КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УрО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ

2011

Сыктывкар 2012

УДК 54 (058)

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2012. 114 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2011 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 утверждены Постановлениями: Президиума РАН № 82 от 14.03.2006 г.; Президиума УрО РАН № 10-2 от 16.11.2006 г.

Научно-исследовательские работы в 2011 г. в Институте химии Коми НЦ 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 гг.». 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. Клочкова – ответственный секретарь
кандидат геол.-мин. наук В.Э. Грасс – научный редактор
кандидат хим. наук Б.Н. Дудкин – научный редактор
кандидат хим. наук С.А. Рубцова – научный редактор
кандидат хим. наук Е.В. Удоратина – научный редактор
кандидат хим. наук Л.Л. Фролова – научный редактор
кандидат хим. наук И.Ю. Чукичева – научный редактор
Н.В. Андреева – технический редактор

ISBN 978-5-89606-470-1

© Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 2012

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА 4

СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ 5

ИТОГИ ГОДА 6

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2011 г. 6

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2011 г И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ 11

ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ 13

ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ 14

ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ 17

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ 17

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН 18

РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН, ПО ГРАНТАМ НАУЧНЫХ ФОНДОВ ЗА СЧЕТ ЦЕЛЕВОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ ИЗ СРЕДСТВ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ 20

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2011 г 28

ПУБЛИКАЦИИ 29

ИННОВАЦИИ 30

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ 30

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ 31

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ 32

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ 32

НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ 36

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫХ С 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4- МЕТИЛФЕНОЛОМ 36

СИНТЕЗ СУЛЬФИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕОМЕНТАНТИОЛА 40

ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА 47

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ 50

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ 55

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ МЕДИ В СЛОЖНЫХ НИОБАТАХ И ТИТАНАТАХ ВИСМУТА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ 59

ПОЛУЧЕНИЕ БИОМОРФНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ 66

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕПРЕГОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 72

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ 76

СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУНЭФИРА И ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ 81

СИНТЕЗ И АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ 83

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ 87

КОНФЕРЕНЦИИ 93

СОБЫТИЯ 101

ИНФОРМАЦИЯ 104

ЮБИЛЯРЫ 108

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ 111

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ 112

Структура института

ДИРЕКЦИЯ

Директор
Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Заместитель директора по научной работе
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук

Заместитель директора по общим вопросам
Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ

Ученый секретарь
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук

АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Главный бухгалтер:
Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

Ведущий экономист:
Елена Ивановна ЭЙХМАН

Бухгалтер I категории:
Светлана Александровна КУТЕПОВА

Главный специалист по кадрам и аспирантуре:
Евгений Степанович ЮРКИН

Ведущий инженер по патентной и изобретательской работе:
Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА

Документовед I категории:
Наталья Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией:
Марина Владимировна ДРУГОВА

Ведущий инженер по охране труда:
Валерий Иванович ЛАРИОНОВ

Главный инженер по организации эксплуатации и ремонта здания:
Виктор Егорович ЖЕРОНКИН

Ведущий инженер по материально-техническому снабжению:
Ольга Николаевна ГРИБОВА

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз
Председатель: Ирина Валериановна ЛОГИНОВА

Совет молодых ученых
Председатель: Павел Васильевич КРИВОШАПКИН

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
Заведующий: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии растительных полимеров
Заведующий: Елена Васильевна УДОРАТИНА

Технологическая группа
Руководитель: Татьяна Владимировна ХУРШКАЙНЕН

Отдел химии и физики материалов
Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория керамического материаловедения
Заведующий: Юрий Иванович РЯБКОВ

Лаборатория ультрадисперсных систем
Заведующий: Борис Николаевич ДУДКИН

Группа технологии композиционных материалов
Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследования
Заведующий: Раис Асхатович САДЫКОВ

СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

Научно-экспериментальная база Института включает следующее оборудование:

- Фурье ЯМР спектрометр модели «AVANCE 300» производства фирмы «Bruker BioSpin GmbH» с градиентной приставкой;
- Спектрофотометр UV-1700 «Shimadzu» УФ/ видимого диапазона;
- Рентгеновский дифрактометр фирмы «Shimadzu» XRD – 6000;
- Газовый хромато-масс-спектрометр QP 2010 Plus фирмы «Shimadzu»;
- Газовые хроматографы «Thermo Focus GC» (США); GC-2010AF фирмы «Shimadzu»; «Кристалл 2000 М»;
- Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ «SURVEYOR» LC фирмы «Textronica AG (Termo Finnigan)» с масс-спектрометром Finnigan LCQ Fleet;
- Препаративная ВЭЖХ система Knauer с рефрактометрическим детектором;
- Прибор синхронного термического анализа (ТГ-ДСК/ДТА) STA 409 PC/4/H фирмы «Netzsch Geraetcbau GmbH» (Германия);
- ИК Фурье спектрометры «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
- Сканирующий фотоседиментограф Analysett - 20; фирмы «Fritsch»;
- Элементный анализатор CHNS «Vario MICRO cube» (Германия);
- Установка для производства жидкого азота LNP-10 (США);
- Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
- Автоматический цифровой поляриметр Р3002 RS;
- Дериватограф Q – 1500 D;
- Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
- Ультрацентрифуга МОМ – 3180;
- Машина разрывная ИР5057 – 50;
- Испытательный пресс ИП – 100;
- Препаративная флеш-хроматографическая система;
- Аналитический жидкостной хроматограф «Орланд модель 122»;
- Аналитические весы;
- Бидистиллятор;
- Магнитные мешалки «Velp Ars»;
- pH- метры;
- Шкафы сушильные «Универсал-3В»;
- Центрифуга УО – 01.00.000;
- Вакуум-выпарная установка ВВУ – 50;
- Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
- Электропечь Linn High Therm HT – 1800;
- Печь вакуумная СШВЗ – 1.25/25 – ИГ;
- Печь вакуумная СНВЗ – 1,3.1/16 – И3;
- Печь SNOL;
- Ротационные испарители «Heidolph», ИР-1, ИР-10;
- Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
- Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь).

В 2011 году научно-экспериментальная база Института пополнилась следующим оборудованием:

1. Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
2. Комплект для определения содержания кислорода с помощью ДТП (1150 град);
3. Весы лабораторные «Mettler Toledo XP6» для CHNS-анализатора «Vario MICRO cube».

Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.

Институт обеспечен локальной сетью с 83 компьютерами (компьютеризация 95%), его сервер входит в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Институт администрирует веб – ресурсы: **www.chemi.komisc.ru** – официальный сайт Института, сайты Всероссийских конференций: **www.keram-inform.narod.ru** – «Керамика и композиционные материалы»; **www.phytochemistry.narod.ru** – «Химия и технология растительных веществ».

Итоги года

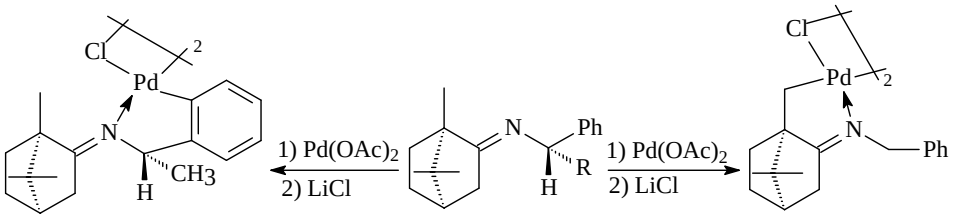
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2011 г.

36. *Теоретическая химия и развитие методологии органического и неорганического синтеза, новые методы физико-химических исследований*

1. Впервые показано палладирование метильной группы бензилиминопроизводных камфоры и получены циклометаллированные производные.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.
Исполнители: к.х.н., в.н.с. Залевская О.А., м.н.с. Гурьева Я.А.

Металлированием бензил- и α-метилбензилиминов камфоры (**1** и **2**) соединениями Pd^{2+} получены гомохиральные комплексы различного типа. Циклопалладированные комплексы (**3** и **4**) удалось получить в случае использования в качестве палладирующего реагента ацетата палладия. При этом установлено, что селективность реакции циклометаллирования зависит от структурных особенностей лиганда: возможно орто-палладирование по ароматическому кольцу (**3**) и впервые осуществлено палладирование по метильной группе терпенового фрагмента (**4**).

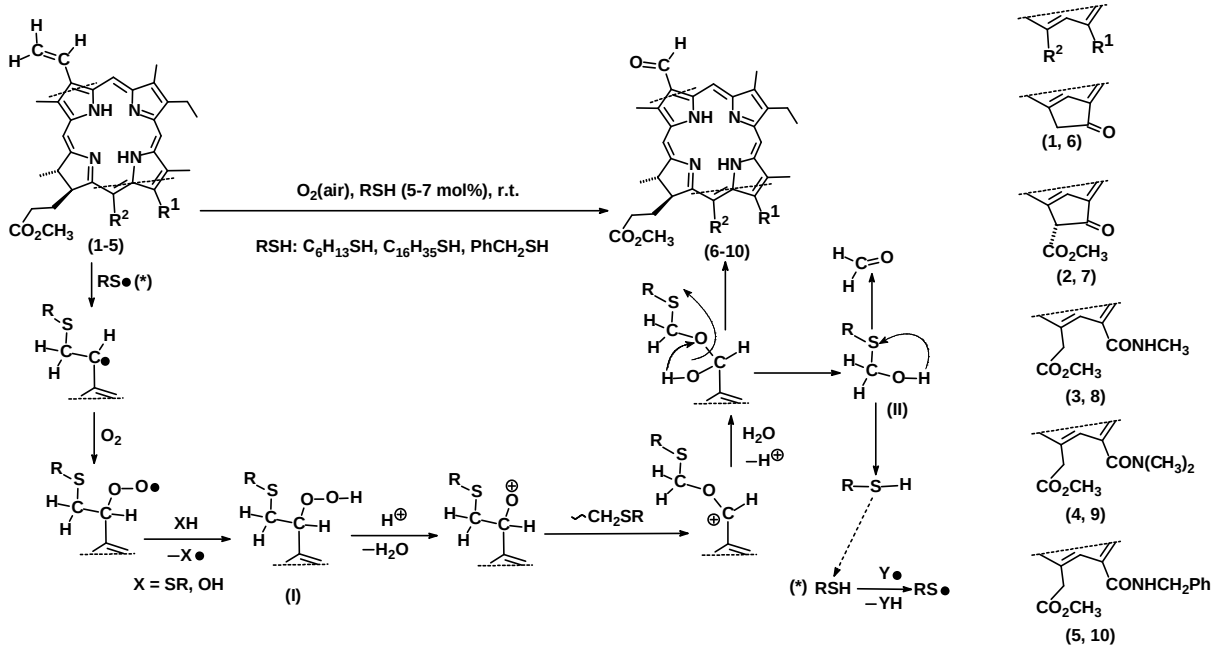


3 R=H (**1**), CH_3 (**2**) **4**

2. Показано, что винильная группа производных хлорофилла *а* может быть окислена в альдегидную кислородом воздуха в присутствии каталитических количеств алкилтиолов. Предложен возможный механизм окисления, объясняющий каталитическое действие тиола и образование альдегида.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.
Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.
Исполнитель: с.н.с., к.х.н. Белых. Д.В.

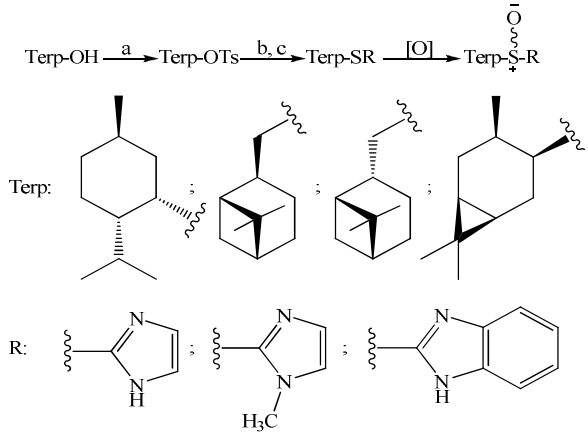
Каталитическое действие тиолов при окислении винильной группы кислородом воздуха можно объяснить промежуточным образованием гидроперекиси **(I)**, самопроизвольная дегидратация которой с последующей перегруппировкой приводит к образованию соответствующего альдегида (соединения **(6-10)**) и регенерации тиола после разложения геминального тиоспирта **(II)**.



3. Впервые синтезированы оптически активные сульфанилимидазолы ментановой, карановой и пинановой структур. Показана высокая стереоселективность их окисления в сульфоксиды.

Лаборатория химии окислительных процессов.
Зав. лаб. к.х.н. Рубцова С.А.
Исполнители: м.н.с. Демакова М.Я.,
н.с., к.х.н. Судариков Д.В.

Осуществлен синтез оптически активных неоментил-, миртанил- и каранилсодержащих сульфанилимидазолов. Проведено асимметрическое окисление синтезированных сульфидов ахиральными окислителями (*мета*-хлорпероксибензойная кислота, система *трет*-бутилгидропероксид – ацетилацетонат ванадила, система кумилгидропероксид – ацетилацетонат ванадила) и хиральными системами Шарплесса (*изо*-пропилат титана, (R,R)-диэтилтартрат, кумилгидропероксид) и Больма (ацетилацетонат ванадила, пероксид водорода, хиральный лиганд). Получены сульфоксиды с выходом до 99% и диастереомерным избытком до 100%.

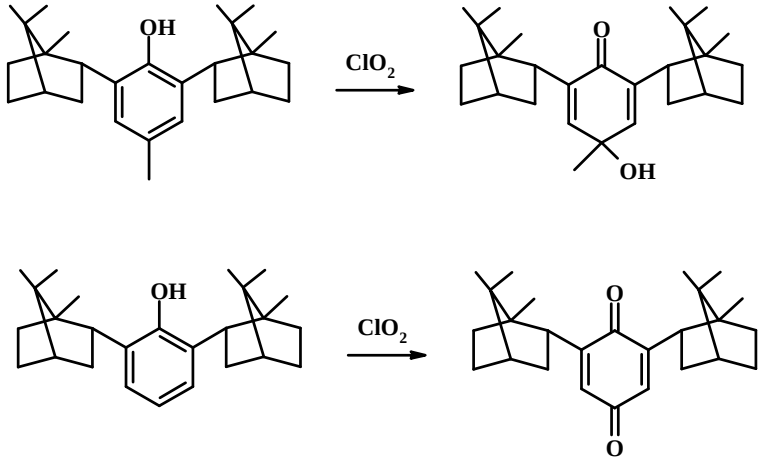


(a) TsCl, Py, 23℃; (b) R-SH, KOH, EtOH, 78℃; (c) R- SH, TBAI, Cs_2CO_3, EtOH, 78℃

4. Впервые для окисления терпенофенолов использован диоксид хлора.

Лаборатория химии окислительных процессов.
Зав. лаб. к.х.н. Рубцова С.А.
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.
Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.
Исполнители: н.с., к.х.н. Логинова И.В., в.н.с., к.х.н. Чукичева И.Ю.

Показано, что окисление диоксидом хлора пространственно-затрудненных фенолов, имеющих метильную группу в *пара*-положении относительно гидроксильной группы, приводит к образованию 4-алкил-*п*-хинолов с выходом до 78%. Окисление фенолов, имеющих свободное *пара*-положение, приводит к образованию 1,4-хинонов до 80%.



---

5. Методами двумерной ЯМР спектроскопии высокого разрешения установлены особенности строения макромолекул лигнина родиолы розовой (Rhodiolarosea L.), отличающие его от известных древесных и травянистых лигнинов.

Лаборатория физико-химических методов исследования.
Зав. лаб. д.х.н. Садыков Р.А.
Исполнитель: м.н.с., к.х.н. Белый В.А.

Доказано, что в состав макромолекулы лигнина родиолы розовой включены нехарактерные для изученных к настоящему времени лигнинов остатки жирных кислот, которые связаны сложноэфирными группами с основными структурными единицами лигнина – фенилпропановыми звеньями. Установлено, что ацетатные группы и кумаратовые фрагменты в лигнине родиолы розовой присутствуют только в γ–положении фенилпропановых единиц. Из обнаруженных особенностей строения предположено, что в процесс биосинтеза лигнина родиолы розовой, помимо основных предшественников – кониферилового, синапового и паракумарового спиртов, включены также ацетаты и паракумараты этих соединений.

---

6. В рамках метода рК-спектроскопии на основе экспериментальных данных по адсорбции водорода скелетным никелевым катализатором построено распределение атомарного водорода по центрам его адсорбции на поверхности данного катализатора (рис. 1), которое коррелирует с формами водорода, найденными в экспериментах по его термодесорбции (рис. 2): $1 \Rightarrow \gamma$, $2 \Rightarrow \beta$, $3 \Rightarrow \alpha$. На основе полученных результатов предложена химическая модель адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля.

Лаборатория ультрадисперсных систем.
Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.
Исполнитель: г.н.с., д.х.н. Рязанов М.А.

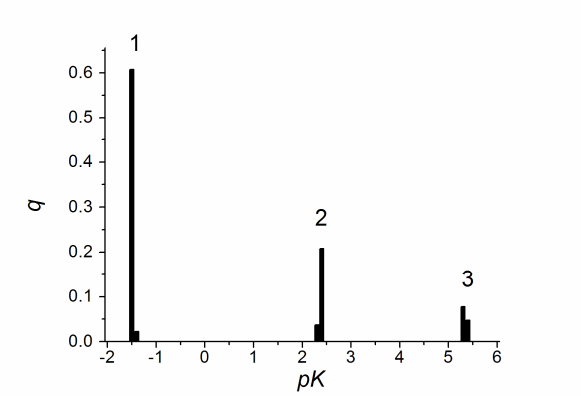


Рис. 1. pK-спектр адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля ($pK = -lg\,K = lg\,b$ – логарифм коэффициента адсорбции).

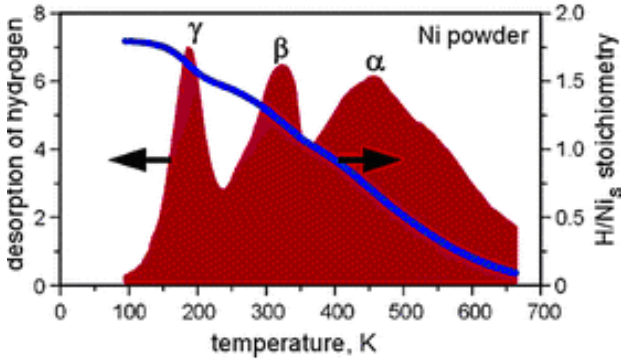


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода с поверхности порошкового никеля (Leszek Znak, Jerzy Zieliński // Langmuir, 2006, 22 (21), p. 8758–8763).

---

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

Лаборатория химии растительных полимеров.
Зав. лаб. к.х.н. Удоратина Е.В.
Исполнитель: н.с., к.х.н. Торлопов М.А.

