

Увеличение длины алкильного радикала при атоме азота АМТФ приводит к уменьшению полноты солеобразования вдвое от $R = Me$ к $R = Bu$ (см. рис.3).

Таким образом, пространственные факторы как со стороны АМТФ, так и со стороны полимеров оказывают существенное влияние на солеобразование. Так, АМТФ с циклическим азотсодержащим фрагментом, экранирующим аминогруппу, с трудом образует соли с СКМЦ с выходом не более одного остатка АМТФ на 50 звеньев полимера, в то время как для диметил-АМТФ были получены производные с аналогичным полимером до одного остатка АМТФ на два звена полимера.

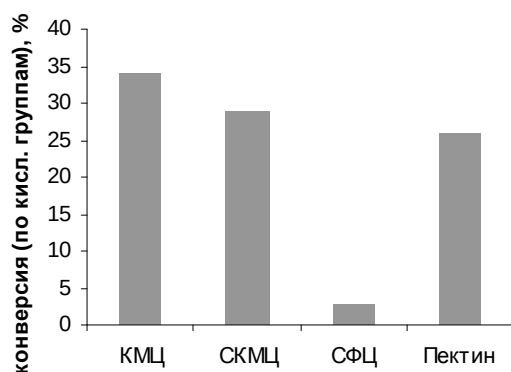


Рис. 5. Конверсия кислотных групп КМЦ, СКМЦ, СФЦ и пектина (для сравнения) после обработки дибутил – АМТФ в этаноле.

Анализ полисолей

Для количественного определения АМТФ, вступивших в реакцию солеобразования с полимером, нами использован метод потенциометрического титрования, которое проводили в среде органических растворителей раствором HCl в этаноле, т.е. до образования солянокислых солей АМТФ. Типичные кривые потенциометрического титрования АМТФ изображены на рис. 6. Из этих данных следует, что АМТФ в среде органических растворителей представляют собой основания средней силы с достаточной для измерения областью перегиба при титровании сильной кислотой.

В УФ спектрах водорастворимых полисолей присутствует максимум поглощения в области 280 нм, обусловленный ароматическим ядром фенольными структурами. На рис.7 показаны УФ-спектрограммы исходного полимера и его соли с АМТФ (а, б).

Анализируя полученные данные, заметим, что количественное определение содержания АМТФ в составе полимера возможно осуществлять с помощью УФ-спектроскопии, что имеет некоторые преимущества перед использованным нами методом потенциометрического титрования. Прежде всего, потому, что подобный метод позволяет проводить прямое определение и требует небольших навесок вещества.

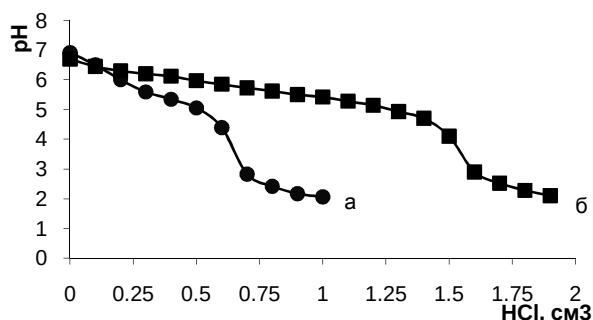


Рис. 6. Кривые титрования АМТФ в растворе этанола HCl ($C = 0,05$ моль/дм³).

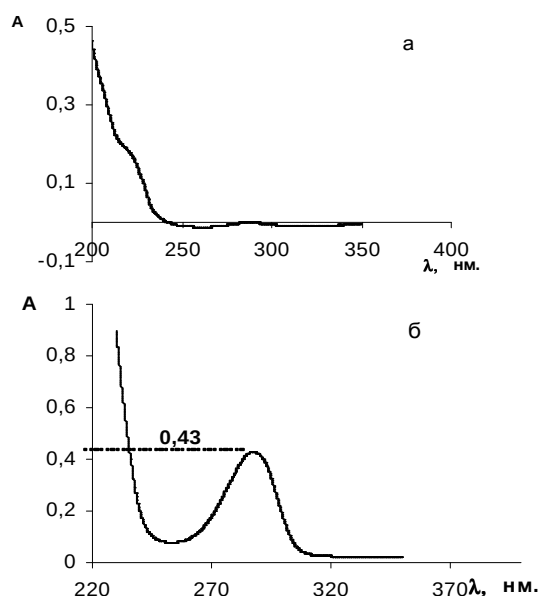


Рис. 7. УФ спектры СКМЦ (а), соль СКМЦ и АМТФ(б).

Типичный ЯМР¹³C спектр СКМЦ- Na^+ представлен на рис. 8 а. ЯМР¹³C спектр (D_2O) δ , м.д.: 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 (-CH-COOH), 71,8 (CH_2 при C_6), 72,8 и 68,1 (C-2S и C-6S). В ЯМР-¹³C спектре соли СКМЦ с АМТФ (рис.8 б) дополнительно присутствуют сигналы, характерные для ароматического ядра в области 125-130 м.д. и атомов углерода алкильных заместителей в области 15-30 м.д.

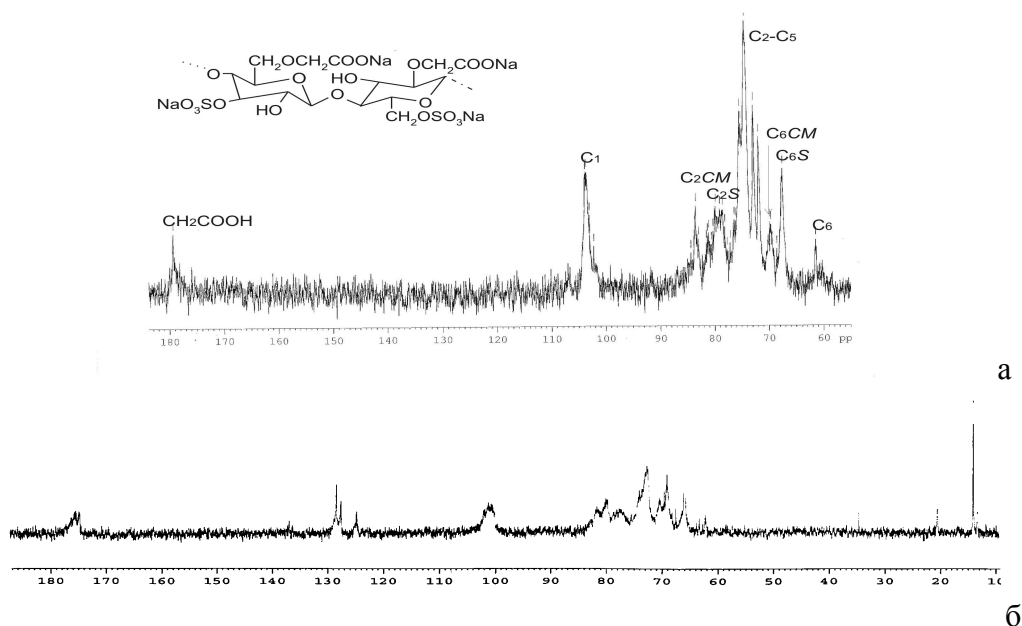


Рис. 8. ЯМР ^{13}C (D_2O) спектры СКМЦ (а) и соли СКМЦ с АМТФ (б).

Свойства полисолей

Найдено, что растворимость полисолей в воде зависит от двух основных факторов – количества сульфатных групп в целлюлозной матрице и содержания АМТФ в структуре полисолей. Образцы СКМЦ со сравнительно низкой степенью сульфатирования (до 0,4) плохо растворимы в воде уже при соотношении АМТФ: элементарное звено 1 : 10. при повышении степени сульфатирования до 1,5 – 2,0 образцы полисолей хорошо растворимы в воде до соотношения АМТФ: элементарное звено 1 : 2. При дальнейшем увеличении содержания АМТФ в структуре полимера происходит его гидрофобизация.

Таким образом; разработана методика получения водорастворимых смешанных поликислот, содержащих сульфатные группы в виде Na – солей, H – остатками карбоксильных и фосфорных кислот со степенью конверсии до 80% способных к конъюгированию с органическими аминами.

Методом солеобразования в среде органических растворителей получены водорастворимые конъюгаты (полисоли) аминотерпенофенолов и поликислот различного строения с содержанием до одной молекулы АМТФ на два элементарных звена полимера.

Показана зависимость полноты солеобразования от природы и состава органического

растворителя, структур АМТФ и природы полимера – носителя.

Литература

1. Matsui S., Muizzudin N. et. all. Sulfated polysaccharides from red microalgae have antiinflammatory properties in vitro and in vivo // Applied biochemistry and biotechnology V. 104 -2003. P. 13-21.
2. Yoshida T., Yasuda Y., Mimura T. Synthesis of curdian sulfates having inhibitory effects in vitro against AIDS viruses HIV-1 and HIV-2 // Carb. Res. V. 276 .1995, P. 425-436.
3. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // ЖПХ, 1966. № 1. С.176-180.
4. Основы аналитической химии / Фадеева В.И., Шеховцева Т.Н. и др.; под. ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. шк., 2001. 463 с.(418).
5. Vogt S., Heinze T. Preparation of carboxymethylcellulose sulfate of high degree of substitution // Carbohydrate Research. 1995. V.266. P. 315-320.
6. Торлопов М.А., Дрозд Н.Н. Пат. № 73122/2009 приор. от 27.08.2009.
7. Торлопов М.А., Демин В.А. Пат. № 38879/2008 приор. от 30.09.2008.
8. Петропавловский Г.И. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путём химического сшивания. Ленинград: Наука,1988. с. 297.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ТИТАНОМ

Истомин П.В., Надуткин А.В.

Лаборатория керамического материаловедения

Изучение механизма фазообразования в системах, содержащих реакционную пару $Ti-SiC$, показало, что синтез Ti_3SiC_2 может происходить двумя путями в зависимости от концентрации кремния, выделяющегося на стадии первичного взаимодействия по реакции 1 (рис.1). Эта реакция является экзотермической и может протекать как в режиме обычной твердофазной реакции, так и в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В первом случае скорость реакции контролируется диффузией реагентов через слой твердофазных продуктов, поэтому величина скорости относительно невелика. При инициировании реакции в режиме СВС, скорость взаимодействия многократно возрастает вследствие саморазогрева реакционной смеси. Экспериментальные данные показывают, что продолжительность фазы горения составляет около 40 сек, и в течение этого времени реакция 1 протекает практически полностью. Согласно термодинамическим расчетам, при температуре инициирования СВС 1320 °C (экспериментально наблюдаемое значение), адиабатическая температура разогрева составляет 2100 °C (рис. 2). Достигаемые в эксперименте значения температуры, как правило, на 200 - 500 °C ниже адиабатической температуры вследствие потерь тепла в окружающую среду.

Использование стадии СВС при получении материалов на основе Ti_3SiC_2 выглядит очень привлекательным с технологической точки зрения, так как требует значительно меньших энергетических и временных затрат по сравнению со спеканием по твердофазному механизму. Однако получаемые таким способом материалы характеризуются высокой пористостью, что существенно ухудшает их прочностные характеристики. Открытая пористость составляет 60 - 65%, при этом размер пор варьируется в диапазоне от 50 до 1000 мкм (рис. 3). Все поры связаны друг с другом и образуют систему каналов. Характерно, что в материале практически нет мелких изолированных пор, а твердая фаза представлена плотноспеченными почти беспористыми областями, которые состоят из

поликристаллической матрицы на основе Ti_3SiC_2 , армированной зернами SiC (рис. 4).

Формирование такой специфичной микроструктуры при высокотемпературном взаимодействии титана и карбида кремния в режиме СВС является результатом плавления частиц титана и смачивания титановым расплавом зерен SiC . Общая схема процесса порообразования представлена на рис.5. При температурах порядка 1300 °C в точках контакта частиц титана с зернами SiC инициируется экзотермическая реакция 1, при этом возникают центры тепловыделения (рис. 5 б). За счет хорошей теплопередачи через металл зона реакции стремительно распространяется на всю область контакта реагентов, придавая процессу характер теплового взрыва (рис. 5 в). Это приводит к саморазогреву реакционной смеси и плавлению частиц титана ($T_{пл} = 1696$ °C). Параллельно с этим титановый расплав обогащается кремнием и углеродом за счет растворения в нем продуктов химического взаимодействия. Известно, что титан-кремниевые расплавы хорошо смачивают карбид кремния. В частности, для расплава эвтектического состава угол смачивания при 1400 °C составляет всего 25° [2]. Поэтому образующийся расплав легко растекается между зернами SiC , при этом на месте исходной частицы титана остается полость (рис. 5 г). Далее, при остывании расплава происходит кристаллизация Ti_3SiC_2 , а затем и $TiSi_2$, что приводит к фиксации сформированной пористой микроструктуры материала (рис. 5 д). Избыток SiC оказывается равномерно распределенным в наноламинатной матрице в виде изолированных друг от друга зерен.

Избавиться от пор, образующихся на месте исходных частиц титана, крайне сложно. Для этого необходимо использовать либо очень тонкодисперсные порошки титана, либо включать в схему синтеза операцию горячего прессования. И то, и другое существенно усложняет технологию. Однако если вместо традиционного подхода, предполагающего использование порошковых смесей реагентов, инициировать СВС на границе контакта между поликристаллическими агломератами SiC и Ti , то проблем с пористостью можно избежать. При

реализации такого подхода будет происходить инфильтрация титан-кремний-углеродного расплава вглубь карбидкремниевой основы, и вместо множества мелких пор внутри материала мы получим одну "макропору", находящуюся за его пределами.

Глубина проникновения расплава зависит от многих факторов, среди которых наиболее существенными являются химическая природа карбидкремниевой основы, ее микроструктура и геометрия поверхности контакта. Дело в том, что для эффективной инфильтрации требуется перевести титановый реагент в расплавленное состояние, что, как было показано выше, возможно за счет теплоты химической реакции. Однако реакция в данном случае протекает не во всем объеме материала, а только на границе контакта, поэтому тепловой энергии может попросту не хватить для образования расплава. Такая ситуация может возникнуть, если, например, часть теплового потока будет рассеиваться в окружающую среду, либо количество титана окажется слишком большим. Также важно, чтобы образовавшийся расплав мог свободно проникать вглубь карбидкремниевой основы, а для этого требуется наличие открытой пористости в материале основы.