В результате региоселективной этерификации полисахаридов в гомогенной среде получены их О-сульфатированые производные. При взаимодействии тритилцеллюлозы с комплексом триоксид серы – пиридин синтезирована 6-О-тритил 2,3-О-сульфат тритилцеллюлоза со степенью замещения (СЗ) 1,2-2,0, обладающая амфифильными свойствами. Получены 3, 6- О-сульфатированные производные хитозана (СЗ до 1,4) сульфатированием п-толуолсульфокислой соли хитозана с аминосульфоновой кислотой. Впервые оксиэтилированием сульфатов целлюлозы синтезированы, ее производные, содержащие в структурном звене полиэтиленоксидные цепочки, получены сульфатированные производные пектинов древесной зелени пихты (СЗ до 1,3). Перспективность применения полученных веществ в качестве фармакоактивных соединений подтверждена амидолитическими и коагулометрическими тестами.

***37.** Современные проблемы химии материалов, включая наноматериалы.*

8. Разработан новый способ получения керамических композитов с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2, армированной частицами SiC, путем силового СВС-компактирования непорошковых слоевых композиций Ti-SiC.

Лаборатория керамического материаловедения.
Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.
Исполнители: с.н.с., к.х.н. Истомин П.В., н.с., к.х.н. Надуткин А.В., с.н.с., к.г.-м.н. Грасс В.Э.

Впервые получен керамический композиционный материал Ti_3SiC_2–$TiSi_2$–SiC путем силового СВС-компактирования слоевых реакционных композиций Ti–SiC, представляющих собой многослойные пакеты регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных пленок, содержащих дисперсные частицы карбида кремния. Замена дисперсного титана на фольгу позволяет существенно изменить характер порообразования и в сочетании с приложением механической нагрузки приводит к высокой степени уплотнения материала в период развития

процесса СВС. Инициирование СВС происходит при температуре 1330°С, соответствующей эвтектике Ti-Ti_5Si_3. В результате формируется керамический композит, характеризующийся равномерным распределением частиц SiC и изолированных пор в матрице Ti_3SiC_2–$TiSi_2$. Признаки изначально заложенной микрослоистости проявляются в материале лишь фрагментарно, преимущественно в периферийных областях, в виде скопления ориентированных пор, локализованных на месте исходного расположения титановых слоев. Кажущаяся плотность материала превышает 90% от теоретического значения. Преимущества предложенного метода выражаются в высокой технологичности производства материалов при низком уровне энергетических и временных затрат.

---

9. Результаты темплатных синтезов слоистого метасиликата магния показали отсутствие локального заряда в межслоевом промежутке его структуры, что позволяет внедрять в межслоевое пространство как крупные молекулы ВМС, так и сложные, крупные анионы и катионы комплексных соединений.

Лаборатория ультрадисперсных систем.
Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.
Исполнитель: н.с., к.х.н. Лоухина И.В.

Проведение синтезов слоистого метасиликата магния с использованием темплатов, в качестве которых были выбраны соединения различной химической природы, включая полиакриламид с молекулярной массой 20–30 тыс., гидроксиметилэтилцеллюлозу, (ГПМЦ), гексахлороплатинат (IV) калия, тетрааммин-платины (II) хлорид, приводит к получению продуктов с различной величиной межслоевого промежутка, что доказывает участие темплата в формировании межслоевого промежутка слоистого метасиликата магния.

---

10. Модификация поверхности алюмооксидных нановолокон наночастицами диоксида циркония керамического матричного наполненного композита позволила повысить прочностные свойства материала (прочность на изгиб ($\sigma_{изг}$) от 225 до 700 МПа, значение коэффициента интенсивности напряжения ($К_{1с}$) от 5 до 8 МПа* м 0,5).

Лаборатория ультрадисперсных систем.
Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.
Исполнитель: с.н.с., к.х.н. Бугаева А.Ю.

Получен керамический матричный наполненный композит, обладающий хорошо сформированной микроструктурой, модифицированный нановолокнами, на поверхности которых адсорбированы наночастицы диоксида циркония. Волокна формируют в композите между частицами дополнительные связи в виде мостиковых перемычек, что приводит к увеличению прочности материала на разрыв и изгиб за счет увеличения числа контактов частиц матрицы и наполняющего ее компонента, которые препятствуют распространению трещин. Композит предназначен в качестве конструкционного материала для работы в критических условиях эксплуатации (эрозия, абляция, высокие температуры).

---

11. Разработаны основы технологии получения микропористой, проницаемой керамики на основе маложелезистых бокситов с регулируемым в интервале от 2 до 10 мкм размером пор, обладающей общей пористостью в пределах 43 – 48%, в которой доля сквозных пор составляет не менее 50%.

Лаборатория ультрадисперсных систем.
Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.
Исполнители: с.н.с., к.х.н. Кривошапкин П.В., м.н.с. Кривошапкина Е.Ф.

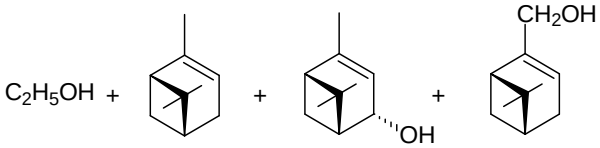
Способ получения микропористой керамики заключается в отборе методом седиментации монодисперсной фракции порошка бокситов, приготовление шихты с добавлением выгорающей добавки, полусухое прессование и обжиг в соответствии с разработанным температурным режимом.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИЕ РАБОТЫ (РАЗРАБОТКИ), ВЫПОЛНЕННЫЕ В 2011 г. И ГОТОВЫЕ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ

Направление (36). Теоретическая химия и развитие методологии органического и неорганического синтеза, новые методы физико-химических исследований.

1. Для практического мониторинга сосновых лубоедов рода *Tomicus* – опасных вредителей хвойных лесов – предложен четырехкомпонентный аттрактантный состав на основе кислородсодержащих производных α-пинена. Четырехлетние испытания, проведенные в различных регионах России, показали, что в лесозащитных целях для практического применения препарата может быть использована барьерная ловушка со съемным сборником с одним большим фольгапленовым диспенсером.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.
Зав. лаб. чл.-корр. РАН Кучин А.В.
Исполнитель: к.х.н., с.н.с. Фролова Л.Л.



Показано, что аттрактантной активностью к большему и малому сосновым лубоедам, феромоны которых в настоящее время неизвестны, обладает смесь, состоящая из α-пинена, миртенола, транс-вербенола и этанола. Полевые испытания показали, что оба антипода транс-вербенола и миртенола являются биологически активными, т.е. отсутствует необходимость в синтезе энантиомерно чистых соединений. Добавление к основной четырехкомпонентной смеси таких соединений, как гераниол, 3-карен, α-терпинеол, нерол, проявивших активность при испытаниях в Европе и Канаде, существенно не сказывается на привлечении жуков. Разработанный аттрактантный состав для привлечения сосновых лубоедов утвержден приказом Федерального агентства лесного хозяйства РФ от 04.05.2010 № 177 и отражен в «Методических рекомендациях по применению новых феромонов вредителей леса для ведения лесопатологического мониторинга».

2. Разработана и аттестована в Центре метрологии и сертификации «Сертимет» Учреждения Российской академии наук Уральского отд. РАН «Методика измерений массовой концентрации титана (IV) в пробах природных и питьевых вод фотоколориметрическим методом» (№ 88–17645–126–2011).

Лаборатория химии растительных полимеров.
Зав. лаб. к.х.н. Удоратина Е.В.
Исполнители: к.х.н., с.н.с. Фролова С.В., м.н.с. Кувшинова Л.А.

Методика предназначена для анализа содержания соединений титана в пробах природной и питьевой воды в диапазоне измерений от 0,05 до 0,5 мг/дм^3, полученной в результате ее очистки инновационным продуктом – титановым коагулянтом, призванным заменить применение хлорсодержащих продуктов. Метод основан на измерении интенсивности окрашенного раствора комплексного соединения титана с хромотроповой кислотой. Разработка внедрена на предприятиях, занимающихся анализом природных и питьевых вод после их очистки титановым коагулянтом.

3. Разработана и предложена к внедрению технологическая схема получения эпоксидных матриц со значительно увеличенными химической стойкостью и механической прочностью (щелочестойкость возрасла более чем в 7 раз, модуль Юнга увеличился в 3,5 раза (до 4200–4500 МПа) за счет УЗ обработки олигомерных композиций, содержащих субмикро- и нанодисперсные частицы различных форм углерода).

Лаборатория керамического материаловедения.
Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.
Исполнитель: к.х.н., с.н.с. Ситников П.А.

Определен набор параметров УЗ-обработки олигомера (частота, интенсивность, продолжительность воздействия УЗ, температура), приводящий к снижению температуры начала реакции поликонденсации на 20°С, с увеличением степени полимеризации до 100%. Диспергирование углерода с использованием ультразвука, позволяет добиться наиболее полного межфазного взаимодействия на границе углерод – жидкая фаза и получить практически однородное распределение субмикро- и нанодисперсных частиц в композиционном материале. Проводимая модификация позволила повысить щелочестойкость эпоксидных матриц более чем в 7 раз, модуль Юнга увеличился в 3,5 раза (до 4200–4500 МПа).

Модифицированные эпоксидные матрицы будут использованы для получения стеклопластиковой арматуры и гибких связей. Стеклопластиковая арматура с полученными параметрами пригодна для изготовления нагруженных строительных конструкций, при этом 1 кг пластиковых изделий заменяет до 5 кг железной арматуры. Гибкие связи используются для крепления теплоизоляционных материалов и декоративных элементов.

4. Предложена методика оценки распределения атомов внедренных металлов по А– и В–позициям структуры пирохлора в твердых растворах титаната висмута. Для медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута предложена методика расчета распределения меди в А позиции структуры пирохлора на основании результатов термогравиметрии.

Лаборатория керамического материаловедения.
Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.
Исполнитель: к.х.н., в.н.с. Пийр И.В.

Впервые синтезированы и изучены марганец и медьсодержащие твердые растворы титаната висмута со структурой типа пирохлора. На основе сопоставления измеренной пикнометрической плотности и рентгенографических плотностей для разных вариантов катионного распределения показано, что атомы марганца распределяются по обеим катионным позициям пирохлора так, чтобы обеспечить полную заселенность обеих позиций. Для медьсодержащих соединений была использована реакция восстановления меди (+2) до состояния (+1), происходящего при 900–1000°С для определения количества восстанавливаемой меди в твердых растворах. Было показано что восстанавливается только медь, распределенная по А–позициям пирохлора.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ЗНАК ОТЛИЧИЯ «ЗА БЕЗУПРЕЧНУЮ СЛУЖБУ РЕСПУБЛИКЕ КОМИ»
вручен:
доктору геолого-минералогических наук,
главному научному сотруднику
ГОЛДИНУ Борису Алексеевичу

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА РАН И ПРОФСОЮЗА РАБОТНИКОВ РАН
вручена:
зам. директора по общим вопросам
РОМАНТЕЕВУ Вадиму Николаевичу;

кандидату химических наук,
ученому секретарю
КЛОЧКОВОЙ Ирине Владимировне;

кандидату химических наук,
ведущему научному сотруднику
ЧУКИЧЕВОЙ Ирине Юрьевне;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
ИСТОМИНУ Павлу Валентиновичу

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА УрО РАН
вручена:
главному специалисту по кадрам
и аспирантуре
ЮРКИНУ Евгению Степановичу;

ведущему инженеру по охране труда
ЛАРИОНОВУ Валерию Ивановичу;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
БЕЛЯЕВУ Валерию Юрьевичу;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
СИТНИКОВУ Петру Александровичу;

кандидату технических наук,
научному сотруднику
НАДУТКИНУ Александру Вениаминовичу;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
БУГАЕВОЙ Анне Юлиановне;

научному сотруднику
ДВОРНИКОВОЙ Ирине Александровне;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
КОРОЛЕВОЙ Алле Альбертовне;

кандидату химических наук,
старшему научному сотруднику
ХУРШКАЙНЕН Татьяне Владимировне;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
ФРОЛОВОЙ Светлане Валерьевне;

кандидату химических наук,
научному сотруднику
ЛОГИНОВОЙ Ирине Валериановне.

Диссертации, ученые звания

ШУМОВА ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА

В 2008 г. закончила Сыктывкарский Государственный университет по специальности «Химия».
17 июня 2011 г. в г. Пермь на заседании диссертационного совета Д 004.016.01 в Институте технической химии Уральского Отделения РАН состоялась защита диссертации «Алкилирование фенолов и нафтолов камфеном и β-пиненом» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Чукичева И.Ю.
Официальные оппоненты:
д.х.н. Глушков В.А.
д.х.н. Яковлева М.П.
Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет».

Актуальность работы. Препараты антиоксидантного типа действия составляют новую фармакологическую группу лекарственных средств, обладающих разнообразным спектром биологической активности.

В число антиоксидантов входят нафтолы и их производные, которые применяют в химической, фармацевтической и парфюмерной промышленностях. В связи с высокой активностью и термической устойчивостью нафтолы используют в органическом синтезе для получения красителей, технических антиоксидантов и стабилизаторов широкого спектра действия, полиэфирных волокон и агрохимикатов. Производные нафтолов находят применение в производстве различных фармацевтических препаратов. Известна противовирусная, противовоспалительная, противомикробная, противогрибковая и противоопухолевая активность О-, С-алкилированных производных нафтолов, а также продуктов их окисления.

В последние десятилетия большое внимание уделяется исследованию хиральных фенольных антиоксидантов в рацемической и энантиомерной форме, которые имеют большое значение для медицины. Наличие терпеновых заместителей значительно расширяет свойства ароматических соединений. Введение терпенового фрагмента в ароматическое ядро фенолов обычно осуществляется взаимодействием фенолов с терпеноидами в условиях кислотного катализа (реакция алкилирования Фриделя-Крафтса). В свою очередь использование терпеноидов, которые отличаются необычайной склонностью к различным скелетным перегруппировкам, вносит своеобразие в реакции алкилирования и выделяет терпенофенольные соединения в отдельный класс алкилфенолов. Это предъявляет определенные требования к условиям взаимодействия фенолов с терпеноидами для проведения реакции и возможности контролировать строение терпенового заместителя в алкилфенолах. Поэтому разработка методов синтеза новых терпенофенолов с применением селективных катализаторов и выявление закономерностей этого процесса являются актуальными.

Цель работы. Изучение реакции алкилирования фенолов и нафтолов бициклическими монотерпенами в присутствии алюминийсодержащих катализаторов для направленного синтеза терпенофенолов с различным строением терпенового заместителя.

Задачи исследования:
1. Изучение влияния алюминийсодержащих катализаторов, соотношения исходных реагентов и температурного режима на алкилирование 1-нафтола и 2-нафтола камфеном.
2. Изучение влияния фенолята алюминия на алкилирование фенола и 2-нафтола β-пиненом.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые исследовано алкилирование 1-нафтола и 2-нафтола камфеном в присутствии алюминийсодержащих катализаторов. Установлено, что соотношение исходных реагентов влияет на селективность реакции, а струк-

тура терпенового заместителя в образующемся алкилнафтоле зависит от типа органоалюминиевого катализатора. Установлено, что фенолят алюминия является эффективным катализатором для получения 2-изокамфил-1-нафтола и 1-изокамфил-2-нафтола; нафтолят алюминия – селективный катализатор для получения 6-изокамфил-2-нафтола. Показано, что изопропилат алюминия способствует образованию изоборнилнафтолов. Исследовано алкилирование фенола и фенолята алюминия β-пиненом; впервые получены оптически активные 2-борнилфенол и борниловый эфир фенола. Полученные результаты позволяют регулировать направление реакции алкилирования в сторону образования целевых продуктов.

Исследования антиоксидантной активности синтезированных терпенонафтолов определяют перспективность их использования в качестве антиокислителей и стабилизаторов различного назначения.

БЕЛЫЙ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

В 2005 г. закончил Сыктывкарский лесной институт по специальности «Технология химической переработки древесины».

20 октября 2011 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН состоялась защита диссертации «Структурно-химическая характеристика и редокс-свойства лигнинов травянистых растений родиолы розовой и серпухи венценосной» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Научный руководитель:
д.х.н. Садыков Р.А.
Официальные оппоненты:
д.х.н., профессор Мамардашвили Н.Ж.
д.х.н., профессор Прочухан Ю.А.
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт органической химии РАН (ИОХ РАН), г. Уфа.

Актуальность работы. Особенностям химического строения и физико-химическим свойствам лигнинов травянистых растений до настоящего времени уделялось мало внимания, а данные по лигнинам лекарственных растений отсутствуют вообще. Лигнины травянистых растений, благодаря наличию активных функциональных групп и полифенольной структуре, являются перспективным сырьем для получения низкомолекулярных веществ широкого спектра применения, сорбентов, антиоксидантов, пластика. Полифункциональный состав лигнинов обуславливает особенности окислительно-восстановительных и кислотно-основных взаимодействий, поэтому для характеристики свойств и реакционной способности лигнинов лекарственных растений необходимо иметь данные о кислотно-основных и редокс-свойствах структурных фрагментов.

В связи с тем, что химическая структура лигнина зависит от ботанического происхождения растения, а травянистые растения характеризуются исключительным разнообразием видов, значительный интерес представляет выявление особенностей химического строения лигнинов на каждом уровне ботанической иерархии. Для этого необходимо пополнять базу знаний о химической структуре лигнинов растений, относящихся к различным семействам, с использованием наиболее информативных аналитических методов, таких как ИК и двумерная ЯМР-спектроскопия.

Проведение таких исследований вносит вклад в развитие представлений о структуре и свойствах лигнинов различного ботанического происхождения, а также о возможных путях переработки и использования лигносодержащего растительного сырья.

Цель работы. Определить строение лигнинов травянистых растений родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) и серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), а также исследовать их физико-химические свойства.

Задачи исследования:

1. Выделить образцы лигнинов. Определить особенности структурной организации на молекулярном уровне с помощью анализа фрагментного состава по данным спектроскопии ЯМР.
2. Определить молекулярные массы и топологические характеристики лигнинов методами капиллярной вискозиметрии, скоростной седиментации и поступательной диффузии.
3. Разработать метод дифференцированного определения констант кислотности различных фрагментов лигнина на основе рК-спектроскопии и определить значения pK_a фенольных гидроксильных групп лигнинов в водных растворах, отработать применимость этого метода к анализу сложных протолитических систем на примере экстрактов пихтовой хвои.
4. Провести сравнительное исследование редокс-свойств лигнинов методом косвенной редокс-метрии и установить влияние молекулярной массы на редокс-свойства.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные о молекулярном и топологическом уровнях структурной организации лигнинов травянистых растений родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) и серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.). Установлено, что предшественниками лигнина родиолы розовой могут быть кумараты и ацетаты кониферилового и синапового спиртов. Установлено, что лигнин родиолы розовой извлекается в комплексе с веществом нелигнинного характера, построенным из остатков жирных кислот.

Выявлено, что в образцах лигнинов серпухи венценосной (ДЛС) и родиолы розовой (ДЛР) присутствуют несколько типов фенольных гидроксильных групп, различающихся по кислотно-основным свойствам. Определены константы ионизации (pK_a) фенольных гидроксильных групп, присутствующих в исследуемых образцах.

Методом косвенной редоксметрии дана оценка реакционной способности лигнинов в редокс-взаимодействиях – определен эффективный потенциал образцов ДЛС и ДЛР. Оценено влияние макромолекулярных и структурных особенностей строения лигнинов ДЛС и ДЛР на изменение эффективного потенциала.

Практическая значимость. Разработан метод дифференцированного определения констант кислотности слабых кислот с близкими значениями pK_a в смеси. Показана применимость этого метода к анализу экстрактов хвои пихты. Идентифицированы группы и фрагменты, ответственные за протолитические свойства лигнинов ДЛР и ДЛС.

Экспериментально полученные термодинамические характеристики развивают теоретические представления о влиянии особенностей химической и макромолекулярной структуры лигнина на его свойства, а также могут быть полезны при выборе условий модификации лигнина с целью получения практически ценных продуктов с заранее заданными свойствами.

Представленные в работе результаты найдут применение в работах технологического направления с целью комплексного и рационального использования биополимеров возобновляемого растительного сырья.

ВОРОБЬЕВА ЕКАТЕРИНА ГЕОРГИЕВНА

В 2005 г. закончила Сыктывкарский государственный университет по специальности «Химия».

23 декабря 2011 г. на заседании диссертационного совета Д 004.016.01 в Институте технической химии Уральского Отделения РАН состоялась защита диссертации «Хиральные комплексы палладия на основе азотсодержащих производных природных монотерпеноидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Залевская О.А.
Научный консультант:
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор Кучин А.В.
Официальные оппоненты: д.х.н. Глушков В.А.
Ведущая организация: Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, г. Казань.

Актуальность работы. Поиск новых физиологически активных соединений является лидирующим направлением в современном органическом синтезе. Особенно актуальным является синтез энантиомерно чистых соедине-

ний. Энантиомерная чистота является самым важным параметром, определяющим качество лекарственных препаратов. Однако существует сложность получения таких соединений, т.к. требуется разнообразная функционализация при сохранении энантиомерной чистоты. Весьма перспективными в этом отношении являются природные соединения, их синтетические аналоги или их химически модифицированные формы. Особый интерес представляют терпеноиды, некоторые из которых широко распространены в природе. Без сомнения, рекордсменами в этом отношении являются бициклические монотерпеноиды α-пинен и камфора. Особенности их строения позволяют проводить самые различные синтетические трансформации этих молекул. Введение гетеродонорных групп, способных образовывать координационные связи с ионами металлов, позволяет использовать такие производные в качестве хиральных лигандов для получения комплексных соединений различного типа. В настоящее время выявлены уникальные синтетические возможности металлокомплексного катализа с участием палладия.

Цель работы. Синтез и изучение строения хиральных комплексов палладия на основе азотсодержащих производных природных терпеноидов.

Научная новизна работы и практическая значимость. В качестве лигандов с целью получения хиральных комплексов палладия впервые исследован широкий спектр азотсодержащих производных природных терпеноидов α-пинена и камфоры. Это 14 соединений различных классов. Полученные соединения, имеющие высокую энантиомерную чистоту, представляют самостоятельный интерес с точки зрения возможной специфической физиологической активности. Известно, что терпеноидные фрагменты и азотистые основания являются эффективными фармакофорами. Синтезированы новые устойчивые комплексные соединения палладия с хиральными лигандами – производными природных терпеноидов. Получены комплексы различного типа: моно- и биядерные координационные соединения, хелаты, палладоциклы, саленовые комплексы. Отработаны оптимальные методики синтеза, выделения и очистки. Исследована стереохимия образования комплексов палладия. Полученные данные представляют интерес с точки зрения биокоординационной химии. Синтезированные хиральные комплексы палладия могут быть использованы в качестве катализаторов в асимметрическом синтезе.

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЗА СЧЕТ БАЗОВОГО БЮДЖЕТНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

№ гос. регистр. 01.2.00950779
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

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

№ гос. регистр. 01.2.00950778
Научный руководитель:

д.г.-м.н. Голдин Б.А.

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

№ гос. регистр. 01.2.0095077
Научные руководители: д.х.н. Демин В.А., д.х.н. Карманов А.П., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

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: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

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».
Проект 09-П3-1010 «Новый класс высокоэффективных стабилизаторов полимеров и материалов различного назначения».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.
Координатор: академик Тартаковский В.А.

Терпенофенолы и их аминометильные производные изучены в качестве ингибиторов термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза – пироконденсатов – в сравнении с 4-*трет*-бутилпирокатехином и широко используемым в промышленности ионолом. Установлена зависимость активности от структуры ингибитора. Показано, что новое поколение пространственно затрудненных фенолов, полученных алкилированием фенола терпеноидами, проявляет повышенные в сравнении с третбутилзамещенными фенолами ингибирующие свойства. Применение дизамещенных терпенофенолов в качестве ингибитора термополимеризации при переработке пироконденсатов позволяет с высокой эффективностью и меньшим удельным расходом ингибировать нежелательный процесс образования термополимеров.

Впервые исследованы пирокатехин, резорцин и терпенофенолы на их основе, а также аминометильные производные изоборнилфенола в качестве стабилизаторов, отвердителей, катализаторов отверждения эпоксидных олигомеров. Выявлена зависимость свойств от структуры производных изоборнилфенолов. Аминометилтерпенофенолы изучены в качестве реагентов реакции поликонденсации эпоксидных соединений на модельном соединении фенилглицидиловом эфире в сравнении с 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенолом и 2-метилимидазолом. Также выявлена зависимость свойства от структуры: аминопроизводные изоборнилфенолов выступают либо как отвердитель в реакции гомополимеризации, либо как катализатор реакции полиприсоединения. Для доказательства этих гипотез требуется проведение дальнейших исследований.

Впервые изучено алкилирование нафтолов природными бициклическими монотерпеноидами камфеном и бета-пиненом в присутствии алкоксидов алюминия. Впервые исследована реакция алкилирования фенолята алюминия бициклическими ненасыщенными терпенами (камфен, бета-пинен), терпеновыми спиртами (борнеол, изоборнеол) как развитие концепции проведения реакций в организованной среде. Изучено алкилирование резорцина камфеном в присутствии твердых кислотных катализаторов перхлората магния и 5% сульфатированного диоксида циркония, а также биметаллических алкоголятов дихлордитетраизопропоксиалюмината титана и диизопропилдитетраизопропоксиалюмината циркония.

2. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН №19 «Химические аспекты энергетики».
Проект №09-П-3-1021 «Химическая трансформация растительных полимеров для получения биотоплива на их основе».
Научные руководители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Удоратина Е.В.
Координатор: академик Моисеев И.И.

Определен качественный и количественный состав растительного сырья (древесного, травянистого, а также их отходов), пригодного для трансформации в ценные продукты органического и биохимического синтеза. Предложены эффективные способы выделения углеводной части из недревесного растительного сырья (соломы ржи и льняных отходов). Новизна этого раздела заключается в том, что основной ак-

цент делается на использование в качестве сырьевого источника непищевых продуктов.

Новизна подхода в области трансформации растительного сырья состоит в проведении направленной деструкции исследуемых материалов в порошковые формы с использованием не только традиционных (минеральные кислоты), но и специфических (кислоты Льюиса) химических реагентов. Оценочная характеристика полученных продуктов деструкции показала, что применение каталитического действия кислот Льюиса интенсифицирует процесс деструкции лигноуглеводного комплекса, а продукты деструкции отличаются от продуктов гидролиза минеральными кислотами – комплексом специфических физико-химических свойств.

На основе изученных сырьевых источников биомассы получены разбавленные и концентрированные растворы моно- и олигосахаридов. Изучен их количественный и качественный состав для оценки пригодности к применению в качестве объектов, используемых для биотрансформации с целью получения биотоплива. Исследована реакционная способность порошковых материалов в реакции ферментативного гидролиза и получены их низкомолекулярные фрагменты. Предложен способ одновременного получения порошковой целлюлозы и глюкозы путем совмещения процессов ферментативного гидролиза целлюлозы и крахмала, что дает новые возможности для практической реализации данного процесса.

Изучено влияние ионогенных полисахаридов на активность целлюлоз и амилаз при ферментативном гидролизе соответственно целлюлозы и крахмала и показана их ингибирующая способность ферментативного расщепления этих природных полимеров. Новизна полученных результатов заключается в исследовании влияния высокомолекулярных примесей – ионогенных полисахаридов на процессы ферментативной переработки растительной массы; в предложении нового подхода к управлению процессами ферментативной переработки; в исследовании новых высокомолекулярных биосовместимых регуляторов глюкозидаз.

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

Проект № 09-П-3-1024 «Получение макромолекулярных антиоксидантов для создания препаратов с гемореологической активностью».

Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.
Координатор: академик Григорьев А.И.

Впервые получены водорастворимые соли аминометилтерпенофенолов и сульфатированных производных растительных полисахаридов.

Впервые синтезированы производные инулина, крахмала карбоксиметилцеллюлозы и сульфата карбоксиметилцеллюлозы, содержащие в структуре макромолекулы фрагменты 2,6-диизоборнил-4-метилфенола. Изучены условия реакции, определены пределы содержания терпенофенольных остатков в макромолекулах этих полисахаридов, влияющие на баланс гидрофильности-гидрофобности.

Впервые получены водорастворимые производные хитозана, содержащие ковалентно связанный терпенофенольный фрагмент. Конъюгирование терпенофенольной структуры осуществлено как через лабильную азометиновую связь, так и через формирование C-N связи с получением полимер-иммобилизованной аминометилтерпенофенольной структуры.

Исследована антиоксидантная активность конъюгатов. Изучена антикоагулянтная активность перспективных полимеров-носителей. Показано повышение антикоагулянтных свойств сульфатированного крахмала с возрастанием степени сульфатирования.

Исследована антикоагулянтная активность полученных солей в сравнении с антикоагулянтной активностью полимеров-носителей. Показано повышение антикоагулянтных свойств полисолей в сравнении с исходными полимерами.

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

Проект 09-П-3-1027 «Разработка керамических материалов на основе наноструктурированных слоистых бескислородных соединений титана и гибридных композиционных материалов на основе полиэфирных и нанодисперсных компонентов».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.
Координатор: Алферов Ж.И.

1. Созданы научные основы технологии получения керамических композитов с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2, армированной частицами SiC.

Изучен механизм формирования наноламинатной керамической матрицы на основе Ti_3SiC_2, армированной частицами SiC, при термической обработке систем, содержащих реакционную пару Ti–SiC.

Изучен характер разрушения композитов с наноламинатной матрицей. Впервые методом силового СВС-компактирования реакционных композиций Ti–SiC, сформированных в виде многослойных пакетов регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных пленок, содержащих дисперсные частицы SiC, получены низкопористые керамические композиты с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2, армированные частицами SiC.

2. Изучение физико-химических закономерностей синтеза полиэфирных полимерных матриц для гибридных композиционных материалов.

Методами ДСК, ИК-Фурье, ЯМР ^{13}C, УФ-спектроскопии, химического анализа впервые проведено моделирование процессов формирования матриц с участием нового вида функциональных групп в реакциях поликонденсации и получены полиэфирные матрицы на основе эпоксисоединений и аминометилтерпенофенолов.

Установлено, что предварительная УЗ-обработка олигомера приводит к снижению температуры начала реакции поликонденсации на 20°С и увеличению степени полимеризации с 92 до 100%.

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

1. Программа ОХНМ – 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Проект №09-Т-3-1015 «Изучение реакционной способности и механизма каталитического окисления сераорганических соединений диоксидом хлора».

Координатор: академик Нефедов О.М.

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

Установлена высокая хемоселективность окисления кето-, пара-нитрофенил-, триазол-, имидазол- и тетразолсодержащих сульфидов диоксидом хлора в сульфоксиды. При асимметрическом металлокомплексном окислении сульфидов диоксидом хлора в сравнении с пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом показано увеличение выхода сульфоксидов, снижение энантиомерного избытка и образование противоположного энантиомера сульфоксида. Найдена новая реакция синтеза сульфохлоридов взаимодействием тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора. Предложены схема и механизм окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $VO(acac)_2$, используя методы ЯМР высокого разрешения и ЭПР спектроскопии.

2. Программа ОХНМ – 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Проект №09-Т-3-1005 «Керамический композиционный материал нового поколения, предназначенный для работы в экстремальных условиях (высокие температуры, сухое трение)».

Координатор: академик Банных О.А.

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

Продолжены синтезы композита методом горячего прессования с параметрами Р=3 МПа в интервале температур 1000÷1500°С; τ=0,3÷1 ч, без капсулирования, и использования связующих. В качестве нагревателей использовали графит. Нагрев образцов проводили в трех режимах: 1) со скоростью 20°С/min до температурной экспозиции; 2) со скоростью 20 °С/min до 1100°С с экспозицией 0,5 ч и до температуры 1400°С с экспозицией 0,5 ч; 3) со скоростью 20°С/min до 1100°С с экспозицией 0,5 ч и до температуры 1400°С с экспозицией 0,5 ч и до температуры 1500°С с экспозицией 0,25 ч.

Изучены влияния условий синтеза керамического композита, полученного различными методами термообработки, на микроструктуру и свойства.

3. Программа ОХНМ – 3 «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

Проект №09-Т-3-1009 «Изучение физико-химических особенностей синтеза новых производных целлюлозы и исследование свойств получаемых материалов».

Координатор: академик Хохлов А.Р.
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Проведено исследование (ИК-Фурье спектроскопией, дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, химическими методами) влияния структурно-химических способов модификации природного полисахарида (целлюлозы) и лигноцеллюлозы на ее реакционную способность с исходными компонентами эпоксидного полимера. Для трансформации природного полимера в порошковые формы предложено применять каталитическое воздействие кислотами Льюиса в безводной среде. Дальнейшее облучение полученных образцов ультразвуком и ее механоакустическая обработка в аппарате «S-эмульгатор» позволяют получать целлюлозные материалы с высокой реакционной способностью в реакциях этерификации.

Получены полифункциональные соединения целлюлозы, содержащие привитые активные группы, что приводит к образованию химических связей между эпоксидными группами и поверхностью природного полимера. Для увеличения реакционной способности целлюлозы в реакциях модификации проведено воздействие ультразвуком на полимерную матрицу.

Получены композиционные полимерные материалы на основе компонентов полимерной матрицы (эпоксидианового олигомера марки ЭД-20, изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида) и природных компонентов – производных целлюлозы. Проведена оценка влияния образцов модифицированных целлюлоз на теплофизические и механические свойства исходной полимерной матрицы. Показано, что проведение предварительной ультразвуковой обработки синтетических полимеров способствует равномерному распределению частиц модификаторов в них, что улучшает свойства композиционного материала.

4. Программа ОХНМ – 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Проект № 09-Т-3-1008 «Разработка научных основ комплексной переработки хвойной и лиственной зелени».

Координатор: академик Леонтьев Л.И.
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Сравнительное изучение эмульсионного способа переработки древесной зелени ели проведено с использованием лабораторного экстрактора с механическим перемешивающим устройством и пульсационно-фильтрационного аппарата. Определены зависимости выхода экстрактивных веществ от концентрации экстрагента, гидромодуля, температуры и времени обработки. Выделенные экстрактивные вещества разделены кислотно-основным методом, колоночной хроматографией и анализированы физико-химическими методами. Содержание экстрактивных веществ в эмульсионном растворе составляет 6,5±0,2 % от веса сырья. Из суммы кислых компонентов выделен *п*-гидроксиацетофенон с выходом 0,1 % от веса сырья.

Проведены опыты по использованию кормовых добавок, полученных из хвои пихты, дойным коровам. Установлено, что введение в рационы изучаемых добавок стимулирует молочную продуктивность, сокращает сервис-период, является экономически целесообразным. Кормовые добавки из пихты обладают выраженным стимулирующим эффектом повышения молочной продуктивности без снижения качественных характеристик (процента белка и жира) молока. Установлено положительное влияние пихтовых кормовых добавок на воспроизводительные качества коров.

5. Программа ОХНМ – 7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

Проект № 09-Т-3-1021 «Разработка технологии переработки древесной зелени хвойных и коры березы новым методом эмульсионной экстракции».

Координатор: академик Алдошин С.М.
Научные руководители: к.х.н. Хуршкайнен Т.В., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Проведено выделение низкомолекулярных соединений внешней коры березы методом эмульсионной экстракции с использованием роторно-пульсационного аппарата «дельта-ротора». Изучение фармакологической активности экстрактивных веществ коры березы и бетулина проведено в Кировской ГМА на крысах в сравнении с эталонными препаратами. Изучены свободнорадикальные процессы в плазме крови экспериментальных животных в условиях физиологического напряжения, вызванного холодовым стрессом и принудительным плаванием. Исследования показали, что экстракт коры березы и бетулин обладают антиоксидантными свойствами.

Разработана технология получения и подана заявка на патент «Биологически активная добавка кормовая Вэрва». Применение биологически активной добавки кормовой для животных и птиц на основе древесной зелени пихты, содержащей действующее вещество в виде водорастворимых солей тритерпеновых кислот, повышает продуктивность животных и птиц, повышает устойчивость к различным заболеваниям, оказывает стимулирующее влияние на весь организм.

6. Программа ОХНМ – 9 «Медицинская и биомолекулярная химия»

Проект № 09-Т-3-1023 «Полусинтетические терпенофенолы и их производные – высокоэффективные антиоксиданты».
Координатор: академик Зефиров Н.С.
Научные руководители: к.х.н. Чукичева И.Ю., чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Терпенофенольные соединения, имеющие свободные *орто*- и *пара*-положения относительно гидроксильной группы фенола, являются удобной основой для получения перспективных с точки зрения дальнейшего изучения биологической активности молекул. Ранее проведен цикл работ по функционализации преимущественно вакантного *орто*-положения изоборнилфенолов. Продолжая исследования в этом направлении, по реакции переаминирования полученного ранее 2-диэтиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол синтезирован набор новых вторичных аминометильных производных 2-изоборнил-4-метилфенола: 2-*н*-гексиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол, 2-*н*-октиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол и 2-бензиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол, которые были использованы для проведения реакции амидирования с метилфеофорбидом *а*, в результате получены новые терпенофенол-хлориновые конъюгаты, отличающиеся размером и строением заместителя при амидном атоме азота. Варьирование размера гидрофобного заместителя в 13(2)-амидной группе может оказывать влияние на их мембрано-тропные свойства и, следовательно, на биологическую активность.

Синтез *пара*-функциональных производных терпенофенолов проводился в двух направлениях:

1. Модификации 2,6-диизоборнил-4-метилфенола путем реакции окисления 4-метильной группы бромом в среде *m*-бутанола – в результате получены 2,6-диизоборнил-4-бромометилфенол, 2,6-диизоборнил-4-гидроксиметилфенол, 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегид.
2. Функционализации 2,6-дизамещенных фенолов. Так, по реакции конденсации 2-изоборнил-6-метилфенола и 2,6-диизоборнилфенола с параформальдегидом в присутствии монтмориллонита KSF, были получены соответствующие производные – 4,4'-метиленбис(2-изоборнил-6-метилфенол) и 4,4'-метиленбис(2,6-диизоборнилфенол).

Проведены испытания одного из конъюгатов на цитотоксическую активность.