Нами экспериментально были изучены три схемы контакта реагентов: плоский контакт SiC - Ti (рис. 6 а); сэндвич-образная укладка SiC - Ti - SiC (рис. 6 б); трубка SiC, заполненная титаном (рис. 6 в). Также варьировались режимы термообработки и типы карбидкремниевых материалов. В частности, использовались: пористый спеченный SiC с высокотемпературной связкой на основе SiO₂; пористый спеченный SiC с высокотемпературной связкой на основе Al₂O₃; пористый спеченный SiC без оксидной связки; компактированный порошок SiC; беспористый силицированный графит. Наилучшие результаты с точки зрения глубины проникновения расплава и модифицирования микроструктуры карбидкремниевой основы были получены на образцах SiC в виде трубок с внутренним диаметром 2 - 8 мм, имевших исходную пористость примерно 35% и не содержащих оксидных спекающих добавок. При этом глубина пропитки достигала 3 мм, тогда как в остальных случаях толщина инфильтрованного слоя на поверхности образцов SiC не превышала 0,5 мм. По-видимому, только в случае карбидкремниевых трубок указанного размера, благодаря удач-

ному сочетанию геометрического, размерного и химического факторов, удалось инициировать устойчивое твердофазное горение на границе контакта, обеспечивающее полное плавление титанового реагента.

Микроструктуры образцов до и после инфильтрации представлены на рис. 7 и 8 соответственно. Важно отметить, что после инфильтрации поровое пространство карбидкремниевой основы почти везде плотно заполнено фазами Ti₃SiC₂ и TiSi₂. Это согласуется с описанным выше механизмом, согласно которому, титан-кремний-углеродный расплав, образуемый на границе контакта при инициировании CBC, распространяется за счет смачивания зерен SiC далеко вглубь карбидкремниевой основы, полностью заполняя поровое пространство. Присутствие некоторого количества остаточных пор в зоне инфильтрации обусловлено, видимо, наличием оксидных примесей в карбидкремниевой основе, которые плохо смачиваются расплавом Ti - Si - C и, тем самым, препятствуют его распространению.

Фазы Ti₃SiC₂ и TiSi₂, образующиеся в зоне инфильтрации в результате последовательной кристаллизации из расплава, выполняют в материале функцию микропластичной матрицы. Основу которой составляют зёрна Ti₃SiC₂ (80-90 об.%), имеющие наноламинатное строение и способные за счет особого характера деформации (расслоение, изгиб, коробление) локально поглощать энергию механических напряжений при ударных и тепловых воздействиях без макроскопического разрушения материала. Это существенно улучшает прочностные характеристики, в частности, трещино- и термостойкость, при сохранении высокой химической устойчивости.

Таким образом, нами на основании изучения механизмов фазообразования и формирования микроструктуры при реакционном спекании Ti и SiC предложен новый и простой подход к глубокому модифицированию поверхности карбидкремниевых материалов и изделий путем инфильтрации титан-кремний-углеродного расплава, что позволяет сформировать на поверхности упрочняющий слой, содержащий в качестве основного компонента микропластичную наноламинатную матрицу на основе Ti₃SiC₂.

Литература:

1. Истомин П.В., Надуткин А.В. Механизм образования Ti_3SiC_2 в реакциях с участием Ti и SiC // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2009, с. 50-57.

2. Li J., Liu L., Wu Y., Zhang W., Hu W. A high temperature Ti–Si eutectic braze for joining SiC.// Materials Letters. 2008, v.62, iss.17-18, pp. 3135-3138.

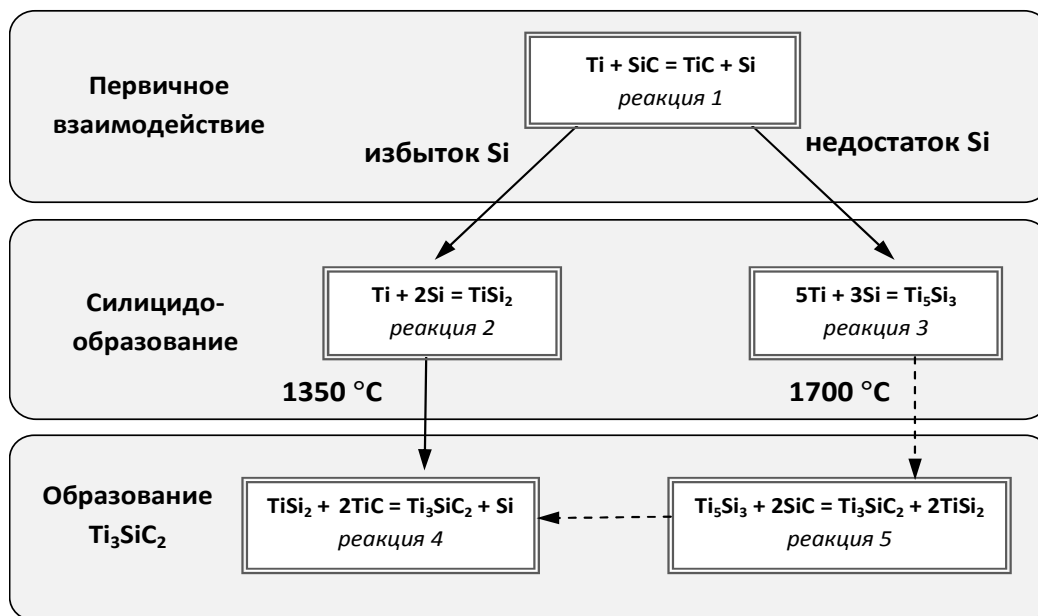


Рис. 1. Механизм фазообразования в системе Ti - SiC [1].

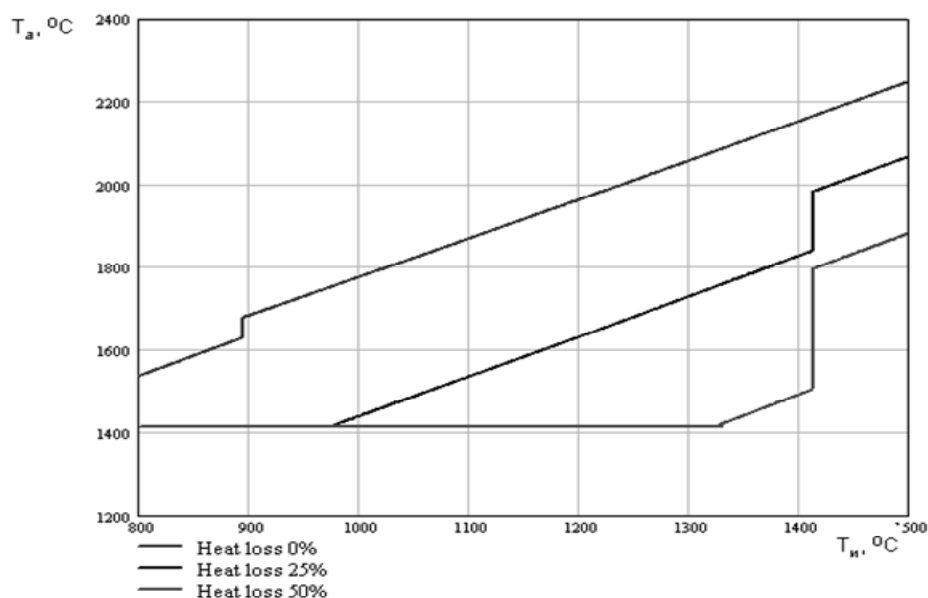


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры (T_a) реакции 1 от температуры инициирования СВС ($T_{\text{и}}$).

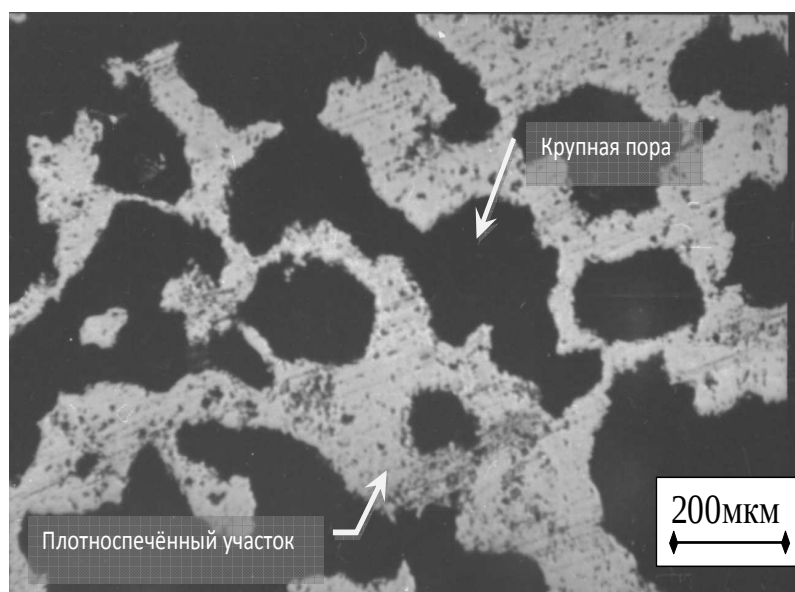


Рис. 3. Общая микроструктура керамики на основе Ti_3SiC_2 , полученной реакционным спеканием образца состава $3Ti + 2SiC$ в режиме СВС (оптическая микроскопия).

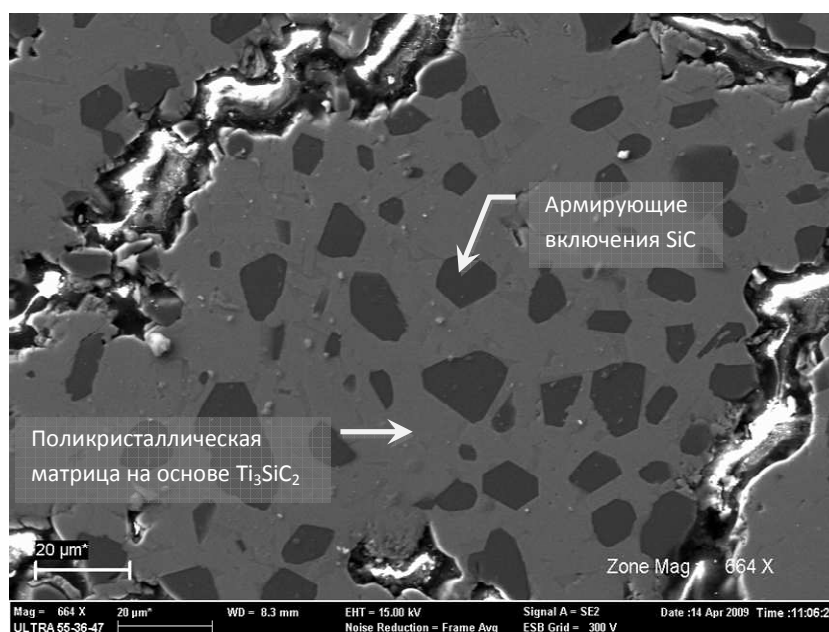


Рис. 4. Микроструктура плотноспеченного участка керамики на основе Ti_3SiC_2 , полученной реакционным спеканием образца состава $3Ti + 3SiC$ в режиме СВС (сканирующая электронная микроскопия).

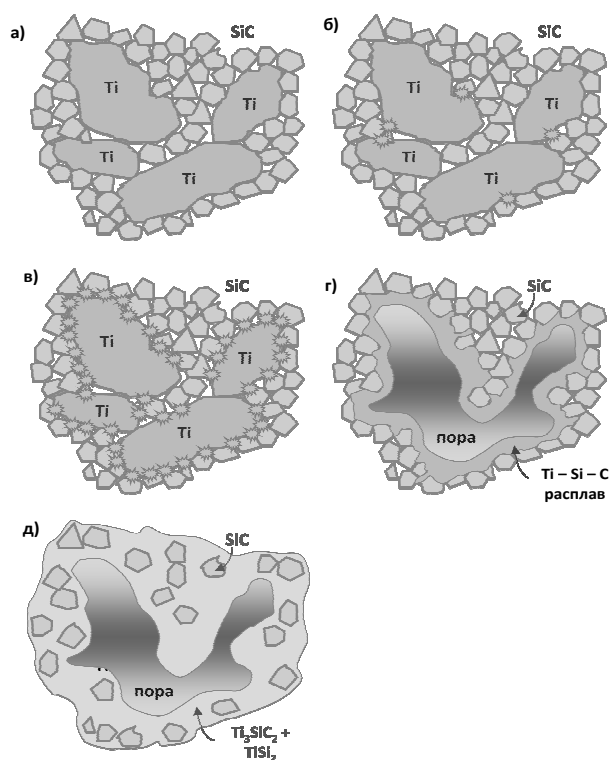


Рис. 5. Механизм образования пор в ходе химического взаимодействия в системе Ti - SiC в режиме CBC:

- а) исходная реакционная смесь;
- б) термическое инициирование экзотермической реакции в точках контакта зерен SiC с частицами титана, сопровождающееся локальным разогревом реакционной зоны;
- в) взрывообразное распространение зоны экзотермической реакции по всей области контакта реагентов;
- г) образование полостей на месте частиц титана за счет смачивания зерен SiC титан-кремний-углеродным расплавом;
- д) фиксация поры в результате кристаллизации Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$ из расплава.

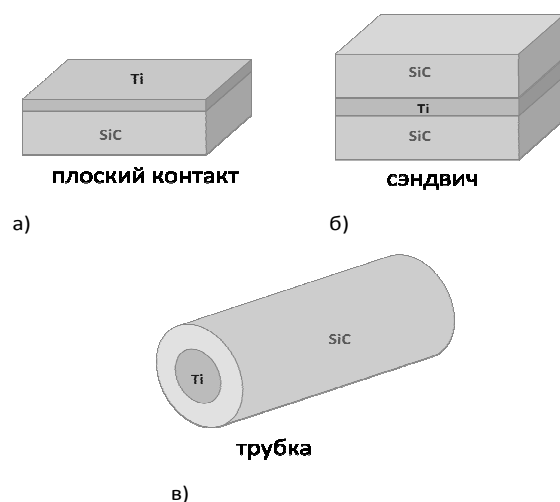


Рис.6. Схемы пространственного взаиморасположения реагентов при CBC-индуцированной инфильтрации титан-кремний-углеродного расплава в карбидкремниевую основу.