По целевым программам поддержки проектов, выполняемых в содружестве с СО РАН и ДВО РАН

1. Проект №09-С-3-1009 «Химическая модификация природных полимеров в материалы с заданными свойствами и для получения биотоплива».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Определены качественный и количественный составы древесной зелени пихты сибирской, подобраны оптимальные условия для количественного выделения пектиновых полисахаридов и гемицеллюлоз, выявлены их содержание и состав, определены особенности структурного строения углеводных цепей выделенных пектинов и гемицеллюлоз, проведена химическая модификация полученных полисахаридных фракций в сульфатированные производные.

Впервые выявлены новые структурные типы пектинов на примере полисахаридов, выделенных из древесной зелени пихты сибирской. Получение пектиновых полисахаридов из новых растительных источников и их изучение способствует пополнению знаний о структурном разнообразии пектиновых веществ и гемицеллюлоз, эффективных методах их выделения, структурных элементах, влияющих на их свойства. Впервые в работе дана структурно-химическая характеристика пектинов и гемицеллюлоз, выделенных из древесной зелени пихты сибирской. Предложенный метод сульфатирования полученных полисахаридов является простым, эффективным и может служить для полупромышленного и промышленного производств.

2. Проект №09-С-3-1003 «Волокнистый наноструктурный оксид алюминия: синтез различными методами, исследование свойств, приложения».
Научный руководитель: к.х.н. Дудкин Б.Н.

Проведено изучение структуры селективных фильтрационных слоев керамических мембран с использованием сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской рефлектометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Определены размеры частиц и пор фильтрующих слоев; и селективность слоев по калибрующему золю (раствор полистирольного латекса с размером частиц 106 нм).

Определены фильтрационные характеристики микропористых подложек, используемых для получения керамических мембран: открытая пористость, водопоглощение, удельная производительность по дистиллированной воде.

3. Проект №09-С-3-1015 «Мягкий механо-химический синтез: поиск основных закономерностей и применение для получения практически важных силикатов».
Научный руководитель: д.х.н. Рязанов М.А.

Проведены темплатные синтезы слоистого метасиликата магния с использованием золей диоксида кремния, субмикроразмерных частиц гирооксида магния и темплатов, в качестве которых использовали синтезированные нами комплексные соединения платины.

а) синтез методом ***«мягкой» механической обработки*** проводили в коллоидных мельницах смеси порошкообразного органического ксерогеля диоксида кремния, свежеприготовленного ультрадисперсного гидрооксида магния и темплата – комплексного соединения платины $K_2[PtCl_6]$ {гексахлоридплатинат (IV) калия}.

б) синтезы методом **«reflux»** проводили с использованием неорганического золя диоксида кремния, ультрадисперсного гирооксида магния и темплатов.

В качестве темплатов использовали комплексные соединения, в которых платина находится в различных валентных состояниях. Комплекс (I) $K_2[PtCl_6]$ {гексахлоридплатинат (IV) калия} и комплекс (II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ {хлорид тетрааммминплатины (II) калия}. Комплекс (I) в водной среде диссоциирует с образованием комплексного аниона, комплекс (II) диссоциирует с образованием комплексного катиона. Темплаты добавляли в реакционную среду за 8 – 10 ч до окончания синтеза слоистого силиката. Использование катионного и анионного темплатов обусловлено предположением о возможном существовании незначительного заряда в межслоевом промежутке синтезируемого слоистого метасиликата магния, являющимся аналогом природного талька.

Синтезированные в присутствии темплатов образцы слоистого метасиликата магния заметно различаются по величине межслоевого промежутка, что указывает на участие темплата в формировании структуры силиката.

Величины слоистого промежутка в образце, синтезированном с использованием комплексного катиона $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ {тетрааммминплатины (II)}, составляет 2,3 нм. Восстановление платины боргидридом натрия приводит к получению наночастиц металла, при этом величина межслоевого промежутка в метасиликате уменьшается до 1,45 нм.

Использование в синтезе в качестве темплата комплексного аниона $[PtCl_6]^{-2}$ {гексахлоридплатинат (IV)} приводит к формированию в слоистом метасиликате магния межслойного промежутка величиной 1,6 нм, который уменьшается до величины 1,5 нм после восстановления платины.

Восстановление платины, входящей в состав комплексов, локализованных в слоевых промежутках синтезированных образцов, приводит к получению нанокаталитических систем,

работающих как нанореакторы, эффективность которых намного превышает обычные каталитические системы.

Полученные нанореакторы могут быть использованы в процессах направленного гидрирования различных органических соединений по двойным связям и в других областях органической химии и нефтепереработки.

По целевым программам поддержки интеграционных проектов

1. Проект № 09-И-3-2003 «Синтез и исследование противовоспалительной активности терпенофенолов и их аминопроизводных».
Научный руководитель: к.х.н. Чукичева И.Ю.

По разработанному ранее селективному методу алкилирования фенола, изомерных крезолов и дигидроксибензолов природным монотерпеноидом камфеном в присутствии фенолятов алюминия синтезирована и 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 при внутрибрюшинном способе введения; определена токсичность терпенофенолов и их производных. Для проведения скрининговых исследований была наработана серия терпенофенолов и их аминометильных производных как в рацемической форме, так и в виде отдельных энантиомеров. Изучены антиоксидантная и цитотоксическая активности терпенофенолов, их производных, а также конъюгатов терпенофенолов с сульфатом карбоксиметилцеллюлозы. Поскольку при пероральном введении данные соединения не проявляют целевой активности, в связи с этим дальнейшее изучение их гастротоксичности представляется не целесообразным. Проведены исследования водорастворимых форм аминометильных производных терпенофенолов на противовоспалительную и анальгетическую активности.

2. Проект № 09-И-3-2004 «Научные основы создания и разработка лекарственных препаратов природного и синтетического происхождения».
Научные руководители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., д.х.н. Шульц Э.Э.

В результате целенаправленного изучения взаимодействия производных хлорофилла *а* с *бис*(N,N-диметиламино)метаном и исследования некоторых превращений образующихся аминометилированных производных разработаны методы синтеза новых, дважды аминометилированных по винильной группе производных хлорина e_6 и дикатионных хлоринов на их основе – 13(2)-диметиламинометильного производного метилфеофорбида *а*, а также не описанного ранее производного хлорина e_6 с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15. Впервые систематически исследовано взаимодействие метилфеофорбида *а* с различными первичными и вторичными аминами. Показано, что на направление реакции (размыкание экзоцикла или амидирование его сложноэфирной группы) оказывают влияние не только строение амина, но и условия, в которых проводится взаимодействие. Осуществлены реакция Манниха с участием экзоцикла метилфеофорбида *а* и реакция нуклеофильного замещения с участием дважды аминометилированных производных хлорина e_6.

3. Проект №09-И-3-2002 «Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и влагостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упругодеформационными характеристиками».
Научные руководители: чл.-корр. РАН Кучин А.В., к.х.н. Ситников П.А.

Разработаны физико-химические основы создания композиционных материалов органопластиков на основе полиарамидных волокон типа Армос или Русар и новых эпоксидных самоотверждающихся олигомеров регулярной структуры. Установлено существенное повышение теплостойкости (в пределах 250–300°С), по сравнению с известными эпоксидными материалами.

Проведено изучение физико-химических процессов, протекающих в эпоксиполимерной матрице при получении композиционного ма-

териала на модельном соединении – фенилглицидиловом эфире.

По физико-механическим и технологическим характеристикам (вязкость, время отверждения, прочность на разрыв и сдвиг, влагостойкость) новые композиционные материалы отвечают современным требованиям.

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

1. Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г.» (Мероприятие 1.1 Программы), государственный контракт № 02.740.11.0081 от 15 июня 2009 г.

Проект «Получение новых природных и полусинтетических физиологически активных веществ для жизнеобеспечения человека и животных на основе низкомолекулярных биорегуляторов из растительного сырья».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

По грантам РФФИ и других научных фондов

1. Проект РФФИ № 10-03-01129 а «Дизайн и методы получения энантиомеров терпенофенолов и функциональных производных на их основе».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Синтезированы энантиообогащенные терпенофенолы путем алкилирования фенолов хиральными реагентами с использованием металлорганических соединений и разделения диастереомерных производных. На основе энантиообогащенных терпенофенолов получены их оптически активные функциональные производные. Проведены структурные исследования и установлена абсолютная конфигурация хиральных центров для промежуточных производных и энантиомеров разделенных фенолов и синтезированных на их основе производных.

2. Проект РФФИ №11-03-00529 «Керамические композиционные материалы с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2».
Научный руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

Исследован механизм формирования микроструктуры композитов с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2, армированной частицами карбида кремния, в системах, содержащих реакционную пару Ti – SiC. Показано, что при 1320–1340°C в результате образования эвтектического расплава Ti – Ti_5Si_3 процесс переходит в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Стадия СВС сопровождается образованием титан-кремний-углеродного расплава, из которого формируется наноламинатная матрица в результате последовательной кристаллизации Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$. Избыток SiC оказывается равномерно распределённым в матрице Ti_3SiC_2 – $TiSi_2$ и выполняет в материале функцию армирующей добавки. Микроструктура композита характеризуется высокой пористостью, обусловленной хорошей смачиваемостью зерен SiC титан-кремний-углеродным расплавом, который растекается по поверхности частиц SiC, оставляя поры на месте исходных частиц титана. Приложение внешнего давления в процессе термообработки позволяет эффективно подавлять порообразование.

Предложен принципиально новый способ получения керамических композитов с матрицей на основе Ti_3SiC_2, основанный на силовом СВС-компактировании непорошковых слоевых композиций Ti–SiC, представляющих собой многослойные пакеты регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных плёнок, содержащих дисперсные частицы карбида кремния. Проведены предварительные эксперименты по СВС-компактированию и показана эффективность этого метода для получения материалов с высокой степенью однородности.

Изучено высокотемпературное силицирование карбидов титана различной стехиометрии парами SiO и определены условия, приводящие к формированию фазы Ti_3SiC_2 в результате этого процесса.

Проведена модернизация установки одноосевого горячего прессования, позволяющая проводить силовое СВС-компактирование непорошковых слоевых композиций с использованием цифровой системы сбора данных и управления.

3. Проект РФФИ №11-03-01828 э_б «Экстренная поддержка научных исследований по области знаний 03. Доукомплектование элемент-

ного анализатора для одновременного определения C, H, N, S «Vario MICRO cube».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Приобретен комплект для определения содержания кислорода с помощью ДТП (1150 град). Для поддержки проектов РФФИ: 10-03-00969-а, 10-03-01129-а, 10-03-00529-а.

4. Проект РФФИ №11-03-05048 б «Развитие МТБ для проведения исследований по области знаний 03. Доукомплектование элементного анализатора для одновременного определения C,H, N, S «Vario MICRO cube»
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Приобретены весы лабораторные «Mettler Toledo XP6» для CHNS-анализатора «Vario MICRO cube». Для поддержки проектов РФФИ: 10-03-00969-а, 10-03-01129-а, 10-03-00529-а.

5. Проект РФФИ №10-03-00969 «Асимметрическое окисление полифункциональных сульфидов».
Научный руководитель: к.х.н. Рубцова С.А.

Синтезированы новые монотерпеновые имидазолсодержащие сульфиды ментановой, пинановой и карановой структур. Проведено окисление полученных сульфидов ахиральными окислителями: мета-хлорпероксибензойной кислотой, системой *трет*-бутилгидропероксид – ацетилацетонат ванадила, системой кумилгидропероксид – ацетилацетонат ванадила; а также хиральными системами Больма (ацетилацетонат ванадила, пероксид водорода, хиральный лиганд) и Шарплесса (изопропилат титана, (R,R)-диэтилтартрат, кумилгидропероксид). Впервые получены имидазолсодержащие монотерпеновые сульфоксиды с диастереомерным избытком до 100%. Для дальнейшего синтеза хиральных лигандов окислением смеси ментил- и неоментилтиола были получены симметричные и несимметричные дисульфиды. Синтезированы динеоментил-, диментил- и ментилнеоментилдисульфиды с выходами: 47–48%, 24–25%, и 29–55%, соответственно. Окислением дисульфидов получены диастереомерно обогащеные динеоментил-, диментил- и ментилнеоментилтиолсульфинаты с выходом 85–90% и *de* до 30%.

6. Проект РФФИ №11-03-06069 г. «Организация и проведение VII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

3–5 октября 2011 г. в г. Сыктывкар состоялась **VII Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ».** Конференция организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Министерства экономического развития РК и Министерства культуры РК.

7. Проект РФФИ №11-03-06832 млб_г. «Организация и проведение Всероссийской Молодежной Научной Конференции «Химия и технология новых веществ и материалов».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

30 мая–1 июня 2011 г. состоялась **Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов».** Конференция организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Уральского отделения РАН, Нанотехнологического общества России и Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.

8. Проект РФФИ № 11-03-09587 моб_з «Участие в V Международной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур. ФММН-2011», г. Харьков.
Научный руководитель: м.н.с. Истомина Е.И.

9. Проект РФФИ №11-00-14176-ир «Получение доступа к научным информационным ресурсам зарубежных издательств».
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.

В рамках проекта в 2012 г. будет предоставлен он-лайн доступ к научным информационным ресурсам зарубежных издательств в электронной форме:
- Royal Society of Chemistry (6 журналов+архив).
- Wiley (1600 журналов).

Гранты для молодых ученых и аспирантов УрО РАН

1. Проект №10-3-НП-95 «Синтез и исследование новых хиральных *пара*-замещенных терпенофенолов».
Научный руководитель: к.х.н. Буравлёв Е.В.

На основе 2-изоборнил-6-метилфенола получены новые третичные 4-аминометильные производные. Синтезирован и разделен на энантиомеры рацемический 3-изоборнил-4-гидрокси-5-метилбензальдегид.

2. Проект № 10-3-НП-165 «Изучение каталитической реакции алкилирования фенола β-пиненом».
Научный руководитель: к.х.н. Шумова О.А.

Впервые исследовано алкилирование фенола и 2-нафтола оптически активным β-пиненом в присутствии фенолята алюминия. Были получены оптически активные борнилфениловый эфир и *орто*-борнилфенол алкилированием фенола двукратным избытком β-пинена в присутствии $(PhO)_3Al$. Установлено, что при алкилировании фенола β-пиненом с использованием $(PhO)_3Al$ основными продуктами реакции являются эфиры хроманового типа.

При использовании кислотных гетерогенных катализаторов (сульфокатионита Фибан К-1, монтмориллонита KSF) в алкилировании фенола β-пиненом впервые был получен эфир *пара*-ментеновой структуры с выходом до 100%. Установлено, что при использовании гетерогенных кислотных катализаторов в алкилировании фенола β-пиненом наблюдается преимущественное образование соединений с изокамфильным строением терпенового фрагмента.

3. Проект №10-3-НП-140 «Проницаемые керамические подложки на основе природного сырья Республики Коми для получения ультра- и нанофильтрационных керамических мембран».
Научный руководитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Разработаны методы формирования и определены оптимальные условия синтеза керамических микропористых подложек на основе маложелезистых бокситов Верхне-Щугорского месторождения, каолинитов Пузлинского месторождения Республики Коми, талька Миасского талькитового месторождения. Проведено изучение структуры поверхности керамики методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что размер пор варьируется от 10 до 50 мкм. Внутри пор керамика представляет собой спеченные глобулы размерами 200–300 нм. Для керамических образцов определены открытая пористость, водопоглощение и производительность по дистиллированной воде. Получены селективные фильтрационные слои из наночастиц и нановолокон оксида алюминия на проницаемых керамических подложках.

4. Проект № 10-3-ИП-237 «Разработка плёночных материалов на основе растительных полисахаридов, конъюгированных с фармакологически-активными веществами».
Научный руководитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Взаимодействием хитозана в виде его солянокислой соли и альдегидсодержащего терпенофенола получены водорастворимые производные, содержащие до 7 мас.% терпенофенола.

Предложен новый эффективный метод получения сульфатов хитозана, который позволяет производить сульфатирование хитозана, не затрагивая аминогруппу, и получать препараты со степенью замещения до 1,7.

Изучены реологические свойства водных растворов уксуснокислых и солянокислых солей хитозана, а также производных хитозана. Показано, что вязкость уксуснокислых солей хитозана вдвое превышает вязкость растворов солянокислого хитозана, введение фрагментов пространственно затрудненных фенолов, гидрофобизирующих макромолекулу хитозана, приводит к существенному падению вязкости водных растворов по сравнению с исходным полимером.

На основе хитозана и его производных, а также его смесей с анионными производными целлюлозы получены плёночные материалы. Предложены методы формования плёнок на основе производных хитозана. Установлены их характеристики, показано, что способность к сорбции паров воды для плёнок на основе солевых форм и производных хитозана имеет сходный характер.

С использованием модели индуцированного гемолиза эритроцитов показан мембранопротекторный эффект сульфата хитозана и конъюгата хитозана с альдегидсодержащим терпенофенолом.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2011 ГОД

Выезд ученых за границу (включая поездки, оформленные не через ОВС УрО РАН и финансируемые за счет личных средств):

♦ ***Рябков Юрий Иванович*** – д.х.н., зав. лабораторией «Керамического материаловедения» – презентация разработок института на Ярмарке научно-технических достижений стран СНГ (КНР, г. Гуанчжоу) 4–11 июня 2011 г.

Финансирование за счет Международного технологического союза провинции Гуандун по сотрудничеству со странами СНГ и средств института.

♦ ***Пийр Ирина Вадимовна*** – к.х.н., в.н.с. лаборатории «Керамического материаловедения» – участие 3–8 июля 2011 г. в Варшаве (Польша) в работе 18-th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18) (XVIII Международной конференции по вопросам ионików твердого состояния).

Представлен доклад I.V. Piir, V.E. Grass, N.A. Sekuchin, V.N. Sivkov, Y.I. Ryabkov «Bismuth manganese titanate: crystal structure and properties».

Финансирование: средства программы РАН.

♦ ***Белых Дмитрий Владимирович*** – к.х.н., с.н.с. лаборатории «Органического синтеза и химии природных соединений» – 10–14 июля участвовал в работе XI Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11) в г. Одесса, Украина с тремя докладами: «Окисление винильной группы производных хлорофилла *а* в альдегидную, катализируемую тиолами», «Гидроксиметилирование экзоцикла и восстановление 13(1)-кетогруппы 13(2)-амидных производных метилфеофорбида *а*», «Реакции нуклеофильного замещения с участием аллильной аминогруппы дважды аминометилированных по винильной группе производных хлорофилла *а* и их металлокомплексов».

Финансирование : из средств гос. контракта.

♦ ***Истомина Елена Иннокентьевна*** – м.н.с. лаборатории «Ультрадисперсных систем», приняла участие в V Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» 12–14 октября в г. Харьков (Украина).

Представлен устный доклад «Гетерофазное взаимодействие карбидов и оксикарбидов титана с газообразным монооксидом кремния».

Финансирование: средства гранта РФФИ.

♦ ***Кучин Александр Васильевич*** – чл.-корр. РАН, директор Института, принял участие в VII Международной конференции Radostim 2011 «Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве», которая состоялась 2–4 ноября 2011 г. в г. Минск на базе Института биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси.

Представлен доклад «Продукты лесохимии для растениеводства».