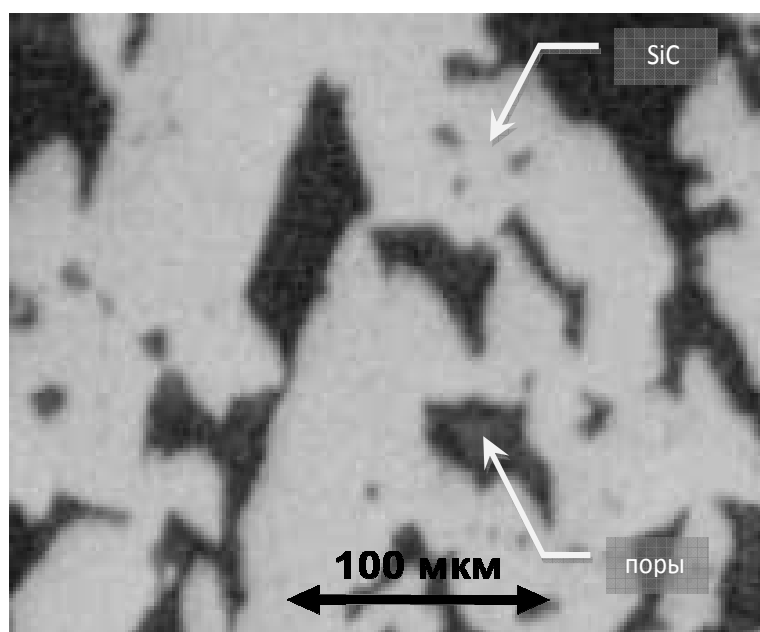


Рис. 7. Микроструктура пористого образца спеченного карбида кремния без оксидных добавок (оптическая микроскопия). Светлые участки – зерна карбида кремния; черные участки – поры.

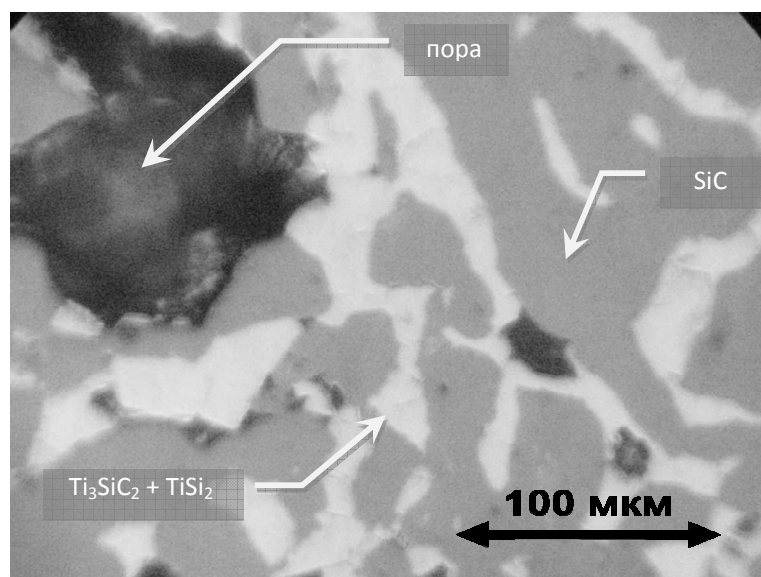


Рис. 8. Микроструктура зоны инфильтрации Ti-Si-C расплава в карбид-кремниевую основу (оптическая микроскопия). Серые участки – зерна карбида кремния; светлые участки – области кристаллизации Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$ в местах протекания расплава; черные участки – поры.

СИНТЕЗ НОВЫХ СУЛЬФИНИЛ- И СУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ДИТИОЛАНА КАМФОРЫ

Тимшина А.В.¹, Рубцова С.А.¹, Алексеев И.Н.², Кучин А.В.

¹ Лаборатория химии окислительных процессов

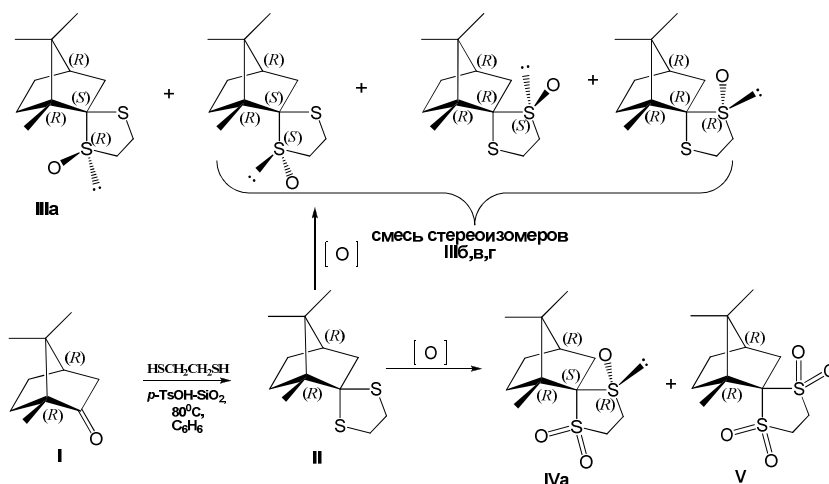
² Лаборатория физико-химических методов исследования

Исследования в области химии терпеновых тиоланов, а также продуктов их окисления – сульфоксидов и сульфонов – обусловлены их практической значимостью как потенциально биологически активных соединений для получения лекарственных препаратов, пестицидов, душистых веществ, флотореагентов, пластификаторов, моющих средств, экстрагентов тяжелых металлов. Дитиолановые и оксотиолановые циклы входят в состав нуклеозидов, обладающих антивирусной активностью. Эти нуклеозидные аналоги, содержащие более чем один гетероатом в спироцикле, представляют большой интерес в связи с их мощной анти-ВИЧ активностью. Для повышения эффективности биологического действия сульфидов используют реакции окисления с образованием сульфинильной и сульфонильной групп. Вве-

дение в молекулу хиральной сульфоксидной группы и наличие терпенового фрагмента позволяет ожидать появления новых физиологически активных свойств. Известно, что в ряде случаев окисление сульфидов до соответствующих сульфинильных и сульфонильных производных приводит к усилению или изменению спектра биологической активности, что нередко сопровождается снижением токсичности [1-5].

Для получения хиральных сульфоксидов могут быть использованы дитиоланы. Ранее мы сообщали об окислении дитиоланов ментона и вербенона [6,7]. Продолжая исследования в области асимметрического синтеза сульфинил- и сульфонилпроизводных на основе терпеновых тиоланов, в настоящей работе осуществлено окисление дитиолана камфоры.

Схема 1



В качестве исходного терпенового кетона использовали коммерчески доступную (1R,5R)-(+)-камфору (I). При взаимодействии эквимольных количеств (+)-камфоры и 1,2-этандитиола в абсолютном бензоле в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты синтезирован (+)-дитиолан камфоры (II) с выходом 90-92% (см. схему 1). Окисление соединения II проведено *мета*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA). При мольном соотношении субстрат-окислитель 1:1 и 1:2 получены

моносальфоксиды (IIIa-г) в виде четырех стереоизомеров с общим выходом 71 и 88% соответственно. Методом спектроскопии ЯМР определено соотношение стереоизомеров (60:30:55). Преобладающий стереоизомер (IIIa) выделен колоночной хроматографией, $[\alpha]_D - 29,5^\circ$ (с 0,81, EtOH) с препаративным выходом 28-30%. С точки зрения стереохимических особенностей дитиолана камфоры, вероятнее всего, преобладающим стереоизомером является соединение (IIIa), в котором SO группа

имеет *транс*-псевдоаксиальную ориентацию и располагается с противоположной стороны от бициклического мостика с двумя *гем*-метильными группами.

При окислении дитиолана (II) *m*-CIPBA при соотношении субстрат–окислитель 1:4 в течение 8 ч. образуется смесь сульфенил-сульфонильного производного (IVa) и сульфона (V)

с выходами 38-40% и 29-30% соответственно. Методом спектроскопии ЯМР установили, что фракция (IV) содержит три стереоизомера в соотношении 81:13:6. Преобладающий стереоизомер выделен перекристаллизацией с препаративным выходом 25-30%. Структура стереоизомера (IVa) установлена методом PCA (рис. 1).

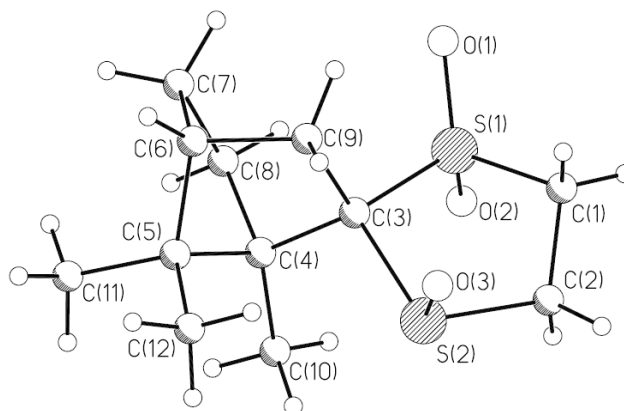


Рис. 1. Общий вид молекулы (1*R*,5*S*,6*R*,9*R*)-6,11,11-триметил-бицикло-[2.2.1]-гептан-1,4-дитиаспиро[4.5]-декан-1,1,4-триоксид (IVa) по данным PCA.

При увеличении времени реакции до 24 часов в аналогичных условиях (субстрат–окислитель, 1:4) окисление соединения (II) проходит с образованием единственного продукта реакции – сульфона (V) с препаративным выходом 63-70%.

Таким образом, впервые получены сульфенил- и сульфонилпроизводные дитиолана камфоры. Показано, что бициклический мостик с *гем*-метильными группами в молекуле дитиолана камфоры влияет на стереоселективность реакции окисления.

Литература:

1. Singh R., Singh M.P., Micetich R.G. J. Antibiot, 1989, V.42. P. 637.
2. Kee M-L., Irwin B. Organic preparations and procedures, 1970. V.2. №3. P.235.
3. Minoru U. Chem. Farm. Bull., 1989. V.37, P. 210.
4. Bayer T., Wagner H., Blok E., Grisoni S. J. Am. Chem. Soc., 1989. V.111. №8. P. 3085.
5. Eugene L.W. Tetrahedron Lett., 1988. V. 29. P. 6055.
6. Тимшина А.В., Рубцова С.А., Кодесс М.И., Маточкина Е.Г., Слепухин П.А., Кучин А.В. Асимметрическое окисление дитиолана ментона // Журнал органической химии, 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 1053-1058.
7. Тимшина А.В., Рубцова С.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Слепухин П.А., Кучин. А.В. Асимметрическое окисление дитиолана вербенонa // Журнал органической химии, 2009. Т. 45. Вып. 4. С. 595 - 600.

Авторы выражают благодарность к.х.н. **Слепухину Павлу Александровичу** за проведение рентгеноструктурных исследований.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2009 ГОДА**

**ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ
ТЕРПЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛАМИНА**

Гурьева Я.А.

Научные руководители: Кучин А.В., Залевская О.А.

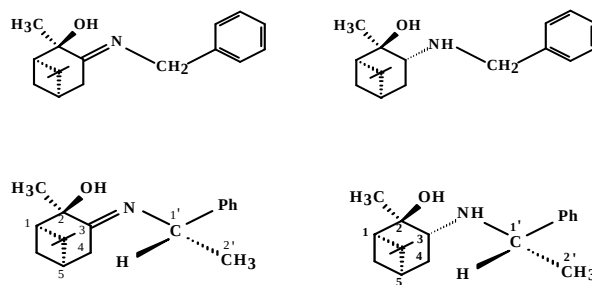
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Внимание исследователей к хиральным комплексам палладия обусловлено тем, что эти комплексы находят широкое применение в качестве катализаторов реакций различного типа: дегидрирование алканов и циклоалканов, эпоксидирование и гидрирование алкенов, гидрирование различных соединений, содержащих ненасыщенную группу [1]. Особую роль занимают реакции кросс-сочетания – создание новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, играющие ключевую роль в синтезе органических молекул. Уникальное электронное строение атома палладия позволяет ему легко образовывать π-комплексы и σ-связи с алкил- и арилгалогенидами, непредельными соединениями, N, P, S, и O-нуклеофилами, что обуславливает каталитические свойства палладиевых комплексов [2]. Среди комплексов палладия важное место занимают циклопалладированные комплексы, содержащие σ-связь Pd–C, которые относятся к гомогенным металлокомплексным катализаторам, отличающихся высокой селективностью [3]. Такие катализаторы позволяют создавать экономически эффективные и экологически чистые процессы и в ряде случаев имеют значительные преимущества перед гетерогенными аналогами. Актуальным направлением в металлокомплексном катализе является асимметрический катализ, в котором широко используются хиральные циклопалладированные комплексы для синтеза оптически активных соединений и в качестве реагентов для оптического расщепления субстратов с лигандными свойствами и оценки их оптической чистоты [4].

Цель работы: синтез комплексов палладия на основе терпеновых производных бензиламина. Были поставлены следующие задачи:

- а) синтез хиральных лигандов, содержащих терпеновый и бензиламинный фрагменты;
- б) изучение взаимодействия этих лигандов с палладирующим реагентом – тетрахлоропалладатом лития (Li_2PdCl_4) в различных условиях;
- в) изучение строения и свойств полученных комплексных соединений.