Источники финансирования: средства программы РАН, безвалютный обмен.

♦ ***Хуршкайнен Татьяна Владимировна*** – к.х.н., с.н.с. лаборатории «Органического синтеза и химии природных соединений», приняла участие в VII Международной конференции Radostim 2011 «Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве», которая состоялась 2–4 ноября 2011 г. в г. Минск на базе Института биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси.

Представлен доклад «Продукты лесохимии для растениеводства».

Источники финансирования: средства программы РАН, безвалютный обмен.

Подписаны протоколы о намерениях с организациями:

Протокол о научно-техническом сотрудничестве между Гуанчжоунской научно-технической компанией с ограниченной ответственностью «Цянь-Чэн» (членом Международного технологического союза провинции Гуандун по сотрудничеству со странами СНГ) – представитель Хуанг Джан Вэн – руководитель проектов.

Меморандум о развитии взаимоотношений между Шеньянской Международной ассоциацией по обмену специалистами (директор – Джан Гэ).

Прием иностранных ученых:

В 2011 г. Институт химии посетили:

➢ ***Зокирова Умида Толибовна*** (11 мая–13 июня 2011 г.) – гражданка Республики Узбекистан, аспирант Института химии растительных веществ им. ак. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан, г. Ташкент. Цель: проведение совместных работ по получению и модификации растительных полимеров.

➢ ***Медведев Аркадий Спартакович*** гражданин Беларуси, д.м.н., зам. директора по научной и инновационной деятельности, зав. лаборатории «Клинической и прикладной физиологии» Института физиологии НАН Беларуси (г. Минск), член комиссии по комплексной проверке научной и научно-организационной деятельности Института химии Коми НЦ УрО РАН за 2006-2010 гг. Цель: участие в проверке Института (4–7 июля 2011 г.).

➢ ***Пяйви Менард*** **–** гражданка Финляндии**,** начальник проекта Услуги по интернационализации/ Россия – Финский кластер экологически чистых технологий Cleantech, Инновационно-технологический центр г. Лахти, Финляндия. Посетила Институт 27 октября, была ознакомлена с информацией о разработках в области экологически чистых технологий, опубликованной в открытой печати, и с информацией рекламного характера.

Публикации

В 2011 г. труды сотрудников Института химии были опубликованы в следующих журналах:

Зарубежные издания:

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений
2. Letters in Organic Chemistry
3. Tetrahedron: Asymmetry
4. Bulletin of Materials Science
5. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Российские издания:

1. Биоорганическая химия / Russian Journal of Bioorganic Chemistry
2. Химия растительного сырья / Chemistry of Plant Raw Material
3. Журнал прикладной химии / Russian Journal of Applied Chemistry
4. Неорганические материалы / Inorganic Materials
5. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry
6. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология
7. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin
8. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry
9. Доклады Академии Наук / Doklady Chemistry (Doklady Akademii Nauk)
10. Макрогетероциклы / Macroheterocycles
11. Бутлеровские сообщения
12. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины / Bulletin of Experimental Biology and Medicine
13. Нефтепереработка и нефтехимия
14. Огнеупоры и техническая керамика / Refractories and Industrial Ceramics
15. Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry
16. Экспериментальная и клиническая фармакология
17. Координационная химия / Russian Journal of Coordination Chemistry
18. Агрохимия
19. Растительные ресурсы
20. Химико-фармацевтический журнал / Pharmaceutical Chemistry Journal
21. Зоотехнология
22. Физика и химия стекла / Glass Physics and Chemistry
23. Журнал Клеи. Герметики. Технологии
24. Химия в интересах устойчивого развития
25. Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова
26. Химическая технология
27. Вестник Уральского отделения РАН. Наука. Общество. Человек.
28. Стекло и керамика / Glass and ceramics
29. Известия Коми НЦ УрО РАН

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Правовая защита научных разработок

1.1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности 9 заявок на выдачу патента РФ на изобретения и 1 заявка на товарный знак:

♦ «Способ получения 2,6-диизоборнилбензохинона», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Чукичева И.Ю., заявка № 2011109639, приоритет 14.03.11.;

♦ «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-она», авторы Логинова И.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В., заявка № 2011109627, приоритет 14.03.11.;

♦ «Биологически активная добавка кормовая Вэрва», авторы Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка № 2011114192, приоритет 11.04.11. (совместная заявка с НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН);

♦ «Клеевая композиция на основе эпоксидного олигомера», авторы Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И., заявка № 2011118799, приоритет 10.05.11.;

♦ «Способ получения порошковой целлюлозы», авторы Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В., заявка № 2011119751, приоритет 16.05.11.;

♦ «Способ сульфатирования карбоксиметилцеллюлозы», автор Торлопов М.А., заявка № 2011123243, приоритет 08.06.11.;

♦ «2,6-диизоборнилфенолы», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., заявка № 2011127771, приоритет 06.07.11.;

♦ «Производные 2,6-диизоборнилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В., заявка № 2011127776, приоритет 06.07.11.;

♦ «Способ получения керамики и композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2», авторы Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В., заявка № 2011130145, приоритет 19.07.11.;

♦ «Товарный знак ДИБОРНОЛ», № 2011707336, приоритет 15.03.11.

1.2. Получено **5** положительных решений на выдачу патента РФ на изобретение:

♦ «Способ обогащения шунгитовых пород», авторы Голдин Б.А., Надуткин А.В., Филиппов В.Н.,Рябков Ю.И., Назарова Л.Ю., заявка № 2010124796, приоритет 16.06.10., решение о выдаче 02.08.11.;

♦ «Способ получения диметилсульфоксида», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Рубцова С.А., заявка № 2010124091, приоритет 11.06.10., решение о выдаче 01.09.11.;

♦ «Способ получения полисахаридов из древесной зелени хвойных растений», авторы Макарова Е.Н., Шахматов Е.В., Патова О.А., заявка № 2010121802, приоритет 28.05.10., решение о выдаче 01.11.11. (совместная заявка с Учреждением РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН);

♦ «Способ получения изоборниловых эфиров фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2010129872, приоритет 16.07.10., решение о выдаче 09.11.11;

♦ «Способ получения водорастворимых форм аминометилтерпенофенолов», авторы Торлопов М.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., заявка 2010143599, приоритет 25.10.10., решение о выдаче 08.12.11.

1.3. Получено **3** патента РФ на изобретение:

♦ № 2417214 «Способ получения изокамфилфенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., приоритет 29.07.09., опубл. 27.04.11.;

♦ № 2425477 «Способ стимулирования роста и развития картофеля», авторы Кучин А.В., Хуршкайнен Т.В., Шморгунов Г.Т., Попов А.В.,

Тулинов А.Г., приоритет 11.01.10., опубл. 10.08.11. (совместная заявка с Государственным научным учреждением НИПТИ АПК РК);

♦ № 2430729 «Получение полуфункциональных 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., приоритет от 13.05.09 г., опубл. 10.10.11. (совместная заявка с Учреждение Российской академии медицинских наук Гематологический научный центр РАМН).

На конец 2011 года поддерживается в силе **11 патентов РФ, 2 свидетельства на товарный знак.**

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

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

♦ Республиканский Конкурс «Золотой Меркурий года 2010» (диплом участника).

♦ XIV Московский Международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед-2011» (5–8 апреля 2011 г., г. Москва, КВЦ «Сокольники»). На конкурс были представлены и в последующем награждены медалью разработки:

➢ Полусинтетические антиоксиданты для нефтехимической промышленности (золотая медаль, диплом Международного жюри). Работа выполнена совместно с ОАО «Ангарский завод полимеров»;

➢ Наноструктурированные керамические и полимерные композиционные материалы (серебряная медаль, диплом Международного жюри).

♦ Ярмарка научно-технических достижений стран СНГ (г. Гуанчжоу, май 2011г., презентация совместных разработок; Диплом участника).

♦ IV Петербургский Международный Инновационный Форум (г. Санкт-Петербург, 28–30 сентября 2011 г., Выставочный комплекс «Ленэкспо»).

♦ Республиканская специализированная выставка «Инновация-2011», (г. Сыктывкар, выставочный зал Центра Международной торговли, 10–11 ноября 2011 г.).

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ

В 2011 г. продолжалось сотрудничество:

1. С отраслевыми организациями:

- ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»;
- ОАО «Группа Илим» г. Коряжма;
- ООО «Комитекс Лин»;
- ОАО «Соликамскбумпром»;
- ООО «Научно-производственная компания «Системы и технологии»;
- ЗАО «Вектон»;
- ЗАО «СИТТЕК».

2. С учебными организациями:

- Сыктывкарский лесной институт;
- Сыктывкарский государственный университет;
- Кировская государственная медицинская академия;
- Архангельский государственный технический университет;
- Башкирский государственный университет (БГУ), г. Уфа;
- Ухтинский государственный технический университет;
- Ивановский химико-технологический университет;
- ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»;
- Санкт-Петербургский государственный университет;
- Пермский государственный технический университет;
- Курский государственный университет;
- Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

3. С научными организациями:

- ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург);
- ИНЭОС РАН (г. Москва);
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск);
- ИХТТ (г. Екатеринбург);
- Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар);
- ИХР РАН (г. Иваново);
- ИОХ УНЦ РАН (г. Уфа),
- ИВС (г. Санкт-Петербург);
- Гематологический центр РАМН (г. Москва);
- ФГУП «ВНИИ ХСЗР» (г. Москва).
- Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург);
- Институт химии растительных веществ им. ак. Юнусова С.Ю. Академии наук Республики Узбекистан (г. Ташкент);
- ИФОХ Национальной академии наук Республики Беларусь (г. Минск).

В 2011 г. продолжили работу две базовые кафедры: в Институте естественных наук СыктГУ – кафедра химии и кафедра ЦБП, ЛХ и ПЭ – целлюлозно-бумажной промышленности, лесохимии и промышленной экологии – в Сыктывкарском Лесном институте.

Работали Межвузовский учебно-научный центр «Физико-химическая биология» (УНЦ ФХБ, образованный в 1999 г.), научно-образовательный центр «Химия и технология наноматериалов» совместно с Сыктывкарским государственным университетом (НОЦ ХТНМ, создан в 2009 г.). В 2010 г. образованы два научно-образовательных центра: «Технология новых материалов» (НОЦ ТНМ) совместно с Ухтинским государственным техническим университетом и «Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» (НОЦ ФАСЛФ) с Кировской государственной медицинской академией Росздрава. В 2011 г. создан НОЦ «Химия низкомолекулярных растительных соединений и их синтетических аналогов» с ГОУ ВПО СыктГУ.

В Институте химии в 2011 г. прошли дипломную практику и подготовили 25 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ. Сотрудниками института дано 14 рецензий на дипломные работы.

Разработаны и читаются курсы лекций:

Сыктывкарский лесной институт:

- «Химия древесины», «Химия процессов ЦБП», «Технология целлюлозы» (г.н.с., д.х.н. Демин В.А.);
- «Технология и оборудование лесохимических производств», «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (н.с., к.х.н. Логинова И.В.);

- «Общая химическая технология», «Технология целлюлозы» (н.с., к.х.н. Щербакова Т.П.);
- «Коллоидная химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы» (с.н.с., к.г.-м.н. Зайнуллин Г.Г.);
- «Системы управления химико-технологическими процессами» (с.н.с., к.ф.-м.н. Секушин Н.А.);
- «Охрана окружающей среды», «Технология химической переработки древесины», «Автоматика и автоматизация» (м.н.с. Казакова Е.Г.).

Сыктывкарский государственный университет:

- «Металлоорганическая химия» (чл.-корр. РАН Кучин А.В.);
- «Химия порфиринов», «Физическая органическая химия», «Методы исследования природных соединений», «Спектроскопия ЯМР» (с.н.с., к.х.н. Белых Д.В.);
- «Органическая химия», «Химические основы жизни», «Промышленная органическая химия» (н.с., к.х.н. Мальшакова М.В.);
- «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты» (в.н.с., к.х.н. Чукичева И.Ю.);
- «Коллоидная химия» (с.н.с., к.х.н. Кривошапкин П.В.);
- «Общая химия», «Строение вещества» (д.х.н., зав. лаб. «Керамического материаловедения» Рябков Ю.И.).

Сыктывкарский филиал Вятской сельскохозяйственной академии:

- «Неорганическая и аналитическая химия», «Органическая химия» (н.с., к.х.н. Логинова И.В.).

Сотрудники Института химии Коми НЦ приняли участие в 37 конференциях различного уровня

Конференция	Место проведения
V Международная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур. ФММН-2011»	Украина, Харьков
XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11)	Украина, Одесса
VII Международная конференция «Radostim. Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве»	Беларусь, Минск
1 International symposium on Secondary metabolites: chemical, biological and biotechnological properties (ISSMET)	Turkey, Denizli
18th International Conference on Solid State Ionics 2011	Poland, Warsaw
Научно-практическая конференция «Биологически активные веществ: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения»	Украина,Крым «Новый свет»
Международная конференция «Возобновляемые лесные и растительные ресурсы, химия, технология, фармакология, медицина»	Россия, С.-Петербург
II Международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»	Россия, Железноводск
XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии	Россия, Суздаль
Международная конференция, посвященная организации пилотного конкурса научно-технических проектов ERA.Net RUS	Россия, Екатеринбург
Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»	Россия, Москва
Международная конференция «Неизотермические процессы и явления»	Россия, Черноголовка
IV Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров»	Россия, Архангельск
Международный минералогический семинар. Минералогические перспективы	Россия, Сыктывкар
Международный семинар «От лесосеки до дома – финские передовые технологии в области механической обработки древесины»	Россия, Сыктывкар
The 7-th Inter. Symp. «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems»	Россия, С.-Петербург
IX международная научно-практическая конференция «Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения»	Россия, Воркута
XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»	Россия, Новосибирск
XII Международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех – 2011»	Россия, Ухта
VII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»	Россия, С.-Петербург
Всероссийская рабочая химическая конференция «Бутлеровское наследие-2011»	Россия, Казань
Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья»	Россия, Уфа

VII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ»	Россия, Сыктывкар
Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементорганических соединений»	Россия, С.-Петербург
XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии	Россия, Волгоград
IV школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии. Функциональные наноматериалы»	Россия, Новосибирск
IV Всероссийская школа по наноматериалам	Россия, Москва
V Всероссийская конференция студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире»	Россия, С.-Петербург
II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию»	Россия, Сыктывкар
Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	Россия, Сыктывкар
XXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»	Россия, Екатеринбург
Молодежная конференция «Международный год химии»	Россия, Казань
XIV Молодежная конференция по органической химии	Россия, Екатеринбург
Региональные	
Научно-практическая конференция «Февральские чтения»	Россия, Сыктывкар
XX научная конференция Института геологии Коми НЦ УрО РАН «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»	Россия, Сыктывкар
Региональные молодежные	
XXI Коми Республиканская научная конференция студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда»	Россия, Сыктывкар

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2010 ГОДА

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫХ С 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4- МЕТИЛФЕНОЛОМ

Торлопов М.А.[1], Чукичева И.Ю.[2], Кучин А.В.[2]
[1] *Лаборатория химии растительных полимеров*
[2] *Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений*

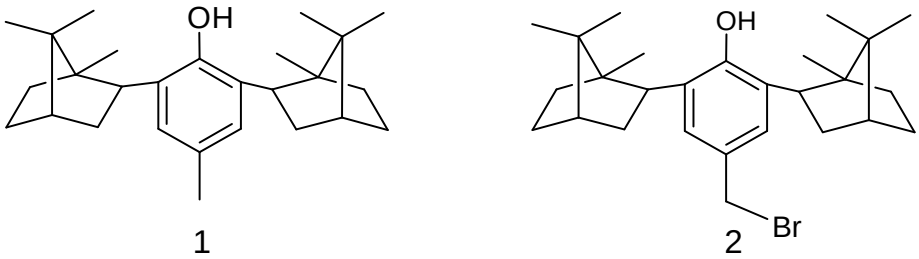
Активные формы кислорода, образовавшиеся в ходе свободнорадикальных процессов, вносят значительный вклад в нарушения микро- и макрореологических свойств крови. Стимулируя агрегацию тромбоцитов, данные процессы отягощают течение сердечно-сосудистых заболеваний (гипертония, атеросклероз, ишемическая болезнь сердца) [1]. В исследованиях, проведенных за последние десятилетия, показана возможность коррекции гемореологических расстройств и снижения угрозы тромбообразования с помощью неспецифической антиоксидантной терапии, в частности, с помощью антиоксидантов на основе замещенных фенолов, а также их конъюгатов с биосовместимыми полимерами [1, 2].

Пространственно затрудненные фенолы (ПЗФ) – класс популярных синтетических антиоксидантов. Они находят широкое применение в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полимеров, масел, жиров. Некоторые из них могут быть использованы для коррекции оксидантных патологий в живых организмах. Новые достижения в этой области относятся к разработке антиоксидантов на основе полусинтетических терпенофенолов. На сегодняшний день одним из наиболее фармакологически перспективных препаратов этой группы является 2,6-диизоборнил-4-метилфенол [1–4].

Успех конъюгирования полимеров с различными низкомолекулярными физиологически активными антиоксидантами при создании лекарственных препаратов связан с такими преимуществами, как пролонгированность действия, направленная доставка к биомишеням, снижение токсичности и возможность получения водорастворимых форм – носителей гидрофобных низкомолекулярных соединений [4, 5]. Использование в этом направлении растительных полисахаридов, обладающих высокой биосовместимостью, представляется наиболее перспективным.

Результаты и их обсуждение

В качестве синтона для синтеза ковалентно связанных с 2,6-диизоборнил-4-метилфенольным фрагментом (**1**) конъюгатов инулина и крахмала использован 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенол (**2**).



1 2

Схема 1

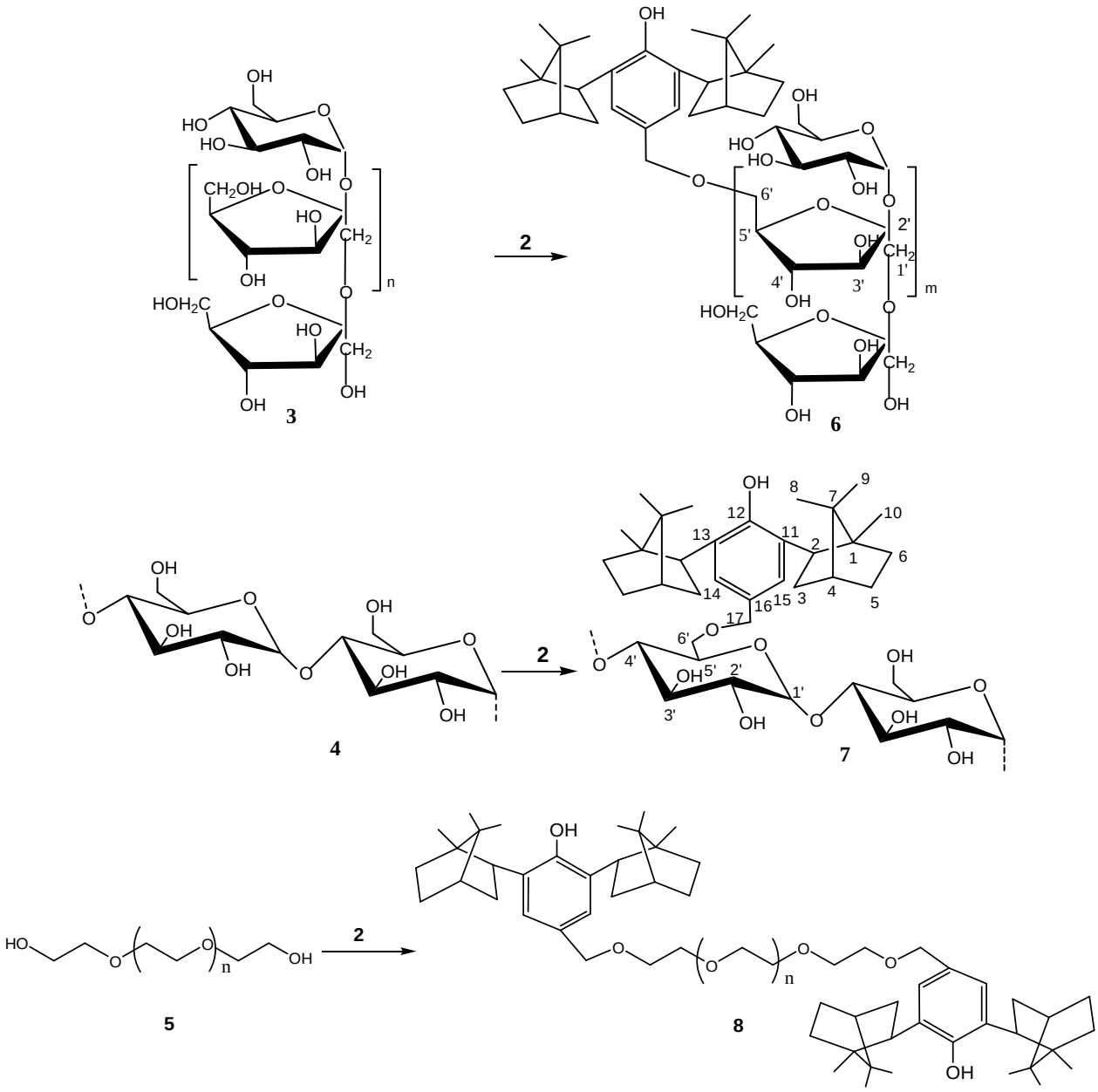


Схема 2

В ИК спектрах О-алкилированных полисахаридов с содержанием терпенофенола выше 15 % масс. наблюдаются полосы поглощения в области 1615 $см^{-1}$, характерные для деформационных колебаний связи С-Н бензольного кольца. Кроме того, присутствуют полосы поглощения валентных и деформационных колебаний CH_3 и CH_2 групп терпеновых фрагментов в области 2900 и 1400 $см^{-1}$ соответственно. Содержание ароматического фрагмента в полученных высокомолекулярных конъюгатах определяли методом УФ спектроскопии, сравнивая интенсивность поглощения в области 280 нм.

Структура терпенового заместителя не претерпевала изменений в ходе реакции, что было установлено на основании данных ЯМР ^{13}C спектроскопии. В области 51–13 м.д. ЯМР ^{13}C спектра наблюдаются характерные для изоборнильной структуры сигналы атомов углерода терпеновой части (1). В ЯМР ^{13}C спектрах производных (6) и (7) в отличие от исходных полисахаридов присутствуют сигналы, относящиеся к углеродным атомам ароматического кольца (156–125 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C производного инулина (6) сигналы в области 61–63 м.д. соответствуют сигналам атомов С1', С6' элементарного ангидрофруктозного кольца, сигналы атомов С3'–С5', С2' наблюдаются

в области 85–70 м.д., 105 м.д. Сигналы атомов углерода элементарного ангидроглюкозного звена конъюгатов крахмала (7) присутствуют в области 62 м.д. (C6'), 72–74 и 80 м.д. соответственно C2', C4', C5' и C3', в области 101 м.д. – сигнал атома C1'. Для производных на основе ПЭГ в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы в области 68–77 м.д., соответствующие сигналам атомов элементарного звена полимера, а также терминальных углеродных звеньев.

Полученные конъюгаты инулина и ПЭГ с различным содержанием гидрофобной терпенофенольной части хорошо растворимы как в воде, так и в некоторых органических растворителях (ДМСО, ДМФА, ДМАА). Препараты крахмала с высоким содержанием терпенофенольных фрагментов (более 20 % масс.) нерастворимы в воде. Различие в растворимости О-алкилированных конъюгатов инулина и крахмала с диборнолом связано, по-видимому, со структурой макромолекулы крахмала – ее более высокой молекулярной массой и более многочисленными водородными связями, образующими внутри- и межмолекулярные «сшивки».

В ходе исследования отмечено значительное влияние типа используемого основания на выход целевого полимера и конверсию 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенола. Выявлено, что использование Na_2CO_3 для нейтрализации выделяющегося HBr во время реакции 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенола с полисахаридами дает более удовлетворительные результаты по сравнению с NaOH. При использовании карбоната натрия получены препараты с высокими степенями содержания 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (таблица 1). Вероятным объяснением этого может быть то, что при действии более сильного основания NaOH возможно α-дегидробромирование с образованием активного карбена, участвующего в различных побочных процессах [7].

Таблица 1

Условия модификации полимеров 2,6-диизоборнил-4-бромометилфенолом в ДМСО

Образец	Полимер	2,6-диизоборнил-4-бромметилфенол / полимер, моль	Основание	Содержание терпенофенола в полисахариде, % мас.
1	крахмал	0,50	NaOH	15,30
2	крахмал	0,15	Na_2CO_3	18,96
3	крахмал	0,07	Na_2CO_3	10,17
4	крахмал	0,05	Na_2CO_3	8,34
5	инулин	0,40	Na_2CO_3	41,05
6	инулин	0,20	Na_2CO_3	22,80
7	инулин	0,10	Na_2CO_3	9,56
8	ПЭГ	2,20	Na_2CO_3	11,70
9	ПЭГ	0,50	Na_2CO_3	6,10

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе «Bruker Avance II 300» (рабочая частота 75 МГц) в DMSO-d_6. ИК спектры образцов записаны на спектрометре «Prestige-21», в таблетках KBr в области 700–4000 $см^{-1}$. Количество фрагментов 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, ковалентно связанного с полисахаридом, определяли спектрофотометрически на приборе«UV-1700» Shimadzu в растворе этанол-вода (2:3) сравнением интенсивности поглощения ароматического хромофора (λ=280 нм). В качестве стандарта сравнения использован 2,6-диизоборнил-4-метилфенол. Воспроизводимость результатов была подтверждена путем проведения повторных синтезов при одинаковых условиях.

Инулин (MP Biomedicals, LLS, $MM_{ср}$ (средняя молекулярная масса) 5×10^3), крахмал (ч.д.а., $MM_{ср}=30\times10^3$). Полиэтиленгликоль (ПЭГ, $MM_{ср} = 1{,}5\times10^3$). ДМСО перед использованием осушали молекулярными ситами 5А. Этанол и ацетон перегоняли. Остальные реактивы использовали без очистки. Нумерация атомов углерода на схеме 2 приведена для удобства чтения спектральных данных.

Синтез конъюгата (6)

Инулин 0,40 г (2,5 ммоль) растворяли в 10 мл ДМСО в атмосфере азота. К раствору прибавляли 0,106 г мелко растертого Na_2CO_3. После перемешивания смеси в течение часа, вносили 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенол (0,45 г, 1,0 ммоль). Реакцию вели в течение 24 ч при температуре 22±2°C. Затем реакционную

смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре от неорганических солей, прибавляли 50 мл ацетона. Осажденный полимер отделяли центрифугированием, промывали ацетоном, затем экстрагировали в аппарате Сокслета петролейным эфиром и сушили в вакууме.

Выход препарата – 0,60 г, содержание терпенофенольного фрагмента – 41,05 % мас.

ИК-спектр (KBr, $\nu_{max,}$см$^{-1}$): 3323 (νOH), 2930 (νCH_3, CH_2), 1573 (ν_{ap} C-C), 1410 (δCH_3, CH_2), 1031 (νC-O-C). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO-d_6, δ, м.д.): 155.6(C12), 131.5(C11, C13), 129.1 (C15) 125.8 (C14, C16), 104.0 (C2'), 83.16-82.12 (C5'), 78.9-77.6 (C3'), 75.7-70.88 (C4'), 63.2-60.9 (C1', C6'), 50.7 (C1), 48.8 (C7), 46.0 (C4), 45.6 (C2), 34.4 (C3), 28.2 (C5), 22.3(C8), 21.0 (C9), 13.4 (C10).

Синтез конъюгата крахмала и диборнола (7)

Крахмал 0,50 г (3,1 ммоль) растворяли в 15 мл ДМСО в атмосфере азота при нагревании до 80°С. К охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляли 0,050 г мелко растертого Na_2CO_3. После перемешивания смеси в течение часа вносили 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенол (0,198 г, 0,45 ммоль). Реакцию вели в течение 24 ч при температуре 22±2°С. Затем реакционную смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре от неорганических солей, прибавляли 100 мл этанола. Осажденный полимер отделяли центрифугированием, промывали 80%-ным водным этанолом, затем ацетоном. Для окончательной очистки экстрагировали в аппарате Сокслета петролейным эфиром и сушили в вакууме. Выход препарата – 0,54 г, содержание терпенофенольного фрагмента – 18,96 % масс.

ИК спектр (KBr, $\nu_{max,}$см$^{-1}$): 3402 (νOH), 2931 (νCH_3, CH_2), 1640 (C=O, адсорб. H_2O), 1454-1367 (δCH_3, CH_2), 1047 (νC-O-C), 933 (νC-O), 760 (δCH бензольного кольца).

ЯМР ^{13}C (75МГц, DMSO-d_6, δ, м.д.): 131.5 (C11, C13), 125.8 (C14, C16)), 101.0 (C1'), 80.2 (C3'), 74.2 (C4'), 74.2-72.6 (C2',C5'), 61.4 (C6'), 50.7 (C1), 48.6 (C7), 46.1 (C4), 45.6 (C2), 34.4 (C3), 28.2 (C5), 22.4 (C8), 21.1 (C9), 13.3 (C10).

Синтез конъюгата ПЭГ и диборнола (8)

ПЭГ 0,63 г (0,43 ммоль) растворяли в 10 мл ДМСО в атмосфере азота при 20°С. К раствору прибавляли 10 мг мелко растертого Na_2CO_3. После перемешивания смеси в течение часа вносили 2,6-диизоборнил-4-бромметилфенол (0,399 г, 0,946 ммоль). Реакцию вели в течение 24 ч при температуре 22±2°С. Затем реакционную смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре от неорганических солей, прибавляли 100 мл смеси изопропанол - петролейный (3/1 об). Осажденный полимер отделяли центрифугированием и трижды переосаждали из хлороформа прибавлением петролейного эфира. Выход препарата – 0,54 г, содержание терпенофенольного фрагмента – 11,70 % масс.

ИК спектр (KBr, $\nu_{max,}$см$^{-1}$): 3381 (νOH), 2883 (νCH_2), 1465-1367 (δCH_3, CH_2), 1062 (νC-O-C), 960 (νC-O), 840 (δCH бензольного кольца).

ЯМР ^{13}C(75 МГц, DMSO-d_6, δ, м.д.): 153.68 (C11, C13), 128.47 (C12), 125.34 (C14, C16), 77 – 68 (), 49.95 (C1), 48.16 (C7), 46.07 (C4), 45.44 (C2), 33.99 (C3), 27.55 (C5), 22.42 (C8), 21.42 (C9), 12.52 (C10).

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (программа Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», проект № 09-П-3-1024); Министерства образования и науки Российской Федерации гос. контракт № 16.512.11.2012.

Литература

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. Бюл. эксперим. биол. и мед. 2010. Т. 149. 660 с.
2. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. Вестник Российской АМН. 2009. 11, 12.
3. Жданкина А.А., Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Колосова Н.Г., Фурсова А.Ж., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Логвинов С.В. Бюл. сибирской медицины. 2009. 3, 27.
4. Сергеева О.Ю., Арефьев Д.В., Домнина Н.С., Комарова Е.А. ЖПХ. 78. 6, 962 (2005).
5. Арефьев Д.В., Белостоцкая И.С., Вольева В.Б., Домнина Н.С., Комиссарова Н.Л., Сергеева О.Ю., Хрусталева Р.С. Изв. АН. Сер. Хим. 2007. 4, 751.
6. Casettari L., Vllasaliu D., Mantovani G. Biomacromolecules, 2010. 11, 2854.
7. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: 1975. С. 212.

СИНТЕЗ СУЛЬФИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕОМЕНТАНТИОЛА

Судариков Д.В.[1], Изместьев Е.С.[1], Демакова М.Я.[1], Рубцова С.А.[1], Слепухин П.А.[2], Кучин А.В.[1]
[1]*Лаборатория химии окислительных процессов Института химии Коми НЦ УрО РАН.*
[2]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург).*

В настоящее время все большее развитие получает химия терпеноидов и их азот- и серосодержащих производных с целью исследования их реакционной способности и получения новых соединений с ценными физиологическими свойствами. Известно, что сульфинамиды и их производные обладают выраженным антисклеротическим эффектом, потенциальными антиневротическими, антиметастатическими свойствами [1], находят широкое применение в органическом синтезе хиральных аминов [2], используются как реагенты для введения аминогрупп при получении α- и β-аминокислот [2,3], применяются в синтезе лекарственных препаратов, например, сибутрамина [4]. Кроме того, сульфинимины являются хорошими лигандами в реакциях асимметрического синтеза [2], а N-замещенные амиды используются как катализаторы энантиоселективного восстановления хиральных оснований Шиффа [5].

Гетероциклические сульфиды и сульфоксиды, в том числе соединения, включающие имидазольную группу, широко используются в клинической терапии функциональных заболеваний, имеют противовирусную, противобактериальную, противоязвенную, противовоспалительную, а также противораковую активность. Некоторые препараты данного ряда используются при лечении заболеваний, связанных с нарушением свертываемости крови и сосудистой проницаемостью, артритов. Кроме того, имидазолсодержащие сульфиды применяются как гербициды и фунгициды [6].

Кроме того, оптически активные сульфинильные производные представляют интерес как ценные интермедиаты в органическом синтезе для получения хиральных сульфиниламидов и сульфинилхлоридов [2,7,8]. В связи с этим разработка эффективных методов получения сульфинильных производных на основе неоментантиола является актуальной задачей.

В данной работе синтезирован ряд сульфинильных производных на основе неоментантиола: сульфинамид, сульфинальдимины и N-замещенные сульфинамиды, имидазолсодержащие неоментансульфиды и сульфоксиды.

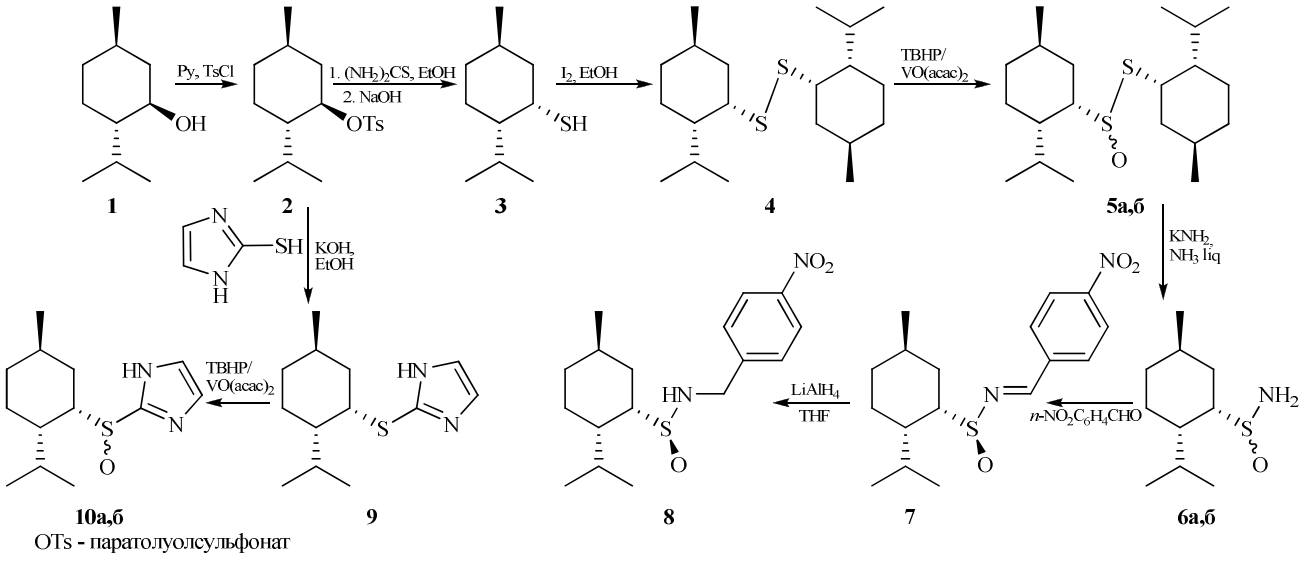


Схема 1

Неоментантиол (**3**) с выходом 60 % по тозилату **2** был синтезирован по реакции *пара*-толуолсульфоната L-ментола (**2**) и тиомочевины с последующим щелочным гидролизом образующейся изотиоурониевой соли. Путем окислительной димеризации тиола **3** иодом получен динеоментандисульфид (**4**), который окисляли системой *трет*-бутилгидропероксид (TBHP) – ацетилацетонат ванадила ($VO(acac)_2$) в диастереомерные тиосульфинаты (**5а,б**) с выходом 67% от **4** и *de* 45%. (схема 1).

Тиол **3**, дисульфид **4** и тиосульфинаты **5а** и **5б** ранее были описаны нами в работе [9]. Дисульфид **4** окисляли *m*-CPBA с образованием диастереомерных тиосульфинатов **5а** и **5б** (*de* 28 %). Предполагалось, что в ходе реакции образуется стерически менее затрудненный тиосульфинат, в котором атом кислорода сульфинильной группы направлен в противоположную сторону от изопропильной [9].

В данной работе диастереомерную смесь **5а** и **5б** с *de* 45% подвергали амидированию. Эллманом и сотрудниками [2,7,8] для амидирования *трет*-бутилсодержащих тиосульфинатов был использован литий в жидком аммиаке, однако в случае динеоментантиосульфинатов эта система оказалась неэффективной. Но при взаимодействии **5а** и **5б** с калием в жидком аммиаке удалось получить неоментансульфинамиды **6а**, **6б** в виде диастереомерной смеси с *de* 74 % (схема 1). При амидировании в течение 2 часов количественно вступает в реакцию только преобладающий в смеси **5а**. Преобладающий сульфинамид **6а** удалось выделить в индивидуальном виде кристаллизацией из метанола и охарактеризовать, второй диастереомер **6б** выделить в чистом виде не удалось. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **6а** наблюдаются все характерные сигналы неоментанового фрагмента и уширенный синглет NH_2-группы в области 4.12 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C присутствует характерный сигнал 65.45 м.д. первого атома углерода неоментанового фрагмента, находящегося непосредственно у сульфинильной группы. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения сульфинильной и амино- групп в областях 1034 и 3233 см$^{-1}$ соответственно.