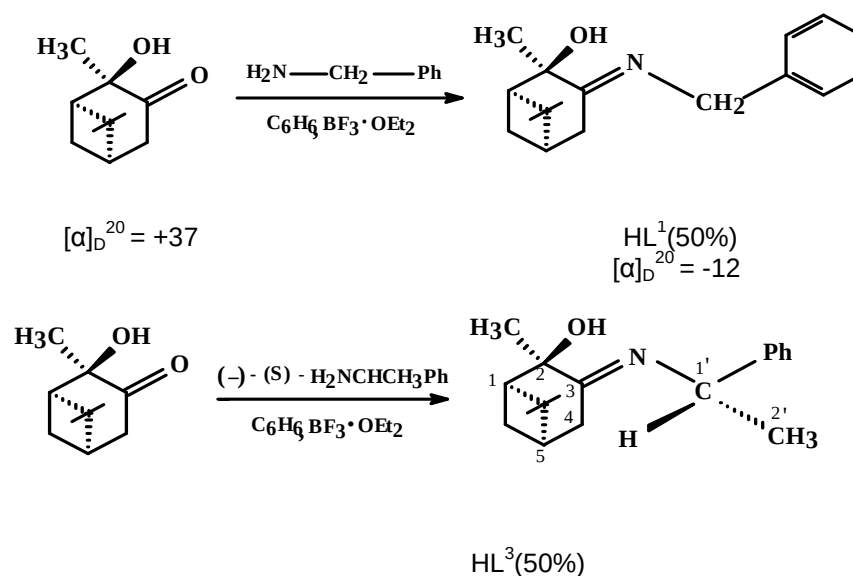
Для синтеза терпеновых производных бензиламина мы использовали оптически чистый кетол-(+)-2α-гидроксипинан-3-он. В качестве исходных первичных аминов использовали бензиламин и оптически чистый (-)-α-метилбензиламин. На основе этих субстратов нами были получены и исследованы в качестве N-донорных лигандов бензиламинные производные – имины **HL**¹, **HL**³ и амины **HL**², **HL**⁴.



Эти лиганды, содержащие в своем составе бензиламинный фрагмент, представляют интерес с точки зрения возможности получения орто - палладированных комплексов, так как из литературы [5] известно, что производные бензиламина удовлетворяют ряду требований для реакций циклометаллирования.

Лиганды **HL**¹ и **HL**³ были синтезированы путем конденсации кетона и соответствующего амина в абсолютном бензоле в присутствии кислоты Льюиса (эфирата трифторида бора) с выходами 50% (схема 1).

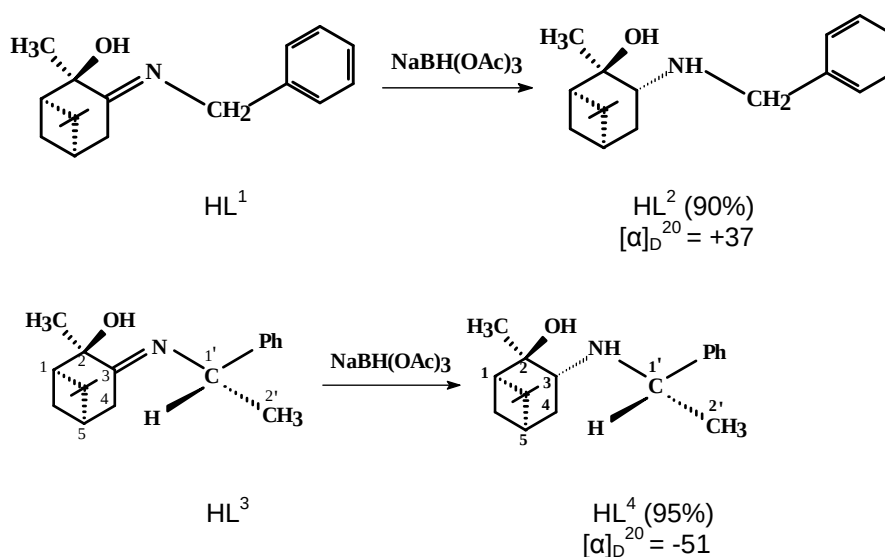
Схема 1



При синтезе иминов HL^1 и HL^3 возможно образование смеси геометрических изомеров. В спектре ЯМР¹H имина HL^1 наблюдается один набор сигналов, присутствует сигнал метиленовой группы в виде одного двухпротонного синглета при 4.3 м.д., что свидетельствует об образовании одного из геометрических изомеров. Согласно литературным данным, преимущественно образуется термодинамически более стабильный Е-изомер. В спектре ЯМР¹H имина HL^3 также наблюдается один набор сигналов, присутствует сигнал

протона метиновой группы в виде одного квартета с $J=6.5$ Гц при 4.4 м.д., что также свидетельствует об образовании одного из геометрических изомеров. При восстановлении иминов HL^1 и HL^3 триацетоксиборгидридом натрия реакция протекает диастереоселективно, в результате были получены амины HL^2 и HL^4 с выходами 90 и 95% соответственно (схема 2). Методом ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии установили, что в обоих случаях образуется один диастереомер.

Схема 2



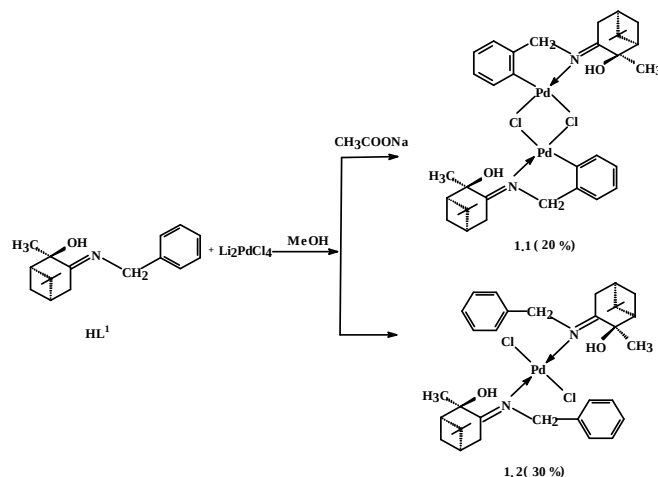
Изучена реакция взаимодействия имина HL^1 и амина HL^2 с палладирующим реагентом

— Li_2PdCl_4 в различных условиях: в присутствии и отсутствии ацетата натрия как ос-

нования, при разных мольных соотношениях реагентов. В результате, на основе имина **HL**¹ в присутствии ацетата натрия при мольном соотношении реагентов 1:1 нам удалось получить биядерный циклопалладированный комплекс **1.1** с выходом 20%. В отсутствие основания при мольном соотношении реагентов 1:2 был получен моноядерный коор-

динационный комплекс **1.2** с выходом 30% (схема 3). Комплексные соединения **1.1** и **1.2** были выделены из реакционной смеси методом колоночной хроматографии и дополнительно очищены кристаллизацией в системе бензол : гексан.

Схема 3

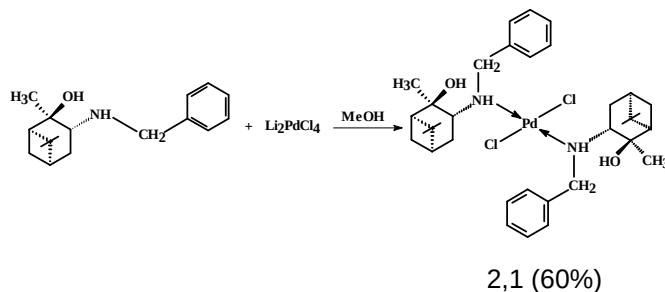


Строение полученных комплексных соединений подтверждено методами ЯМР и ИК – спектроскопии, состав комплексных соединений – данными элементного анализа. В спектре ЯМР¹H, полученного комплексного соединения **1.1**, наблюдается один набор сигналов, представлены сигналы протонов метиленовой группы в виде двух однопротонных дублетов с геминальной константой 15 Гц (по сравнению со спектром исходного лиганда), что характерно для образования металл-цикла. Изменение мультиплетности и интегральной интенсивности протонов бензольного кольца позволяет сделать вывод о том,

что произошло циклопалладирование. В спектре ЯМР¹H, полученного комплексного соединения **1.2**, наблюдается сохранение мультиплетности и интегральной интенсивности протонов однозамещенного бензольного кольца (также, как и в спектре исходного лиганда), что позволяет исключить возможность орто-палладирования.

Взаимодействие амина **HL**² с тетрахлоропалладатом лития в отсутствие основания при мольном соотношении реагентов 1:2 приводит к образованию моноядерного координационного комплекса **2.1** с выходом 60% (схема 4).

Схема 4



При образовании комплексного соединения на основе амина **HL**² возможно образование смеси диастереомерных комплексов. Диастереомерия в этом случае возникает из-за того, что при координации с металлом

происходит закрепление конфигурации тетрагонального атома азота, являющегося при этом дополнительным центром хиральности. Строение данного комплексного соединения подтверждено методом ЯМР спектроскопии.

В спектре ЯМР¹H соединения **2.1** имеется один набор сигналов, что свидетельствует об образовании одного из диастереомерных комплексов. В спектре этого соединения наблюдается сохранение мультиплетности и интегральной интенсивности протонов однозамещенного бензольного кольца, что позволяет исключить возможность орто-палладирования.

Таким образом, получены новые хиральные терпеновые производные бензиламина – **HL¹**, **HL²**, **HL³** и **HL⁴**. В индивидуальном виде выделены комплексы **PdL¹Cl**, **(HL¹)₂PdCl₂** и **(HL²)₂PdCl₂**, строение и состав которых исследованы и подтверждены с помощью спектральных методов и данными элементного анализа.

Литература:

1. Wolfgang A., Volker P.W., Claus-Peter Reisinger. J. Org. Chem., 1999. № 576. P. 23-24.
2. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. Российский химический журнал, 2006. Т. L. № 4. С. 81-93.
3. Dupont, J., Consorti, C.S., Spencer, J. Chem. Rev., 2005. № 105. P. 2527-2571.
4. Beletskaya, I.P., Cheprakov, A.V. Journal of organometallic Chemistry, 2004. № 689. P. 4055–4082.
5. Дунина В.В., Залевская О.А., Потапов В.М. Успехи химии, 1988. Вып. 3. С. 434-467.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кривошапкин П.В.

Лаборатория ультрадисперсных систем

Материалы на основе оксида алюминия представляют важный класс перспективных материалов, нашедших применение в различных отраслях народного хозяйства. В последнее время значительно расширился круг областей науки и техники, связанных с использованием различных дисперсий оксида алюминия. Наиболее актуальным является применение частиц в нанометровом диапазоне. Сохранение исходных наночастиц, направленное формирование на их основе наноструктур или композитов с воспроизводимыми свойствами всегда вызывают трудности вследствие высокой поверхностной энергии наночастиц, приводящей к их повышенной реакционной способности и ярко выраженной тенденции к агрегации. Одним из способов решения данной проблемы является помещение частиц в подходящую матрицу, способную стабилизировать индивидуальную частицу в исходном состоянии.

Золь-гель методом синтезирован твердый, гибридный нанокомпозит состава «параформальдегид – наночастицы оксида алюминия» с массовой долей наночастиц оксида алюминия $\omega = 30\%$. Это позволяет, во-первых, сохранять наночастицы оксида без изменения их характеристик в течение длительного времени (более двух лет) и, во-вторых, внедрять наночастицы оксида в подходящее химическое и структурное окружение, сохраняя их первоначальные размеры [1].

В данной работе проведена оценка величины энергии взаимодействия наночастиц гидратированного оксида алюминия в водных и водно-органических дисперсиях, а также рассматриваются особенности формирования структуры систем с учетом специфики контактных взаимодействий.

Для частиц коллоидного размера теория поверхностных сил достаточно развита и уже много лет находит практическое применение, составляя фундаментальную основу для решения многих технологических задач таких, например, как управление состоянием и свойствами дисперсий, смачиванием поверх-

ностей, оптимизацией флотации и водоочистки, а также проблем окружающей среды.

В литературе встречается достаточное количество работ по расчету поверхностных сил в рамках классической теории ДЛФО. Однако слабо изученным остается вопрос о влиянии на устойчивость нанодисперсных систем структурной составляющей поверхностных сил. Это связано, прежде всего, со сложностью количественной оценки влияния структурных сил, поскольку вопрос о структуре граничных слоев вблизи поверхности наночастиц и силах, возникающих при перекрытии граничных слоев воды, еще недостаточно изучен. Наиболее полно граничные слои изучены для водных дисперсий кварца, работ, касающихся оксида алюминия, немного.

Расчет суммарной энергии взаимодействия наночастиц оксида алюминия проводили в предположении их сферической формы:

$$U = U_s + U_m + U_c \quad (1)$$

где U_s , U_m и U_c – ионно-электростатическая, молекулярная и структурная составляющие соответственно.

Расчет энергии ионно-электростатического взаимодействия двух частиц от расстояния между ними [2] проводили по формуле:

$$V_s(R) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \psi^2 \left[\ln \frac{1 + \exp(-\chi h)}{1 - \exp(-\chi h)} + \ln(1 - \exp(-2\chi h)) \right] \quad (2)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость в вакууме, Ф/м; r – радиус частиц, м; ψ – потенциал поверхности частиц В. Поверхностный потенциал частиц принимали равным ζ – потенциалу, измеренному экспериментально. h – расстояние между поверхностями частиц, м. χ – величина обратная дебаевскому радиусу (параметр Дебая).

Расчет зависимости молекулярной составляющей энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними [2] проводили в предположении, что частицы являются сферическими, по следующему выражению:

$$V_m(R) = -\frac{A_{131}}{12} \left(\frac{1}{u^2/4+u} + \frac{1}{u^2/4+u+1} + 2 \ln \frac{u^2/4+u}{u^2/4+u+1} \right) \quad (3)$$

где A_{131} – константа Гамакера, Дж.

$A_{131}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 33 \cdot 10^{-21}$ Дж; параметр $u = \frac{h}{r}$

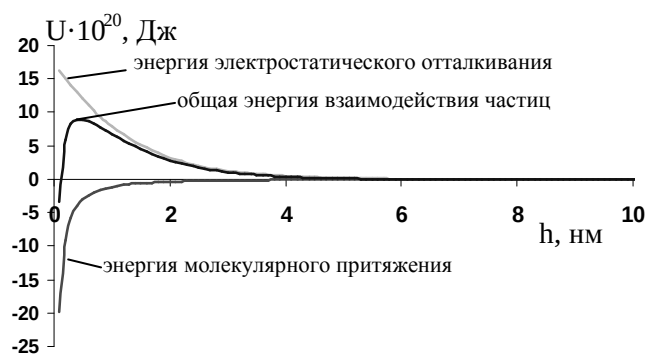


Рис.1 Зависимость энергии взаимодействия частиц оксида алюминия в водно-органической дисперсионной среде без учета структурной составляющей.

На рис. 2 представлена зависимость общей энергии взаимодействия частиц оксида алюминия от расстояния между их поверхностями, с учетом присутствия органических молекул.

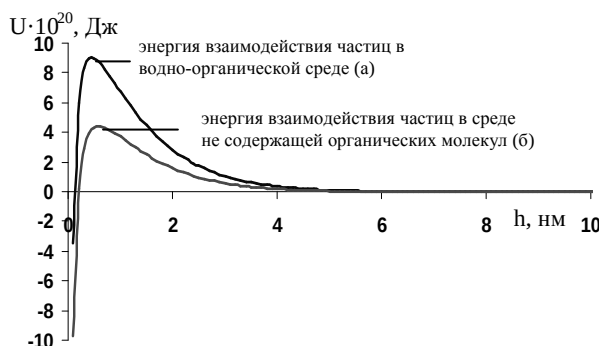


Рис. 2 Общая энергия взаимодействия частиц оксида алюминия в водно-органической среде (а) и в среде, не содержащей органические молекулы (б), без учета структурной составляющей.

Кривые на рис. 2 указывают на наличие достаточно высокого потенциального барьера. Частицы в системе не имеют непосредственного контакта и разделены прослойкой среды. Теоретический расчет энергии взаи-

модействия от кратчайшего расстояния h между поверхностями двух частиц показал, что для системы, полученной из органо-неорганического нанокомпозита, энергетический барьер коагуляции увеличивается более чем в два раза. Это указывает на существование вклада структурно-механического фактора на устойчивость органо-неорганических золь и гелей за счет адсорбции олигомеров формальдегида на поверхности частиц оксида.

Гидроксильные группы, находящиеся на поверхности частиц гидратированного оксида алюминия, обладают ярко выраженной способностью к образованию водородных связей с молекулами воды и, вследствие этого, оказывают влияние на структуру жидкой среды в пристенных (так называемых граничных) слоях оксида алюминия. Граничные слои являются причиной возникновения структурных сил, которые необходимо учитывать при расчете энергии парного взаимодействия.

Зависимость структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, обусловленной перекрытием граничных слоев у поверхности сферических частиц, рассчитывалась по формулам [3]:

$$U_c = \pi \alpha K l^2 \exp \left\{ -\frac{h}{l} \right\} \quad (4)$$

и

$$U_c = \pi \alpha K l^2 \exp \left\{ -\frac{h}{l} \right\} + \pi \alpha K_0 l_0^2 \exp \left\{ -\frac{h}{l_0} \right\} \quad (5)$$

где K и K_0 – параметры интенсивности, l и l_0 – длины корреляции.

Параметры K_0 и l_0 характеризуют короткодействующие силы, а K и l – дальнедействующие силы структурного отталкивания.

Следует отметить, что, ввиду незначительных различий между результатами расчетов, выполненных с использованием одночленной и двучленной формул, оценку структурной составляющей проводили по формуле 4.



Рис. 3 Зависимость энергии взаимодействия частиц оксида алюминия в водно-органической дисперсионной среде с учетом структурной составляющей.

Как видно из расчетов, структурная составляющая имеет положительную тенденцию (рис. 3), что соответствует возрастанию величины общей энергии взаимодействия и энергетического барьера в частности. К примеру, на рис. 4 видно, что происходит возрастание энергетического барьера примерно на 30%. Структурная составляющая имеет весомый вклад в оценку величины энергии взаимодействия частиц, особенно для систем, содержащих органические молекулы, поэтому пренебрегать этой составляющей не стоит.

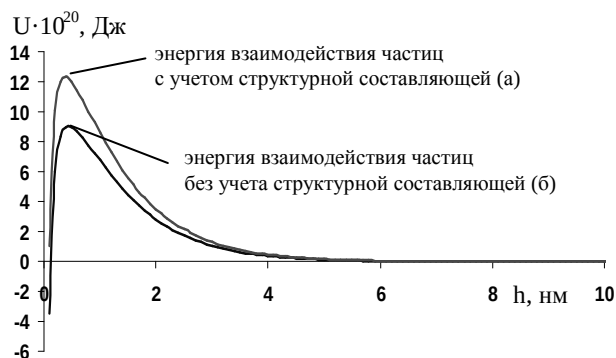


Рис. 4 Зависимость энергии взаимодействия частиц оксида алюминия в водно-органической среде с учетом (а) и без учета (б) структурной составляющей.

Изучение процессов структурообразования дисперсных систем, в частности гелей, представляет интерес как с прикладной, так и с коллоидно-химической точек зрения. Формирование структуры дисперсных систем определяется качеством контактов, характеризующим средней силой сцепления в контакте F_c и их числом n в единице объема материала. Величина средней силы сцепления в кон-

такте зависит от свойств и природы органического компонента и дисперсионной среды, характера взаимодействия с высокодисперсной фазой.

Для учета контактных взаимодействий при формировании структуры дисперсных систем рассматривали водно-органические гели гидратированного оксида алюминия с различным содержанием дисперсной фазы. Вклад органического компонента в формирование структуры геля учитывался при сравнении изучаемых систем с гидрогелями без органических соединений. Оценка структурно-реологических свойств исследуемой системы проводилась по величинам предельного напряжения сдвига, которые определены с помощью ротационного вискозиметра.

В гелях, в отличие от золь, образуются дисперсные структуры, так называемые пространственные сетки, во всем объеме системы. Структурированные гели занимают как бы промежуточное положение между жидкими и твердыми телами, причем их свойства зависят от степени развития и прочности структурных сеток.

Для структурированной системы, близкой к монодисперсной, может быть использована модель пористой дисперсной структуры, состоящей из взаимнопересекающихся цепочек равновеликих изометрических частиц. Величина числа контактов определяется геометрией системы и зависит от радиуса частиц и плотности их упаковки (рис. 5).

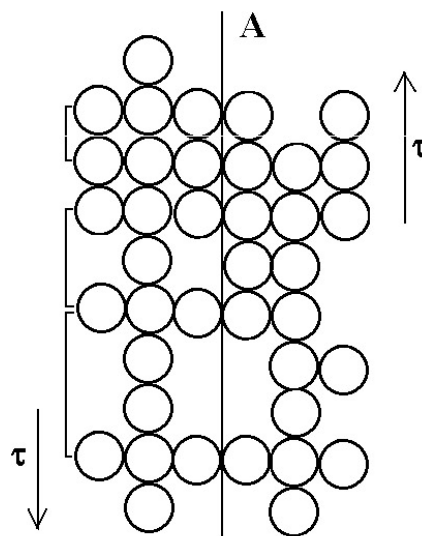


Рис. 5 Модель пористой дисперсной системы.

Расчет средней силы сцепления в контакте между частицами [4] проводили по формуле:

$$F_c = 4\pi \cdot \tau \cdot r^2 \cdot t^2 \quad (6)$$

где F_c – средняя сила сцепления в контакте между частицами, Н; τ – предельное напряжение сдвига, Па; r – размер частиц, м; t – структурный параметр, зависящий от плотности упаковки системы Π . Величины Π и t связаны соотношением:

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6t^3} (3t - 2) \quad (7)$$

Графическая зависимость $1/t^2$ от Π представлена на рис. 6.

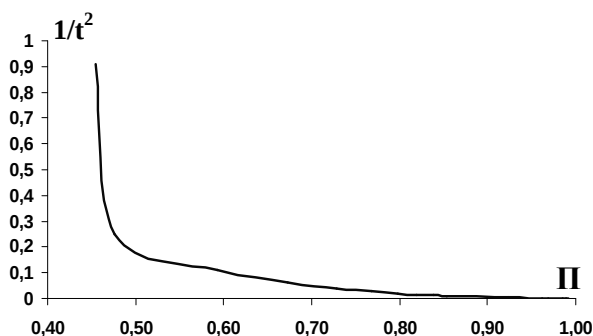


Рис. 6 Зависимость параметров Π и t .

Среднее число контактов частиц [4] рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{6,7373 \cdot \exp\{5,44(1-\Pi)\}}{r^2}, \quad (8)$$

где r – средний размер частиц, м; Π – величина, которая была рассчитана по формуле:

$$\Pi = 1 - \frac{\omega \cdot \rho_0}{\rho_T},$$

где ρ_0 – плотность дисперсной системы, кг/м³; ρ_T – плотность твердой дисперсной фазы, кг/м³.

Результаты определения средней силы сцепления между частицами в гелях в интервале температур 23-50°C приведены на рис. 7:

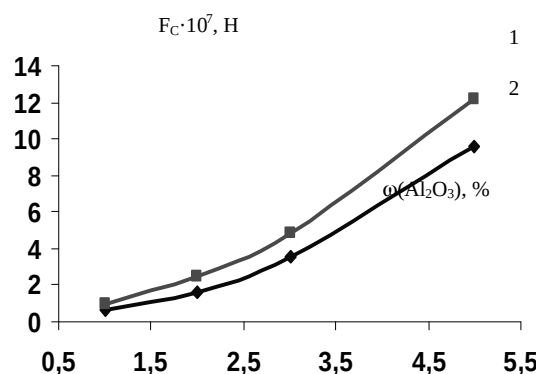
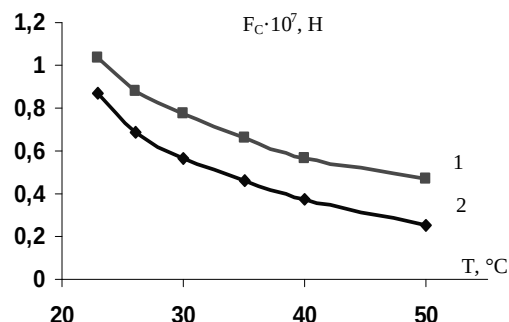


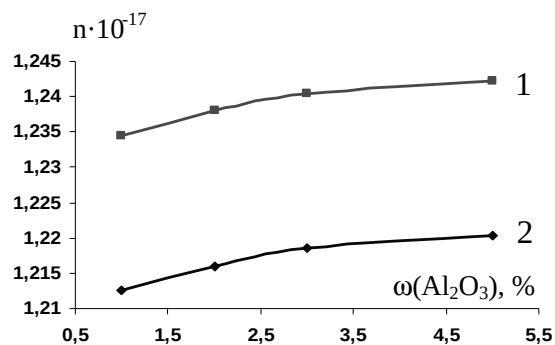
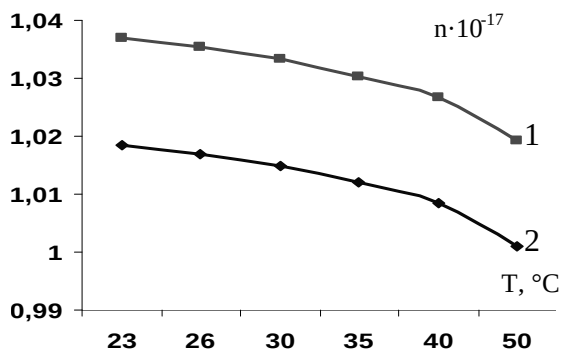
Рис. 7 Зависимости средней силы сцепления от температуры и содержания дисперсной фазы в гелях Al_2O_3 , (1 - водно-органическая система, 2 - система без органических соединений).

Видно, что величина средней силы сцепления в контакте для систем, содержащих органические молекулы, имеет большее значение. Увеличение температуры приводит к равномерному снижению прочности контактов, это, в первую очередь, связано со структурой контактных взаимодействий. В свою очередь, увеличение содержания дисперсной фазы приводит к небольшому увеличению силы сцепления. Это можно связать как с возникновением новых коагуляционных агрегатов, так и с ростом числа самих контактов (рис. 8).

Таким образом, в данной работе проведен теоретический расчет поверхностных сил золь гидратированного оксида алюминия, указывающий на высокую агрегативную устойчивость данных систем, что подтверждается экспериментально полученными данными. Предложена модель структурообразования гелей оксида алюминия на основе их реологических характеристик.

1

Литература:



2

Рис. 8 Зависимости среднего числа контактов частиц от температуры и содержания дисперсной фазы в гелях Al_2O_3 , (1 – водно-органическая система, 2 – система без органических соединений).

1. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Лукша В.Г. Синтез наночастиц оксида алюминия в аммиачно-формальдегидной водной среде // Коллоидный журнал, 2006. Т. 68. №1. С. 46-50.
2. Чураев Н.В., Соболев В.Д. Поверхностные силы в нанодисперсиях // Современные проблемы физической химии, 2006. №2. С. 345-349.
3. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Григорьев В.С., Семов М.П. Агрегативная устойчивость золя кристаллического кварца в водных растворах KCl // Физика и химия стекла, 2006. №6. С. 887-901.
4. Урьев Н.Б., Финашин В.Н., Котлярский Э.В., Черномаз В.Е. Структурообразование высоконаполненных дисперсных систем на основе органических вяжущих // Коллоидный журнал, 1987. №1. С. 72-79.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ

Родыгин К.С.

Лаборатория химии окислительных процессов

Все возрастающий интерес к сульфоксидам обусловлен их широким использованием в различных областях: сульфоксиды находят свое применение в качестве физиологически активных веществ (антиоксидантная и антидепрессантная активность [1], ингибирование желудочной кислоты [2, 3]), в асимметрическом синтезе [4-7], при получении несимметричных дисульфидов [8], а также в качестве DIR-компонент. В последние годы при совершенствовании современных цветных негативных маскированных фотоматериалов широкое применение получили так называемые *DIR-компоненты* (*Development Inhibitor Releasing*), отщепляющие при сочетании с хинондииминном ингибитор проявления. Применение DIR-компонент стало одним из ключевых технических средств при совершенствовании цветных негативных фотоматериалов.