В качестве карбонильного соединения для конденсации с диастереомерными **6а** и **6б** использовали *пара*-нитробензойный альдегид. Конденсацию проводили в присутствии водоотнимающего агента $CuSO_4$ и кислотных катализаторов. Индивидуальный **6а** для конденсации с альдегидом в чистом виде не использовали в связи с малым выходом. Реакция альдегида с диастереомерно обогащенной смесью **6а** и **6б** приводит к сульфинилальдиминам (схема 1) с выходом 80%. В индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле удалось выделить и охарактеризовать только один из стереоизомерных сульфиниминов **7**.

В спектрах ЯМР ^{1}H сульфиниминов отсутствует сигнал NH_2-группы исходного сульфинамида и появляются характерные сигналы метиновой группы C$^{1`}$H при двойной связи в области 8.76 м.д. и сигналы протонов ароматического кольца. В спектрах ЯМР $^{13}$C наблюдаются сигналы атомов углерода метиновой группы C$^{1`}$H в области 159.6 м.д. На ИК спектрах присутствуют характерные для C=N связи полосы поглощения в области 1618 см$^{-1}$ и полосы поглощения сульфинильной группы.

Для сульфинимина **7** вырастили кристалл, для которого получили данные РСА. Установлено, что атом серы сульфинильной группы имеет S-конфигурацию, при которой атом кислорода направлен в одну сторону с изопропильной группой (рис. 1). В работе [2] описано, что сульфинимины с объемными заместителями имеют E-конфигурацию –N=CH–C группы, что подтверждают данные РСА для соединения **7**. *Z*-изомеры не образовывались.

Согласно данным РСА, соединение **7** кристаллизуется в хиральной пространственной группе симметрии моноклинной сингонии. Общий вид молекулы и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведена на рис. 1.

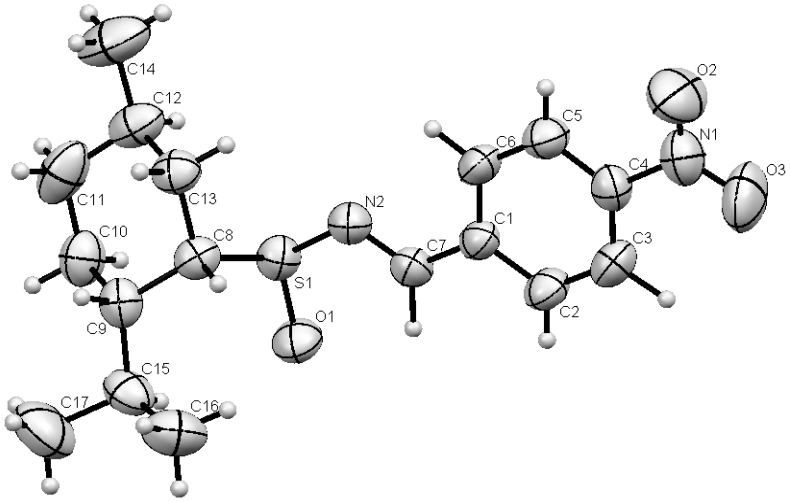


Рис. 1. Общий вид молекулы *(S, 1S, 2S, 5R, E)*-2-изопропил-5-метил-*N*-(4-нитробензилиден)циклогексансульфинамида по данным РСА.

Структура характеризуется близкими к стандартным длинами связей и валентными углами (табл.1). Окружение атома серы – тригонально-пирамидальное, причем атомы S(1) и O(1) лежат практически в плоскости нитрофенильного кольца. Молекулярная упаковка – слоевая, слои ориентированы параллельно плоскости [010]. Какие-либо укороченные межмолекулярные контакты между слоями отсутствуют, внутри слоев присутствует ряд укороченных контактов, наиболее ярко выраженным из которых является контакт между кислородом сульфоксидного фрагмента и протоном в *о*-позиции к NO_2-группе фенильного кольца O(1)…H(5A) [-1+x,y,z] ≈2.32 Å, что сопоставимо с длиной межмолекулярной водородной связи.

Таблица 1

Избранные длины связей и валентные углы соединения

Связь	Å	Угол	Град.
S(1)-O(1)	1,4789(18)	O(1)-S(1)-N(2)	110,07(12)
S(1)-N(2)	1,695(2)	O(1)-S(1)-C(8)	108,81(12)
S(1)-C(8)	1,841(2)	N(2)-S(1)-C(8)	93,27(12)
N(2)-C(7)	1,269(3)	C(7)-N(2)-S(1)	116,5(2)
N(1)-O(2)	1,202(3)	C(9)-C(8)-S(1)	112,36(17)
N(1)-O(3)	1,216(3)	C(13)-C(8)-S(1)	108,48(18)
N(1)-C(4)	1,476(4)	N(2)-C(7)-C(1)	120,6(3)

В работе [2] показано, что амидирование тиосульфинатов протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения с полным обращением конфигурации при атоме серы. Следовательно, преобладающий в смеси (*S*)-сульфинамид **6a** образуется из преобладающего (*R*)-тиосульфината **5a**, у которого атом кислорода направлен в противоположную сторону от изопропильной группы, как и предполагалось в работе [9].

Соединение **7** восстановили $LiAlH_4$ до соответсвующего N-замещенного сульфинамида **8** с выходом 94 %. Соединение **8** охарактеризовано данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^{1}H исчезают сигналы метиновых протонов сульфинимин-

нов и появляются перекрывающиеся мультиплеты 1a`, 1b` и NH-протонов в области 4.35 – 5.7 м.д. В ^{13}C ЯМР спектрах появляется дополнительный сигнал метиленовой группы в области 46.24 м.д. На ИК спектре появляется характерная полоса поглощения NH группы в области 3177 см$^{-1}$.

(*1R,2S,5R*)-2-изопропил-5-метилциклогексил *пара*-толуолсульфонат (**2**), полученный из *L*-ментола (**1**) и *пара*-толуолсульфохлорида по методике [10] с выходом 98%, при взаимодействии с 2-меркаптоимидазолом был превращен в соответствующий сульфид 2-[((*1S,2S,5R*)-2-изопропил-5-метилциклогексил)сульфанил]-*1H*-имидазол (**9**).

Реакция идет по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения с полным обращением конфигурации при первом атоме углерода, что доказано методами ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ и РСА. В двумерных спектрах ^{1}H–^{1}H NOESY соединения **9** присутствуют корреляции, характерные для взаимодействия метила изопропильной группы и протона при первом атоме углерода и отсутствует NOE-взаимодействие, характерное для протонов при первом и восьмом атомах углерода. Это характерно для неоментановой структуры, в которой сульфанильная группа расположена в аксиальном положении. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показано отсутствие примесей диастереомерного ментилсодержащего сульфида с экваториальным расположением сульфанильной группы.

Таблица 2

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

	Соединение		
	9	**10 а**	**10 б**
формула	$C_{13}H_{22}N_2S$	$C_{13}H_{22}N_2OS$	$C_{13}H_{22}N_2OS$
M, г/моль	238.39	254.39	254.39
Сингония	орторомбическая	орторомбическая	орторомбическая
Пространств. группа	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a/Å,	9.9805(5)	9.6837(7)	10.2973(7)
b/Å,	14.2791(12)	11.6447(8)	10.3696(6)
c/Å	19.5503(16)	12.8361(14)	12.9438(10)
α/град,	90	90	90
β/град,	90	90	90
γ/град	90	90	90
V/Å^3	2786.2(4)	1447.4(2)	1382.12(16)
Z	8	4	4
$d_{выч}$/г·см$^{-3}$	1.137	1.167	1.223
μ/мм$^{-1}$	0.211	0.212	0.222
Область сканирования θ/^{o}	От 2.70 до 26.39	От 2.63 до 28.29	От 2.79 до 30.51
Отражений собрано	10180	8652	9777
Независимых отражений (R_{int})	3169 (0.0529)	3491 (0.0225)	4005 (0.0668)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	1579	2221	2677
Комплектность (для θ/ ^{o})	98.3 % (26.39)	99.7 % (28.29)	97.0 % (26.00)
Число уточняемых параметров	297	174	161
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0397	0.0323	0.0409
wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0536	0.0670	0.0952
R_1 (по всем отражениям)	0.1083	0.0575	0.0642
wR_2 (по всем отражениям)	0.0596	0.0699	0.0989
S по F^2	1.000	1.005	1.007
Параметр Флэка	-	-0.04(6)	-0.10(7)
$\Delta\rho_{min/max}$, ē*Å^{-3}	0.181/-0.146	0.185/-0.163	0.195/-0.287

Структура соединения **9** установлена методом РСА (табл. 2, рис. 2). Сульфид **9** кристаллизуются в хиральной пространственной группе симметрии орторомбической сингонии, кристаллы образованы двумя кристаллографически независимыми молекулами с близкими стереометрическими параметрами. В кристалле молекулы упакованы в виде цепей, образованных посредством системы межмолекулярных водородных связей (ММВС) типа N-H···N между гетероциклическими фрагментами (табл. 3). Направление данных цепей совпадает с осью *a* элементарной ячейки. В результате близость расстояний N···N в ММВС (табл. 2) соединения **9** определяет и близость длины оси *a* элементарной ячейки данных соединений (табл. 3). Общий вид сульфида **9**, а также фрагмент молекулярной упаковки приведены на рис. 2 и 3.

Таблица 3

Водородные связи D-H..A соединений по данным РСА

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
9					
N3-H3	0.74(3)	2.150(3)	176(3)	2.891(3)	N3A [x+1, y, z]
N1A-H1	1.09(4)	1.807(4)	164(3)	2.871(3)	N1
10 а					
N2-H2	0.831(15)	2.080(15)	167(1)	2.895(3)	N1 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
10 б					
N2-H2	0.79(2)	2.206(2)	173(2)	2.988(3)	N1 [x+1/2, -y+3/2, -z]

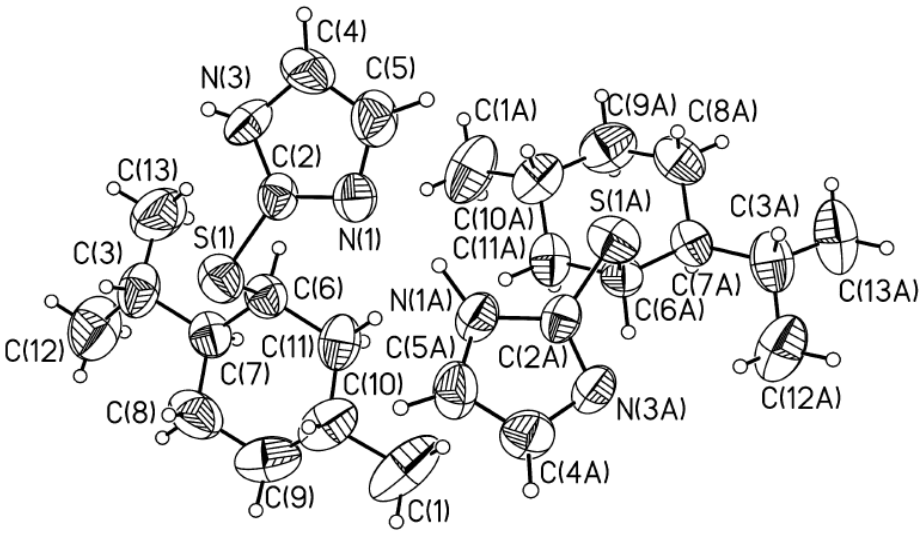


Рис. 2. Сульфид **9** по данным РСА.

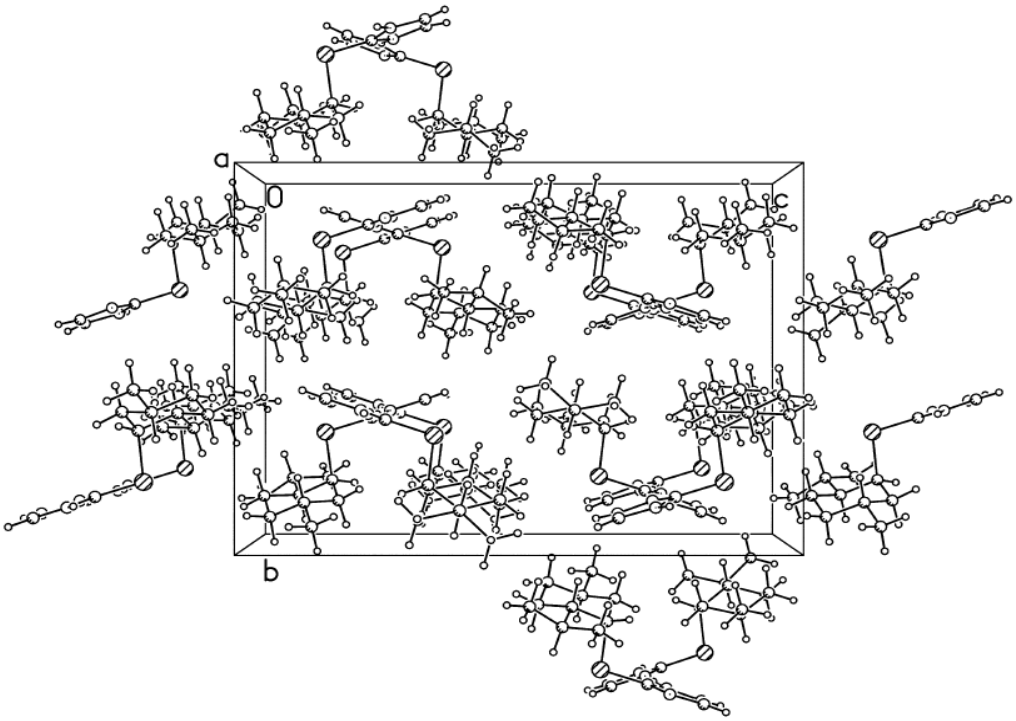


Рис. 3. Молекулярная упаковка сульфида **9** по данным РСА.

Полученный сульфид **9** был окислен системой: *трет*-бутилгидропероксид (ТВНР) – ацетилацетонат ванадила ($VO(acac)_2$). В ходе реакций образовывались диастереомерные сульфоксиды 2-[(*R*)-((*1S,2S,5R)*-2-изопропил-5-метилциклогексил)сульфинил]-*1H*-имидазол (**10а**), 2-[(*S*)-((*1S,2S,5R)*-2-изопропил-5-метилциклогексил)сульфинил]-*1H*-имидазол (**10б**), с выходом 83% и *de* 50%. Наблюдается преобладание **10б** диастереомера, в котором атом кислорода сульфинильной группы направлен в сторону изопропильной группы.

Диастереомерные сульфоксиды удалось выделить методом колоночной хроматографии на силикагеле и охарактеризовать. В ИК-спектрах полученных соединений наблюдались полосы поглощения в области 1010-1050 $см^{-1}$, характерные для сульфоксидной группы. В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C полученных соединений наблюдались сигналы как неоментильной компоненты, так и гетероциклического фрагмента.

Структуры и абсолютные конфигурации соединений **10а**, **10б** установлены методом РСА (рис. 4, 5).

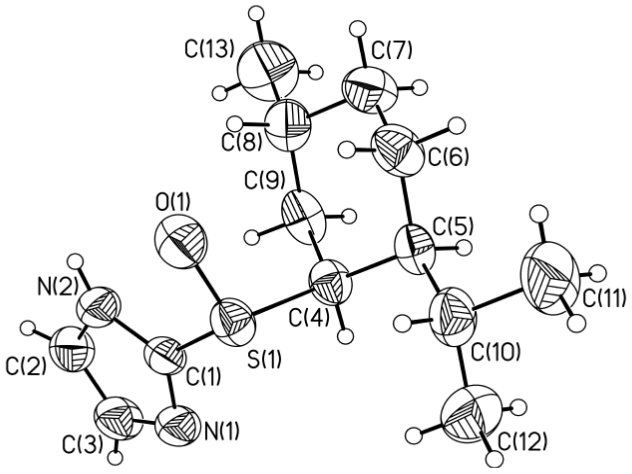


Рис. 4. Сульфоксид **10 а** по данным РСА.

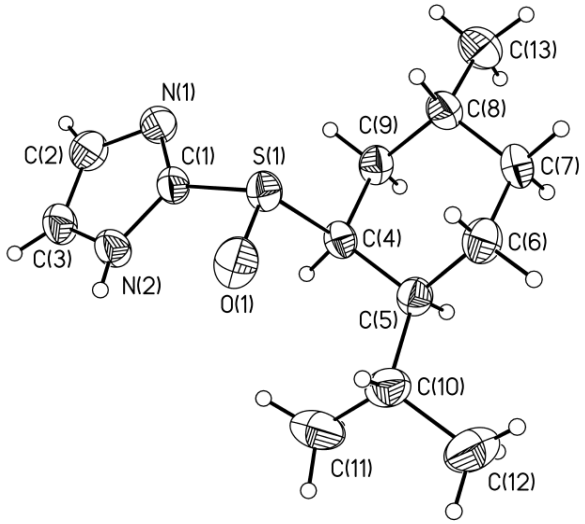


Рис. 5. Сульфоксид **10 б** по данным РСА.

По данным РСА, изомерные сульфоксиды **10а** и **10б** кристаллизуются в хиральной пространственной группе симметрии орторомбической сингонии. Кристаллическая упаковка, аналогично сульфиду **9**, образована цепями молекул, связанных посредством межмолекулярных водородных связей (ММВС) типа N-H···N и вытянутых вдоль оси *a* (табл. 3). Атомы кислорода сульфинильных групп обоих изомерных сульфоксидов лежат в плоскости азота и сориентированы в направлении связи N-H (для сульфоксида **10а** торсионный угол N2C2S1O1 = 12.7°, **10б** торсионный угол N2C2S1O1 = –17.1°).

Таким образом, синтезированы сульфинильные производные ментанового ряда. Ранее такие соединения на основе природных терпеноидов были не известны. На основании данных РСА установлены абсолютные конфигурация сульфинилсодержащих соединений, описанных в данной статье, а также динеоментантиосульфинатов, описанных в статье [9].