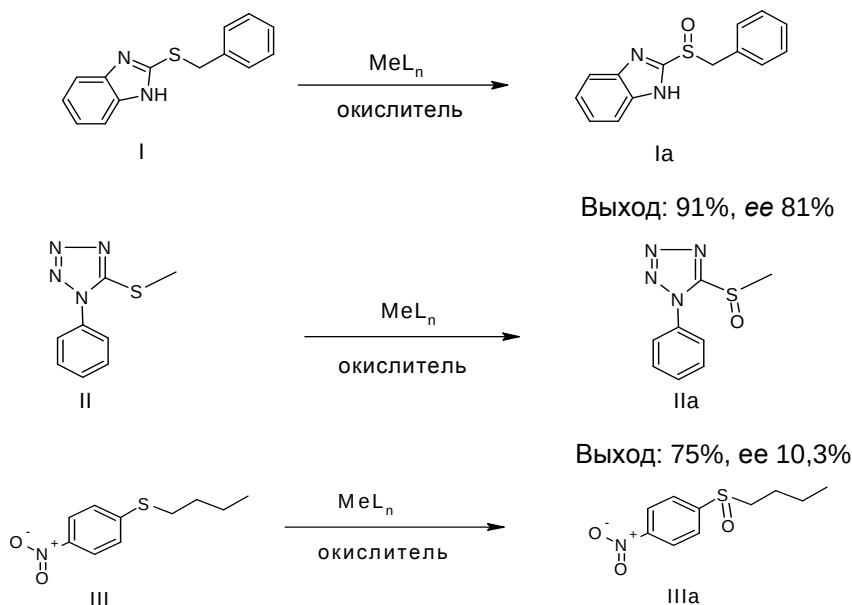
Энантиомерно обогащенные сульфоксиды получают окислением соответствующих сульфидов каталитическими системами (модифицированные системы Больша, Шарплесса, Фуджита), в которых применяют катализаторы на основе комплексов Ti(IV) и V(IV) с хи-

ральными органическими лигандами [9-11]. Система Шарплесса эффективна и универсальна, но имеет ряд недостатков, главные из которых – точная дозировка реагентов и проведение реакций в инертной атмосфере.

В системе Больша [12] применяются комплексы ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа, получаемыми *in situ*, расход которых минимален.

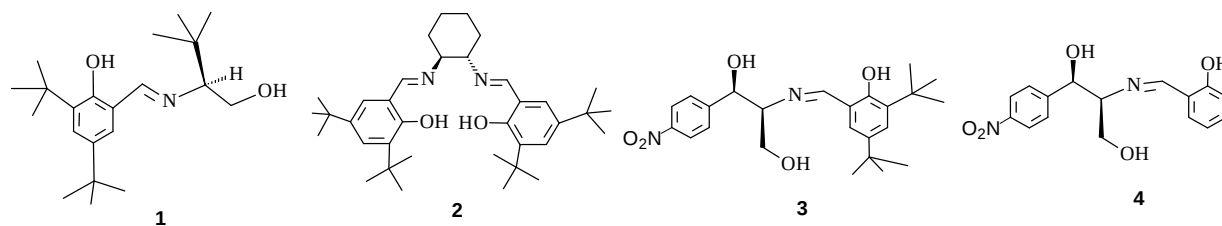
В настоящей работе представлены результаты асимметрического окисления 2-бензилтио-1H-бензимидазола (I), 1-фенил-5-метилтиотетразола (II), 1-бутилтио-4-нитробензола (III) в соответствующие энантиомерно обогащенные сульфоксиды с использованием комплексов на основе Ti(IV) и V(IV).

В качестве лигандов были использованы (S)-(-)-2-(3,5-ди-*мет*-бутилсалицилидениамино) - 3,3-диметил-1-бутанол (1), (S,S)-(+)-N,N'-бис(3,5-ди-*мет*-бутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамин (2), синтезированные нами 2-(3,5-ди-*мет*-бутилсалицилиденимино)-3-п-нитрофенил-пропандиол-1,3 (3) и 2-(бутилсалицилиденимино)-3-п-нитрофенилпропандиол-1,3 (4).

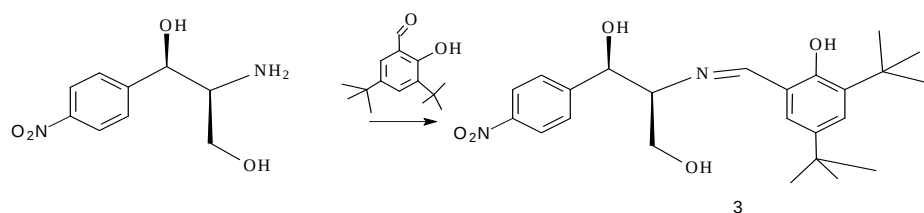


Примечание: MeL_n – каталитическая система металл-комплексобразователь: лиганд

Выход 89%, ee 46,3%



Соединение **3** синтезировали по следующей схеме:



Соединение **4** получали аналогичным образом.

Окисление вели по Больму (ацетилацетат ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$ /хиральные основания Шиффа); Фуджиту (*изо*-пропилат титана ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ /хиральные основания Шиффа); Шарплессу ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ – диэтилтарtrat (DET)). Окислителями служили *трет*-бутилгидропероксид (TBHP), пероксид водорода, диоксид хлора (в хлороформе и воде).

Наиболее активными окислителями, приводящими к почти полной конверсии, являются диоксид хлора и пероксид водорода. Выходы продуктов для этих окислителей близки к 90%, однако энантиомерный избыток невелик. Более предпочтителен TBHP, использование которого приводит к наиболее энантиомерно обогащенному продукту. В литературе описано использование аминов (например, *N,N*-диизопропилэтиламина ($(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$)) в асимметрическом синтезе, что позволяет в ряде случаев значительно увеличить выход и энантиомерный избыток некоторых сульфоксидов [13]. Введение $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ в реакционную смесь в случае окисления сульфида **1** по Шарплессу привело к увеличению химического выхода, энантиомерного избытка сульфоксида **1a** и снижению выхода сульфона (менее 2%), образование которого мы наблюдали во всех случаях. При окислении по Больму добавление $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ привело к противоположному эффекту (реакция не пошла). Аналогичные результаты описаны в литературе [14], однако механизм протекающих при этом реакций до конца не ясен. В случае системы Фуджита можно говорить о незначительном влиянии $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$. В работе [15] описан ряд

экспериментов по асимметрическому окислению сульфидов с азотсодержащим гетероциклом, на основании которых можно сделать вывод о ключевой роли протона имидазольного цикла. Нам же удалось установить, что между сульфидом **1** и $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ прочных ассоциатов не образуется, о чем свидетельствуют данные ЯМР (в ^1H и ^{13}C спектрах смеси сульфида **1** и $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ мы наблюдали сигналы двух соединений без какого-либо смещения) и неизменность УФ-спектров при добавлении $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$. Также установлено, что в системах $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{ClO}_2$ (субстрат **1**) идет образование преимущественно правовращающего изомера. Мы наблюдали корреляцию между энантиомерным избытком и углом оптического вращения, что позволило в ряде случаев рассчитать энантиомерную чистоту, исходя из угла оптического вращения.

Невысокий выход и небольшой энантиомерный избыток **1a** мы объясняем тем, что сульфид **1** оказался достаточно устойчив к окислению. Поэтому все реакции велись при нагревании до 50°C , что связано с рядом существенных недостатков (например, увеличением скорости разложения окислителей).

Структура полученных сульфоксидов и лигандов подтверждена данными ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Таким образом, проведено асимметрическое окисление полифункциональных сульфидов в присутствии комплексов титана (IV) и ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа и DET. Получены новые соединения **3** и **4**, успешно использованные в качестве лигандов в асимметрическом синтезе. Впервые показана возможность применения диок-

сида хлора в качестве окислителя в данных каталитических системах. Получены сульф-оксиды с выходами до 91% и энантиомерным избытком до 81%.

Литература:

1. Minoru U. // Chem. Pharm. Bull. 1989. V. 37. N. 21. P. 210.
2. Holt S., Howden C. W. // Digestive Diseases and Sciences. 1991. V. 36. N. 4. P. 385-393.
3. Shin J. M., Cho Y. M., Sachs G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. N. 25. P. 7800-7811.
4. Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 1933-1953.
5. Fernandez I., Khair N. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3651-3705.
6. Толстиков А.Г., Толстиков Г.А., Ившина И.Б., Гришко В.В., Толстикова О.В., Глушков В.А., Хлебникова Т.Б., Волчо К.П. Современные проблемы асимметрического синтеза. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 207 с.
7. Прилежаева Е.Н. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998. 162 с.
8. Graber D. R., Morge R. A., Sih J. C. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 4620-4622.
9. Ozaki S., Ortiz de Montellano P. R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 7056.
10. Jacobsen E. N., Pfaltz A., Yamamoto H. Comprehensive Asymmetric Catalysis. Berlin. Springer-Ferlag. 2000. 204 p.
11. Katsuki T. // Synlett. 2003. V. 3. P. 81-297.
12. Tohma H., Takizawa S., Watanabe H., Fukuroka Y., Maegawa T., Kita Y. // J. Org. Chem., 1999. V. 64. P. 3519-3523.
13. Cotton H., Elebring T., Larsson M., Li L., Sörensen H., von Unge S. // Tetrahedron: Asymmetry. 2000. V.36. P. 3819-3825.
14. Климова Е.А., Хоменко Т.М., Курбакова С.Ю., Комарова Н.И., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г. Патент РФ № 2341524. 2008.
15. Seenivasaperumal M., Federsen H.-J., Ertan A., Szabo K. J. // Chem. Commun. 2007. P. 2187-2189.

События

С 3 по 5 июня 2009 г. в г. Сыктывкар на базе Сыктывкарского государственного университета при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований состоялась **Всероссийская научная конференция «Химия растительных веществ и органический синтез»**. Ответственным за организацию и проведение конференции являлся Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Список авторов докладов включает 200 человек. Очное участие в работе конференции приняли около 50 ученых из Иванова, Казани, Калининграда, Москвы, Новосибирска, Сыктывкара, Уфы. А так же приняли участие: один академик РАН, два члена-корреспондента РАН, шесть докторов наук, 26 кандидатов наук, аспиранты, научные сотрудники институтов химии, физиологии, биологии Коми НЦ УрО РАН, студенты старших курсов химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета.

На конференции было представлено пять пленарных докладов, 10 устных и более 20 стендовых докладов.

Устные и стендовые доклады, а также работы, представленные в сборнике материалов конференции, были посвящены изучению низкомолекулярных компонентов растительного сырья, синтезу аналогов и производных природных соединений, изучению их физиологической активности.

В рамках конференции состоялась презентация некоммерческого партнерства «ОРХИМЕД».

Выезд ученых за границу:

1. **Кучин Александр Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н.** – участие в работе российско-

белорусского круглого стола «Интеллектуальные ресурсы интеграции» комитета экономики Могилевского облисполкома Республики Беларусь и представителей фондов, г. Могилев, Беларусь, 8-9 октября 2009 г.

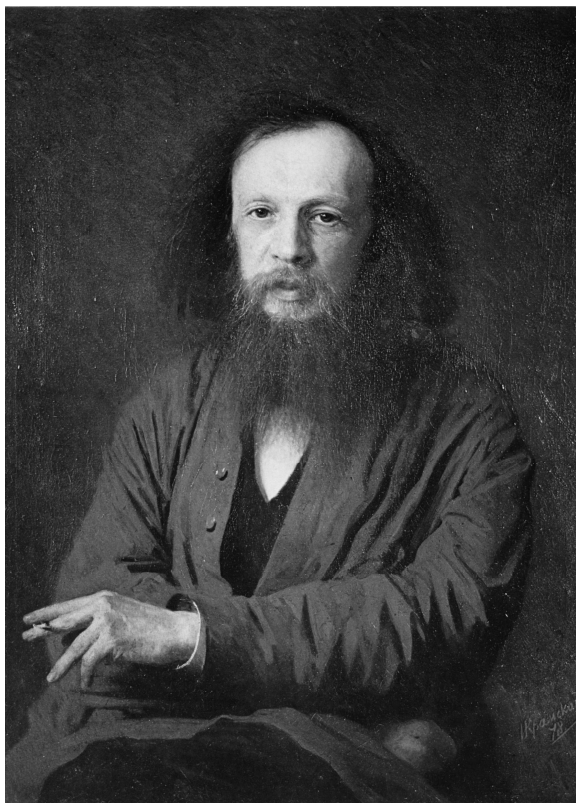
Представлен доклад об инновационных разработках Института химии Коми НЦ УрО РАН; источник финансирования – средства Института химии.

2. **Рубцова Светлана Альбертовна, к.х.н.** – участие в выставке «Новые и высокие технологии Северо-восточной Азии-2009, г. Шеньян, Китай, 20–28 сентября 2009 г. Представлены инновационные разработки Института химии Коми НЦ УрО РАН, источник финансирования – средства приглашающей стороны и Института химии.
3. **Чукичева Ирина Юрьевна, к.х.н.** – участие в Workshop on Next Generation Biofuels and bio-based Chemicals (семинар «Новое поколение биотоплив и химических реагентов»), 21–23 апреля 2009 г., г. Триест, Италия. Представлены доклады: Plant substances and their added value derivatives; Fundamental studies and innovation technologies develops with the use of plant raw materials, источник финансирования – средства приглашающей стороны.
4. **Буравлев Евгений Владимирович, к.х.н.** – участие в Workshop on Next Generation Biofuels and bio-based Chemicals (семинар «Новое поколение биотоплив и химических реагентов»), 21–23 апреля 2009 г., г. Триест, Италия, источник финансирования – средства Института химии по международному гранту по программе SOLVSAFE, FP6-2006-TTC-TU-Prior.3 в системе EPSS №045950.

Вселенная Дмитрия Ивановича Менделеева.

К 175-летию со дня рождения

Авторы: Кучин А.В., Ситников П.А.



И.Н. Крамской. Д.И. Менделеев (1878 г.).

Дмитрий Иванович Менделеев прожил 73 года, написал почти 500 статей по химии, физико-химии, технике, физике, экономике, геодезии. Организовал Палату мер и весов и стал ее первым директором, был профессором университета и действительным статским советником (т.е. генералом), ушел из университета в знак протеста против сужения университетской автономии, был избран членом 90 иностранных академий наук. Член-корреспондент Императорской Санкт-Петербургской академии наук (1876 год). Это, так сказать, некоторые вехи его карьерной биографии. Если перейти к научной деятельности, которую вел Д.И. Менделеев, то у любого обывателя с ней связано два события: это исследование водно-спиртовых растворов (и связанный с ним миф о создании водки), а также создание периодического закона, который, якобы, ему приснился. Итак, все по порядку.

В 1863–1864 годах Д.И. Менделеев работал над своей докторской диссертацией «О соединении спирта с водой». Его диссертация была посвящена изучению удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации последних и температуры, были составлены довольно точные спиртометрические таблицы, правда, в узком температурном интервале. С помощью этих таблиц можно также вычислить, в каком отношении следует смешивать спирт и воду, чтобы получить раствор заданной крепости. Но сами по себе спиртометрические таблицы не могут подсказать, какой должна быть концентрация "идеальной" водочной смеси. В пятой главе своей работы Менделеев отмечает: "... я произвел исследование над удельным весом смесей безводного спирта с водой, начиная от 100 до 50% веса". Измерения проводились с интервалом в 5% и при различных температурах. Растворы с концентрацией спирта от 55 до 40% Менделеев рассмотрел в главе 4, посвященной определению "наибольшего сжатия, происходящего при взаимном растворении безводного спирта и воды". Им было найдено, что наибольшему сжатию отвечает раствор с концентрацией спирта около 46% (по весу), в случае "водочной области" (оптимальные 33,4% по весу или 40% по объему) Менделеев дает на этот вопрос следующее признание: «Оставалось сделать определения в пространстве от 40 до 0% (по весу), здесь я сделал только немногие определения и притом довольно спешно, поэтому для них не ручаюсь в той степени точности, какую имеют другие определения».

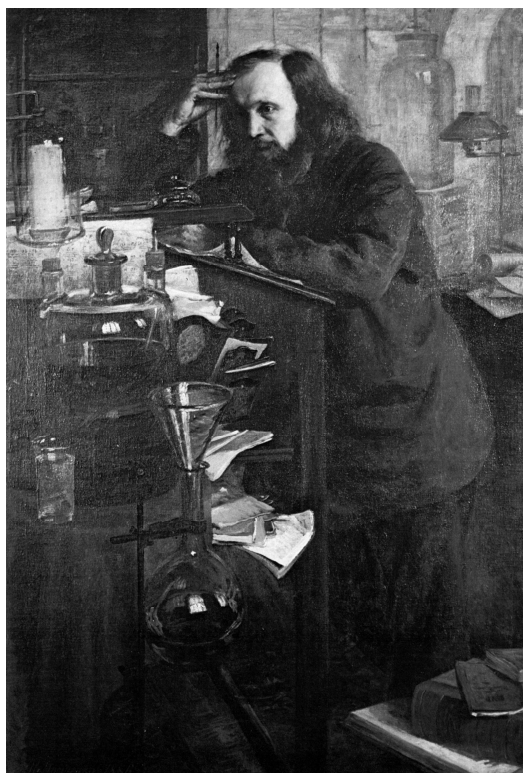
Таким образом, нет никаких оснований считать, что Менделеев проявил какой-то особый интерес именно к спиртоводным растворам с концентрацией этанола меньше 40% (47,4° при 20°C), не говоря уж об "идеальной" концентрации 33,4% (40°). Скорее напрашивается прямо противоположный вывод: ученого интересовали в первую очередь совсем другие области концентраций, выше 40% по весу, именно они были в центре его

внимания, в них он проводил большую часть своих измерений и расчетов.

В 1865 году Менделеев становится профессором Санкт-Петербургского университета, а в 1867 – заведующим кафедрой общей и неорганической химии физико-математического факультета. Зимой 1867/68 г. Менделеев начал писать учебник "Основы химии" и сразу столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. К середине февраля 1869 г., обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Решающий этап его раздумий наступил 1 марта 1869 г. (14 февраля по старому стилю). Днем раньше Менделеев написал прошение об отпуске на десять дней для обследования артельных сыроварен в Тверской губернии: он получил письмо с рекомендациями по изучению производства сыра от А.И.Ходнева – одного из руководителей Вольного экономического общества. За завтраком Менделееву пришла неожиданная мысль: сопоставить близкие атомные массы различных химических элементов и их химические свойства. Недолго думая, на обратной стороне письма Ходнева он записал символы хлора (Cl) и калия (K) с довольно близкими атомными массами, равными соответственно 35,5 и 39 (разница всего в 3,5 единицы). На том же письме Менделеев набросал символы других элементов, отыскивая среди них подобные "парадоксальные" пары: фтор (F) и натрий (Na), бром (Br) и рубидий (Rb), иод (I) и цезий (Cs), для которых различие масс возрастает с 4,0 до 5,0, а потом и до 6,0. Менделеев тогда не мог знать, что "неопределенная зона" между явными неметаллами и металлами содержит элементы – благородные газы, открытие которых в дальнейшем существенно видоизменит Периодическую систему.

После завтрака Менделеев закрылся в своем кабинете. Он достал из конторки пачку визитных карточек и стал на их обратной стороне писать символы элементов и их главные химические свойства. Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу, что элементы, расположенные по возрастанию их атомных масс, выказывают явную периодичность физических и химических свойств.



Н.А. Ярошенко. Д.И. Менделеев (1886 г.).

Вечером 1 марта 1869 г. он набело переписал составленную им таблицу и под названием "Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве", послал ее в типографию, сделав пометки для наборщиков и поставив дату "17 февраля 1869 г." (это по старому стилю).

Так был открыт Периодический закон. Менделееву тогда было всего 35 лет.

В 1905 г. Менделеев написал: "По-видимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает, хотя как русского меня хотели затереть, особенно немцы".

В 1871–1875 г.г. Менделеев изучает свойства упругости и расширения газов, исследует нефтяные углеводороды и вопросы происхождения нефти, о чем пишет несколько работ. Посещает Кавказ. Работы Менделеева в плане изучения нефтедобычи имели большое значение для стремительно развивающейся в России нефтяной отрасли промышленности. Он считал варварством, что сырая нефть, из которой можно получать столько ценнейших продуктов, используется как топливо: «Нефть - не топливо, топить можно и ассигнациями».

С 1880 г. он начал интересоваться искусством, особенно русским, собирает художественные коллекции, а в 1894 г. избирается действительным членом Императорской академии художеств.

В 1888 г. Д.И.Менделеев, по заданию правительства, изучал в Донецкой области причины кризиса каменноугольной промышленности. Он разработал предложения по изменению таможенных тарифов на уголь, обосновал необходимость постройки специальной углевозной железнодорожной магистрали (дорога Москва - Донбасс была построена только в 1930-е гг.), постройки шлюзов и проведения дноуглубительных работ на Дону, развития портов на побережьях Азовского и Черного морей.

В 1893 г. Менделеев был назначен управляющим только что преобразованной по его же указаниям «Главной Палаты мер и весов» и на этом посту оставался до конца своей жизни. Сейчас это ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. В своих работах «Письма о заводах», «Толковый тариф...» Менделеев стоял на позициях защиты русской промышленности от конкуренции со стороны западных стран, связывая развитие промышленности России с общей таможенной политикой. Венцом экономических исследований Менделеева стала работа «Толковый тариф, или исследование о развитии промышленности России в связи с ее общим таможенным тарифом». Эту работу современники назвали «библией русского протекционизма». Не случайно сам Менделеев, понимая значение своего труда, шутил: «Какой я химик, я политикоэконом! Что там «Основы химии», вот «Толковый тариф» - это другое дело!».

В заключение хотелось бы сказать, что имя Дмитрия Ивановича Менделеева увековечено его благодарными потомками: американские физики синтезировали 101-й элемент таблицы и назвали его менделевием, на Земле есть минерал имени Менделеева, вулкан и подводный горный хребет Менделеева, а на обратной стороне Луны – кратер Менделеева, в Республике Татарстан есть город Менделеевск, практически во всех городах есть улица имени Д.И.Менделеева. В 1868 г. Дмитрий Иванович принимал участие в создании Русского физико-химического общества, в настоящее время это Российское химическое общество им Д.И.Менделеева.

Список использованных источников:

1. Дмитриев И.С. "Особая миссия" Менделеева – Аргументы и факты // Санкт-Петербургский университет, 1996. 16 мая. С.17-22.
2. Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. Ответственный редактор А.В. Сторонкин. Ленинград: «Наука», 1984.
3. Чугаев Л.А. Дмитрий Иванович Менделеев. Биография русского гения // Экология и жизнь, № 1, 2009.
4. Манолов К. Великие химики. В 2-х томах. Т. II, 3-е изд. Мир, 1985, 440 с.
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Менделеев>



РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2009 г. - 175 лет со дня рождения Д.И. Менделеева

РХО им. Д.И. Менделеева проводит различные мероприятия (съезд, пленум, конференции, симпозиумы, выставки и пр.), посвященные юбилейной дате.

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева образовано 18 ноября 1991 г. и является преемником Всесоюзного химического общества (1932-1991) и Русского химического общества, созданного в 1868 г.



Важная задача Общества -
организация общения и взаимодействия химиков, специалистов действующих в сфере научных исследований, производства, образования, связанных с химией с целью решения задач эффективного использования потенциала химических знаний и практического опыта.

Высший орган управления - съезд Общества,
собирается один раз в три года.
Съезд избирает президента, вице-президентов, правление и ревизионную комиссию.

Членами Общества могут быть - ГРАЖДАНЕ РФ, ЖЕЛАЮЩИЕ ПРИНЯТЬ ТВОРЧЕСКОЕ УЧАСТИЕ В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ОБРАЗОВАНИЯ И ДРУГИХ СФЕРАХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.

Члены Общества имеют право:

- создавать объединения, клубы по интересам и другие организации, действующие в рамках настоящего Устава
- избирать и быть избранными в руководящие органы Общества
- представлять по поручению Общества в Международных общественных организациях и союзах
- иметь доступ к имеющейся в распоряжении Общества информации, в том числе о рынке труда и профессиональных химиков
- претендовать на премии и стипендии Общества
- учитывая высокий авторитет РХО, получать рекомендации Президиума для участия в конкурсах зарубежных фондов (гранты, стажировки, именные стипендии)
- на льготной основе участвовать в семинарах и курсах по переподготовке кадров
- принимать участие в научно-производственной деятельности Общества
- иметь льготы при оформлении подписки на издания Общества, а также при уплате организационных взносов на научные, включая международные, мероприятия, проводимые с участием Общества
- Общество официально поддерживает своих членов при избрании их членами РАН, других академий, иностранных обществ
- бесплатно получать электронную версию информационного бюллетеня «Химия в России»
- бесплатно получать билеты на тематические выставки химического профиля («Химия», «Лаки и краски», «Мир стекла» и т.д.) по предварительным заявкам

Члены Общества обязаны:

- платить членские взносы в установленном порядке. Размер взноса устанавливает Правление Общества
- участвовать в работе одной из организаций Общества и способствовать своей деятельностью популяризации химии

Вступить в РХО им. Д.И. Менделеева Вы можете в вашем региональном отделении, телефон:

www.chemsoc.ru Телефон, факс правления РХО: 8-495 632-18-06



Юбилары

В этом году свои юбилеи отпраздновали несколько сотрудников Института химии.

Коллеги поздравляют их с Днем рождения и от всей души желают здоровья, неиссякаемой энергии, оптимизма и новых творческих достижений!!!

Светлана Альбертовна Рубцова



21 января отметила юбилей заместитель директора по научным вопросам, кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Светлана Альбертовна Рубцова**.

Светлана Альбертовна поступила на работу в Отдел химии Коми филиала АН СССР в 1981 г. после окончания химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета. В 1996 г. Рубцова С.А. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Терпены и их производные сульфатного скипидара и камфорного масла». В 2000 г. назначена заведующей вновь созданной лаборатории сераорганических соединений (с 2009 г. – лаборатория химии окислительных процессов). С 2001 г. является заместителем директора по научным вопросам Института химии и продолжает руководить лабораторией.

Рубцова Светлана Альбертовна – специалист в области органической химии, автор более 130 научных работ, в том числе девяти патентов на изобретения. Одним из наиболее важных ее научных результатов является изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях с сера- и кислородсодержащих органических соединений. Она

является автором разработки методов хемо-, стерео- и энантиоселективных методов синтеза и окисления сераорганических соединений. На основе экспериментальных исследований предложена новая реакция получения сульфонилхлоридов взаимодействием меркаптанов и дисульфидов диоксидом хлора. Практическое значение этих работ – получение новых экстрагентов благородных металлов и флотореагентов, новых технических материалов, физиологически активных сера- и кислородсодержащих соединений. К основным научным достижениям Рубцовой С.А., имеющим практическое значение для народного хозяйства можно отнести следующие: исследование структурно-группового состава нефтей Республики Коми; разработка эффективных методов выделения и установления строения терпеноидов в побочных продуктах лесохимических производств; разработка высокоэффективных способов очистки сульфатного скипидара от сераорганических соединений с получением ценных товарных продуктов; получение репеллентов для защиты крупного рогатого скота от кровососущих насекомых; разработка способа получения нефтяных сульфоксидов – экстрагентов благородных металлов; разработка методов асимметрического окисления сульфидов с целью получения оптически активных сульфоксидов.

Она проводит большую организационную работу, являясь членом оргкомитета проводимых в Сыктывкаре Всероссийского совещания «Лесохимия и органический синтез», Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ», ответственным редактором сборника Института «Химия и технология растительных веществ», членом редколлегии ежегодника Института химии Коми НЦ УрО РАН и научного журнала «Известия Коми научного центра УрО РАН», является членом Президиума Коми НЦ УрО РАН.

Рубцова С.А. успешно сочетает научно-исследовательскую работу в Институте химии с

преподавательской деятельностью в Сыктывкарском Лесном институте. Ею подготовлено большое число высококвалифицированных специалистов, под ее руководством выполнено более 30 дипломных работ. В настоящее время она – руководитель четырех аспирантов. Под ее руководством защищены две кандидатские диссертации.

Заслуги Рубцовой С.А. в научной деятельности неоднократно отмечались, в том числе Почетной грамотой Главы Республики Коми в 2004 г., а также Почетной грамотой РАН и профсоюзов работников РАН в 2006 г., а в 2009 г. ей присвоено звание «Заслуженный работник РК».

Елена Николаевна Зайнуллина



20 февраля юбилей отмечала ведущий технолог Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук **Елена Николаевна Зайнуллина**.

Елена Николаевна поступила на работу в Отдел химии Коми филиала АН СССР в 1981 году после окончания химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета. А в 1986 г. – окончила очную аспирантуру Коми филиала Академии наук СССР.

Работала в должности младшего научного и научного сотрудника Института химии. С 2007 г. – ведущий технолог группы ядерно-магнитного резонанса лаборатории «Физико-химических методов исследования».

Елена Николаевна Зайнуллина зарекомендовала себя как ответственный, вдумчивый и трудолюбивый работник. Самостоятельно изучила основы работы со спектрометрами ЯМР и освоила методики экспериментов на этих приборах, стала высококвалифицированным специалистом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса. Обеспечивает правильную и бесперебойную работу ЯМР спектрометра, своевременно и квалифицированно проводит подготовку образцов для снятия спектров, участвует в проверке технического состояния прибора, хорошо знает методические и нормативные материалы. Является активным соисполнителем работ по различным грантам РФФИ, целевым программам, интеграционным проектам фундаментальных научных исследований, соавтор 22 научных работ.

Елена Николаевна Зайнуллина в коллективе Института пользуется авторитетом среди коллег, принимает активное участие в общественной жизни, в течение 15 лет входила в профсоюзный комитет Института.

За многолетний, добросовестный труд Елена Николаевна Зайнуллина отмечалась многими поощрениями, в том числе была награждена бронзовой медалью ВДНХ СССР (1985), грамотой Уральского отделения РАН (1999), грамотой Коми научного центра (2006), грамотой Российской Академии наук (2009).

Евгений Степанович Юркин



8 апреля отпраздновал 50-летний юбилей главный специалист по кадрам и аспирантуре Института химии Коми НЦ УрО РАН **Евгений Степанович Юркин**.

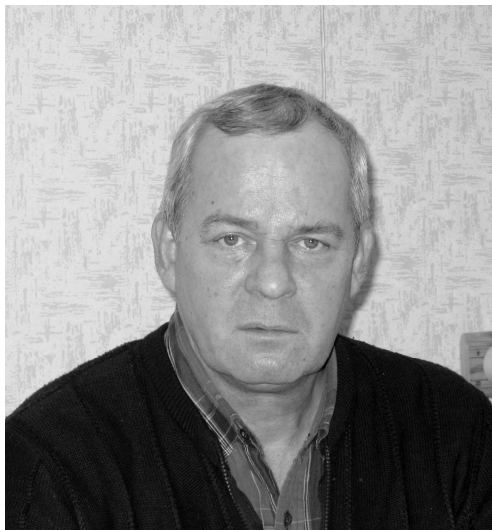
В 1987 году он закончил Всесоюзный юридический заочный институт по специальности правоведение. С 1981 по 2001 г. проходил службу в Северном УВД на транспорте МВД РФ. В Институте химии Коми НЦ УрО РАН работает с февраля 2002 г.

Евгений Степанович возглавляет работу по обеспечению кадрами руководителей, специалистов, технических исполнителей и рабочих требуемых специальностей и квалификации в соответствии с тематическими направлениями работы и структурой Института. Хорошо знает и умело применяет законодательные и нормативно-правовые акты, касающиеся работы с кадрами и аспирантурой, владеет основами психологии и социологии труда. Консультирует работников и аспирантов по вопросам их прав и обязанностей. Обеспечивает своевременное и качественное оформление установленной документации по кадрам и аспирантуре. Контролирует выполнение руководителями подразделений принятых решений, касающихся вопросов работы с кадрами.

Евгений Степанович дисциплинирован и исполнительен, зарекомендовал себя как ответственный, вдумчивый и трудолюбивый работник, в общении с людьми вежлив и доброжелателен, в коллективе Института пользуется достойным уважением. За добросовестный труд в 2006 г. награжден Почетной грамотой Института химии, а в 2009 г. Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН.



Вадим Николаевич Романтеев



24 июня 2009 г. отметил 55-летний юбилей заместитель директора по общим вопросам Института химии **Романтеев Вадим Николаевич**.

В Институте химии Вадим Николаевич работает с 1991 г. В 1996 г. назначен заместителем директора по общим вопросам.

За время работы зарекомендовал себя добросовестным, высококвалифицированным, ответственным работником. Постоянно занимается укреплением материально-технической базы Института. Обеспечивает заключение договоров по коммунальным услугам, с поставщиками материальных ресурсов, ведет контроль за

противопожарным состоянием здания Института.

Вадим Николаевич руководит действующей комиссией Института по проведению годовых инвентаризаций и определению непригодности оборудования, хозяйственного инвентаря и других материально-имущественных ценностей к дальнейшему использованию.

При его активном участии проведена реконструкция кровли здания Института, отремонтирован фасад. Проведен капитальный ремонт системы отопления с заменой всех отопительных приборов

Вадим Николаевич принимает активное участие в вводе в эксплуатацию вновь поступающего дорогостоящего научного оборудования. Дополнительно выполняет обязанности главного энергетика и механика, является заместителем Председателя комиссии по госзакупкам.

Вадим Николаевич является членом профсоюза, награжден Почетной грамотой УрО РАН в 2004 г., в 2006 г. его заслуги были отмечены Почетной грамотой Коми научного центра.

Тамара Ивановна Кожемякина



27 декабря 2009 г. отпраздновала юбилей помощник директора **Тамара Ивановна Кожемякина**.

Тамара Ивановна более 35 лет работает в Институте, она стояла у истоков его формирования. За время работы проявила себя активным, трудолюбивым и исполнительным работником, освоила комплекс химических и физико-химических методов анализа по рудам, минералам, водным и органическим растворам. Во многом благодаря ее анализам выполнен значительный объем работ, который позволил разработать технологическую схему

важного металлургического процесса – серно-кислотной переработки титановых руд и бокситов. Тамара Ивановна – автор и соавтор более 27 научных работ и отчетов.

С 2001 г. Тамара Ивановна работает в должности помощника директора. За это время проявила себя как грамотный специалист, ответственно относящийся к своим обязанностям. Она пользуется уважением и авторитетом среди сотрудников. По поручению директора Института Тамара Ивановна принимает участие в решении вопросов административно-хозяйственной деятельности, готовит и принимает документы и материалы, необходимые для работы директора, проверяет правильность оформления подготовленных проектов документов. Организует прием посетителей, содействует оперативному рассмотрению просьб и предложений работников. Создает условия, способствующие эффективной работе директора и администрации. Получает и выдает химические реактивы для работы в лабораториях.

За время работы Тамара Ивановна имеет многочисленные благодарности и поощрения. В 1999 г. была награждена Почетной грамотой УрО РАН, в 2000 г. – Почетной грамотой РАН, в 2006 г. – Почетной грамотой Коми научного центра. Имеет звание ветеран труда.

Александр Васильевич Кучин



31 мая 2009 г. отметил 60-летний юбилей член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, директор Института химии **Александр Васильевич Кучин**.

Путь руководителя Института у Александра Васильевича начался с предложения Председателя Коми научного центра Уральского отделения АН СССР М.П.Рощевского возглавить Отдел химии с целью создания на его базе Института химии, предусмотренного Постановлением ЦК КПСС и СМ СССР №1088 от 26.09.87 г. 18 июня 1990 г. Кучин А.В. был назначен на должность заведующего Отделом химии Коми научного центра УрО АН СССР. Александр Васильевич сумел серьезно укрепить научный авторитет, кадровый состав и материальную базу Отдела химии и в конце 1995 г. Отдел был преобразован в Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. И с 1995 г. – Кучин А.В. является директором Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Александр Васильевич ведущий специалист в области органического и металлоорганического синтеза, внесший существенный вклад в развитие химии и технологий алюминийорганических соединений. Им выполнен цикл исследований по разработке научных основ переработки продуктов лесохимии для получения биологически-активных веществ. Разработаны высокоэффективные способы очи-

стки сульфатного скипидара, выделения полипренолов из сульфатного мыла. Для селективного окисления в органическом синтезе предложен новый реагент – диоксид хлора и разработаны методы его использования. Осуществляется синтез O, N и S-органических соединений из монотерпеноидов – компонентов возобновляемого растительного сырья – для получения потенциально физиологически активных веществ.

Кучину А.В. принадлежат широко цитируемые работы, в которых впервые предложены технологичные методы получения алюминийорганических соединений сложного строения. Среди них выделяются методы прямого синтеза алюминийорганических соединений, реализованные в опытно-промышленном масштабе и послужившие основой для создания высокоэффективных катализаторов полимеризации бутадиена, изопрена, оксетанов и оксиранов, а также катализаторов алкилирования фенолов. Александром Васильевичем предложены оригинальные подходы к комплексной переработке древесной зелени хвойных пород, позволяющие выделять с исчерпывающей полнотой полипренолы, фитол, каротиноиды, полиеновые и смоляные кислоты, моно-, сесквитерпены и др. На основе технологического цикла, в котором не используются токсичные и экологически опасные вещества и реагенты, разработан способ получения нового высокоэффективного биопрепарата «Вэрва» – стимулятора роста и защиты растений от инфекций. В результате биологических испытаний этот биопрепарат обнаружил комплекс уникальных свойств. Он увеличивает урожайность сельскохозяйственных растений, повышает их иммунитет к различным заболеваниям, уменьшает потери урожая при хранении. Новые технологии внедрены в Республике Коми и соседних областях.

На основе терпенофенолов в 2005 г. Кучиным созданы технические антиоксиданты и стабилизаторы, а с 2006 г. проходит предклинические испытания новый препарат для профилактики и лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы. Для реализации

научных разработок в 2001 г. создан первый в Республике «Технопарк», в 2007 – 2008 г.г. при Институте химии созданы два научно-технологических предприятия.

Он автор и соавтор более 300 научных работ, в том числе более 80 авторских свидетельств и патентов Российской Федерации.

За время работы Александра Васильевича на посту директора существенно расширились связи с отечественными и зарубежными научно-исследовательскими учреждениями и ВУЗами. Он активно участвует в научно-организационной и общественной работе, являясь членом Научного совета по органической и элементоорганической химии ОХНМ РАН, Объединенного совета УрО РАН по химии, членом правления Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, членом комиссии УрО РАН по работе с молодежью, членом Президиума Коми НЦ УрО РАН. По его инициативе и непосредственному участию и руководстве проведено шесть Всероссийских конференций: «Химия и технология растительных веществ» в 2000 г. в г. Сыктывкар, в 2002 г. в г. Казань, в 2004 г. в г. Саратов, в 2006 г. в г. Сыктывкар, в 2008 г. в г. Уфа, в 2009 г. в г. Сыктывкар.

Кучин А.В. сочетает научную работу с педагогической деятельностью. Под его руководством защищено 18 кандидатских диссертаций, из них 11 за период с 2000 г. По его инициативе в 2000 г. в Сыктывкарском лесном институте открыта новая специальность – лесохимия и химия биологически-активных веществ», создана новая кафедра, совместно с академиком Оводовым Ю.С. образован вузовско-академический учебно-научный центр, активно проводится подготовка молодых специалистов. С 2001 г. Александр Васильевич является заведующим кафедрой органической химии Сыктывкарского государственного университета. Огромной заслугой Александра Васильевича как руководителя является создание патентной службы Института и активная выставочная деятельность.

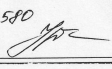
В последние годы большое внимание уделяется исследованиям, ориентированным на практический результат, и инновационной деятельности академических институтов. В Институте создано два предприятия, основной задачей которых является внедрение разработок Института в практику.

За успехи в развитии народного хозяйства Кучин А.В. имеет награды за заслуги в деле изобретательства, в том числе знак «Изобретатель СССР», почетную медаль Международной академии авторов научных открытий и изобретений «За заслуги в деле изобретательства» (2001 г.)

За плодотворную научную работу, большую научно-организационную и общественную деятельность Александр Васильевич неоднократно награждался почетными грамотами. В 1999 году он награжден Премией РАН им. А.Н. Несмеянова и медалью Ордена «За заслуги перед Отечеством 2 ст.», в 2005 г. – Почетной грамотой Республики Коми. За цикл работ по разработке комплексной технологии переработки растительного сырья и получения высокоэффективного препарата «Вэрва» в 2006 г. стал лауреатом премии Правительства Республики Коми им. П.А. Сорокина.

Коллектив института химии от всей души поздравляет всех юбиляров и желает удачи во всех делах и начинаниях, благополучия, плодотворных идей и новых творческих успехов.

Юбилера поздравили официальные лица, академики, чл.-корреспонденты, профессора, коллеги и друзья из разных уголков страны и институтов РАН.

 ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ ТЕЛЕГРАММА	
Принят: 29/5 11:02	Для заметок адресата
Бланк № 000580	
Принял: 	
МОСКВА 265/2/401 93 29/5 1055- ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ СЫКТЫВКАР УЛИЦА ПЕРВОМАЙСКАЯ 48 ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НЦ УРО РАН ЧЛЕНУ-КОРРЕСПОНДЕНТУ РАН КУЧИНУ А.В. ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЙ АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КОМИТЕТ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ДУМЫ ФЕДЕРАЛЬНОГО СОБРАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО НАУКЕ И НАУКОЕМКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ СЕРДЕЧНО ПОЗДРАВЛЯЕТ ВАС С ШЕСТИДЕСЯТИЛЕТИЕМ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ УЧЕНЫЕ ХОРОШО ЗНАЮТ И ВЫСОКО ЦЕНЯТ ВАС КРУПНЕЙШЕГО СПЕЦИАЛИСТА В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПРЕКРАСНОГО ОРГАНИЗАТОРА ЖЕЛАЕМ ВАМ ДОРОГОЙ АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ КРЕПКОГО ЗДОРОВЬЯ ДОЛГИХ ЛЕТ ТВОРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СЧАСТЬЯ И БЛАГОПЛУЧИЯ-ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОМИТЕТА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ДУМЫ ФЕДЕРАЛЬНОГО СОБРАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО НАУКЕ И НАУКОЕМКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ АКАДЕМИК РАН И РАМН В. А. ЧЕРЕШНЕВ 29 МАЯ 2009 Г.-	
НННН  29/05/2009 11:02 104 29.05 0008	

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2009

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Лицензия №0047 от 10.01.1999.

Компьютерный набор.

Формат 60 × 84%. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл.-печ. л. 12.

Тираж 300 экз.

Заказ № 7627

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. Савина, 81, т. 24-46-57, 24-05-31