Литература

1. Fu X., Mueller D.M., Heinecke J.W. Biochemistry, 2002. 41, 1293.
2. Robak M.T., Herbage M.A., Ellman J.A. Chem. Rev., 2010. 110, 3600.
3. Ellman J.A., Owens T.D., Tang T.P. Acc. Chem. Res., 2002. 35, 984.
4. Han Zh., Krishnamurthy K., Pflum D., Grover P., Wald S.A., Senanayake Ch.H. Org. Lett. 2002. 4, 4025.
5. Pei D., Wang Zh., Wei S., Zhang Yu, Sun J. Org. Lett. 2006. *8*, 5913.
6. Ahmed M.S.K., Youssef R.A. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2006. 181:5, P. 1123-1199.
7. Ellman J.A. Pure Appl. Chem. 2003. 75, 39.
8. Cogan D.A., Liu G., Ellman J.A. Tetrahedron. 1999. *55*, 8883.
9. Izmest'ev E.S., Sudarikov D.V., Rubtsova S.A., Kutchin A.V. Chem. Nat. Comp. 2011. *1*, 46.
10. Snow A.W., Foos E.E. Synthesis, 2003. 4, 509-512.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

Логинова И.В[1]., Чукичева И.Ю.[2]
[1] *Лаборатория химии окислительных процессов*
[2] *Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений*

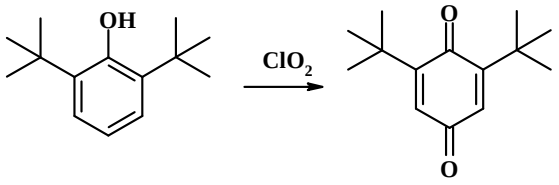
Известно, что продуктами окисления фенолов являются хиноны [1–9]. Многие производные хинонов составляют важную группу природных веществ – красителей, пигментов, антибиотиков, витаминов и т.д. Пластохиноны и убихиноны играют важную роль в фотосинтезе и переносе электронов, что связано со способностью хинонов поглощать видимый свет [10]. Первоначально хиноны применялись в производстве красителей. Однако в последнее время область применения хинонов активно расширяется: хиноны используют как реагенты для синтеза, модификаторы и стабилизаторы полимеров, антиоксиданты органических материалов, катализаторы химических реакций. Разработка методов получения хинонов из стерически затрудненных фенолов представляет практический интерес.

В представленной работе исследовали окисление пространственно-затрудненных фенолов с алифатическими и терпеновыми заместителями диоксидом хлора.

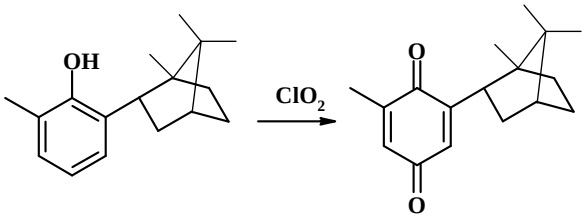
Растворитель подбирали из ряда: ацетон, этилацетат, гексан, дихлорметан, хлороформ, этанол, ацетонитрил, пиридин, диметилформамид. Оказалось, что в пиридине и диметилформамиде реакции проходят более селективно. В остальных случаях получали трудноразделимую смесь продуктов осмоления.

Было замечено, что реакция в пиридине протекает селективно при низких температурах, а на селективность реакции в диметилформамиде изменение температуры практически не влияет, поэтому окисление фенолов проводили в пиридине при охлаждении (способ *а*) или в диметилформамиде при 20°С (способ *б*).

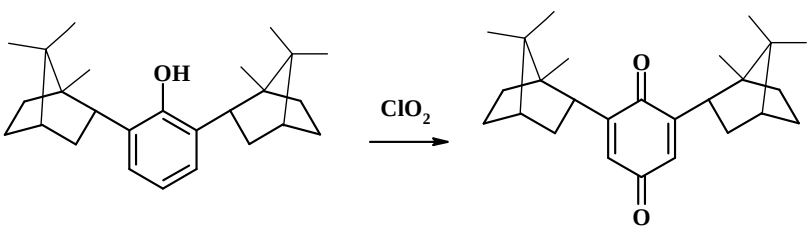
Окислением 2,6-дизамещенных фенолов (1, 3, 5) диоксидом хлора получены 1,4-хиноны (2, 4, 6) с выходом 51–74%.



1 **2 (51%)**



3 **4 (56-74%)**

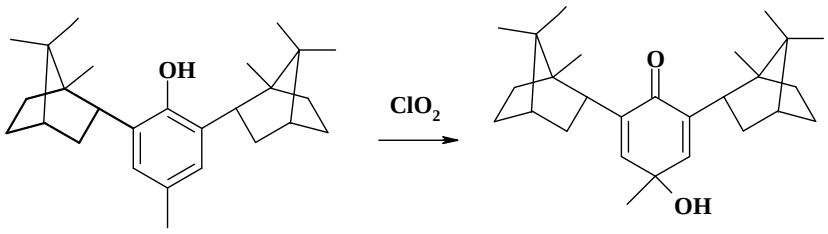


5 **6 (55-60%)**

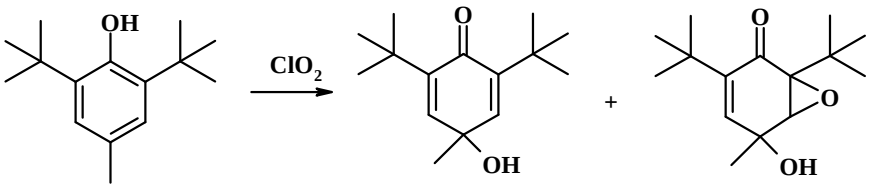
Строение полученных соединений подтверждены методами ИК и ЯМР спектроскопии. В продуктах реакции сохраняются структуры заместителей.

В ИК спектрах наблюдается полоса поглощения в области 1655–1690 $см^{-1}$, характерная связи C=O в хиноновых соединениях. В спектрах ЯМР ^{1}H соединений 4 и 6 наблюдаются сигналы протонов изоборнильных групп и сигналы двух протонов хинонового фрагмента в виде синглета. В спектрах ЯМР ^{13}C сохраняются сигналы углеродных атомов изоборнильных групп, присутствуют сигналы углеродных атомов хинонового цикла и сигналы углеродных атомов двух карбонильных групп.

Реакция окисления фенолов (7, 9) протекает с образованием 2,6-диалкил-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-онов (8, 10).



7 **8 (62-78%)**

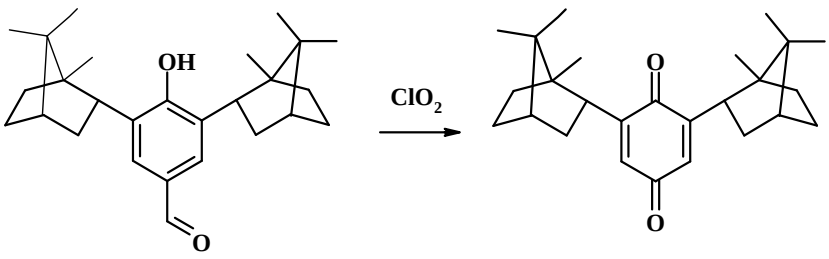


9 **10 (60-63%)** **11 (1-2%)**

В ИК спектре впервые синтезированного 2,6-диизоборнил-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-она **8** наблюдаются полосы поглощения 3423 $см^{-1}$ и 1666 $см^{-1}$, характерные для групп OH и C=O соответственно. В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C видны сигналы, соответствующие терпеновому фрагменту изоборнильного строения. Кроме того, присутствуют сигналы протонов гексадиенового цикла (6,64 м.д.) и атомов углерода карбонильной группы (185,82 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода гидроксильной группы наблюдается при 62,23 м.д.

Данные спектров ИК и ЯМР ^{1}H соединений 10 и 11 аналогичны описанным в работах [10, 11].

Оксибензальдегиды обладают свойствами альдегидов и фенолов. Бензальдегиды окисляются до бензойной кислоты. Мы ожидали получить фенольную кислоту. Оказалось, что при окислении формильного производного 2,6-диизоборнилфенола **12** диоксидом хлора образуется хинон вместо ожидаемого карбоксильного производного. Реакционная способность альдегидной группы в оксибензальдегидах ниже, чем у бензальдегида [12], видимо, образование хинона проходит при окислительном декарбоксилировании и окислении фенольной группы.



12 **6 (36-80%)**

Выводы:

1. Впервые получены хиноны с изоборнильными заместителями по реакции окисления соответствующих фенолов диоксидом хлора.
2. Окисление пространственно-затрудненных фенолов, не имеющих метильную группу в *пара*-положении относительно гидроксильной группы, приводит к образованию 1,4-хинонов.
3. Впервые получен хинол с изоборнильными заместителями по реакции окисления соответствующего фенола диоксидом хлора.
4. Окисление диоксидом хлора пространственно-затрудненных фенолов, имеющих метильную группу в *пара*-положении относительно гидроксильной группы, приводит к образованию 4-алкил-*п*-хинолов.
5. Окисление 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегида проходит при окислительном декарбоксилировании с образованием 2,6-диизоборнилбензохинона.

Литература

1. Barton D.H.R., Brewster A.G., Ley S.V., Rosenfeld M.N. J.C.S. Chem. Comm.1976. 985.
2. Luo H.B., Xie Y.Y. Chinese Chem. Lett. 2003. 6. 555.
3. Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И., Мукменева Н.А., Ахмадллина А.Г. Вестн. КТУ. 2009. 2. 64.
4. Kharasch M.S., Joshi B.S. J. Org. Chem. 1957. 22. 1439.
5. Nishinada A., Itahara T., Shimizu T., Matsuura T. J. Am. Chem. Soc. 1978. 15. 1820.
6. Nam K.C., Kim J.M. Bull. Korean Chem. Soc. 1994. 15. 268.
7. Ганиев И.М., Ганиева Е.С., Кабальнова Н.Н. Изв. АН. Сер. хим. 2004. 10. 2184 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2004. 53. 2281].
8. Ben Amor H., De Laat J., Dore M. Water Res. 1984. 12. 1545.
9. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376.
10. Kanji Omura. Synthesis. 2010. 2. 208.
11. Nishinada A., Itahara T., Matsuura T. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. 48. 1683.
12. Химическая энциклопедия. Под ред. Кнутянц И.Л. Большая Российская энциклопедия. М.: 1992. 3. 639.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ

Кривошапкин П.В[1]., Кривошапкина Е.Ф.[2]
[1]*Лаборатория ультрадисперсных систем*
[2]*Лаборатория физико-химических методов исследования*

Мембраны, сорбенты и катализаторы являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения, без которой невозможно прорывное развитие базовых и высокотехнологичных секторов экономики, а также эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии. Материалом для получения таких продуктов могут быть металлы, керамика и полимерные материалы. В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны на основе целлюлозы и ее эфиров, полиамидов, полисульфонов, полиолефинов и большинства других известных полимеров [1]. Основным недостатком полимерных систем является узкий температурный интервал их использования.

В отличие от полимерных керамические мембраны имеют не менее двух слоев, т.е., асимметричное или композиционное строение (рис. 1).

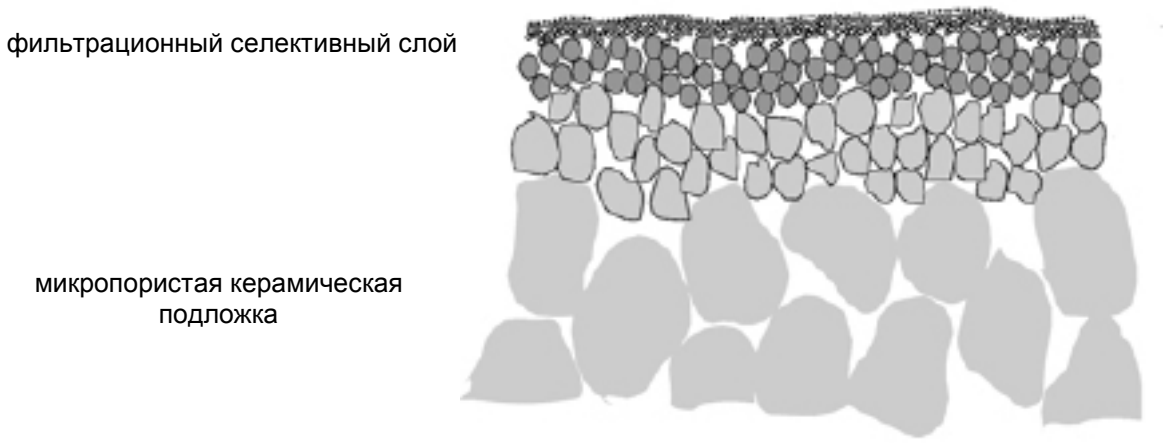


Рис. 1. Схема керамической асимметричной мембраны.

Фильтрационный селективный слой закрепляют на пористом проницаемом керамическом носителе, размер пор может варьироваться от 1 до 100 мкм. Недостатком керамических мембран, прежде всего, является трудность получения узкого распределения пор по размерам и вероятность изменения данного распределения при высоких температурах в процессе эксплуатации. Определенную трудность представляет получение фильтрационного слоя с бездефектной, однородно пористой структурой.

Процесс нанесения и получения золь-гель методом селективных микро- ультра- и нанофильтрационных слоев керамических мембран сложен и многостадиен [2]. Он зависит от ряда факторов, к которым относят размер и концентрацию частиц в золе, pH среды, вязкость композиции, связанную с ними агрегативную устойчивость золя, а также температурный режим сушки и прокаливания после нанесения золя на подложки.

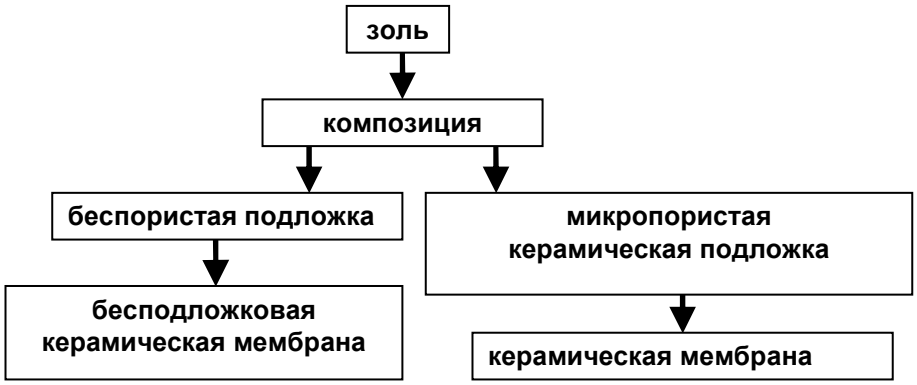


Рис. 2. Схема получения керамических мембран с использованием золь-гель процессов.

В качестве исходных материалов для получения керамических подложек использованы маложелезистые бокситы Верхне-Щугорского месторождения, каолиниты Пузлинского месторождения Республики Коми, тальк Миасского талькитового месторождения. В работе также были использованы α-оксид алюминия, диоксид кремния и карбонат кальция маркировки «ч». Химический состав боксита и каолинита устанавливали по результатам количественного элементного анализа. Результаты анализа проб каолинитов и бокситов в пересчете на высшие оксиды представлены в табл. 1. Исходя из полученных данных, установлено, что основными компонентами каолинита являются оксиды SiO_2 и Al_2O_3, содержание которых в сумме составляет 80 % от анализируемой навески; основным компонентом боксита является оксид алюминия Al_2O_3, содержание которого составляет 69 % от анализируемой навески.

Смесь компонентов предварительно перетирали в фарфоровой ступке, а затем в коллоидной мельнице КМ-1. Время обработки в коллоидной мельнице подбирали экспериментально. Оптимальным временем обработки было принято 9 часов. С помощью седиментационного анализа на сканирующем фотоседиментографе «FRITSCH analisette 20» определяли средний размер частиц после помола, который составлял 5–15 мкм.

Таблица 1

Химические составы (в пересчете на оксиды) минерального сырья

Компонент	Содержание компонентов в каолините	Содержание компонентов в боксите
	$(\omega \pm \Delta)$, %	$(\omega \pm \Delta)$, %
SiO_2	43,4±0,4	5,24±0,21
Al_2O_3	37,2±0,8	68,8±0,6
TiO_2	2,50±0,14	8,4±0,24
Fe_2O_3(общ)	0,56±0,08	1,24±0,12
FeO	0,040±0,005	н/о
CaO	0,28±0,05	н/о
MgO	0,17±0,04	2,14±0,14
Na_2O	0,16±0,03	0,070±0,008
K_2O	0,030±0,006	0,070±0,008
MnO	н/о	0,040±0,007
P_2O_5	н/о	0,070±0,008
V_2O_5	н/о	0,040±0,007
п.п.п.	14,5±0,3	13,92±0,3

Примечание: н/о – не обнаружено.

Рис. 3. Керамические подложки кордиеритового состава из: а – каолинита; б – боксита.

Формование образцов осуществляли методом полусухого прессования в круглых пресс-формах из нержавеющей стали на прессе ИП-100 при одноосном нагружении. Усилие прессования составляло 70 МПа при скорости нагружения 0,2–0,3 МПа/с. В качестве связующего компонента был использован 5% водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Материал предварительно обжигали до температуры 750°С с использованием электрической печи типа СНОЛ со скоростью подъема температуры 2°С/мин. Далее проводили обжиг на воздухе с использованием электрической печи «Linn High Term HT – 1800» с изотермической выдержкой 60 мин. при температуре 1380°С. Скорость нагревания составляла 7°С/мин, охлаждали образцы со скоростью 7°С/мин. При обжиге изделия окончательно формируется микроструктура керамического материала, оказывающая доминирующее влияние на утилитарные свойства изделия. В процессе обжига изделия происходит спекание частиц шихты и конечный продукт представляет собой прочный пористый материал.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп ULTRA55 фирмы Zeiss). Расшифровку рентгенограмм спеченной керамики проводили с использованием кристаллографической базы для минералов и их структурных аналогов МИНКРИСТ [3]. Рентгенограммы всех составов идентичны, общий вид рентгенограмм приведен на рис. 4.

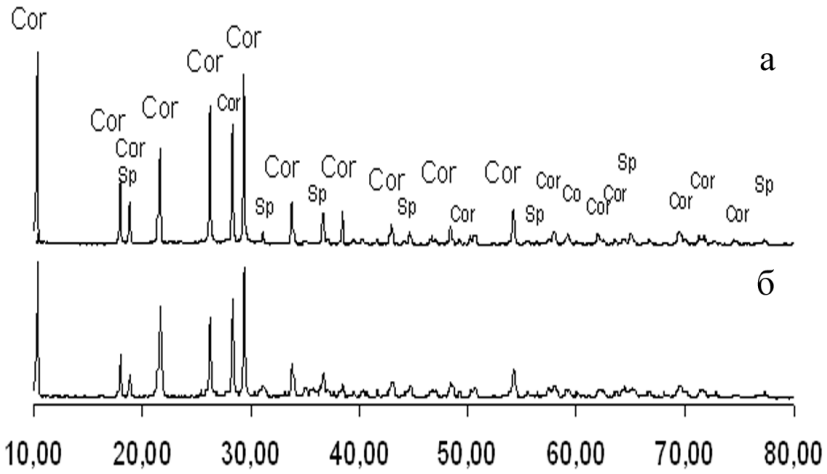


Рис. 4. Рентгенограммы кордиеритовой керамики из: а – каолинита; б – боксита (Cor – кордиерит, Sp – шпинель).

Основные идентифицируемые фазы – кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (пространственная группа P 6/mcc, гексагональная сингония), шпинель $MgAl_2O_4$ (*F d3m, кубическая). Содержание шпинели для всех образцов не превышает 7%.

Поверхность кордиеритовой керамики исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Размер пор варьируется от 10 до 50 мкм (рис. 5). Внутри пор керамика представляет собой спеченные глобулы размерами 200–300 нм (рис. 5).

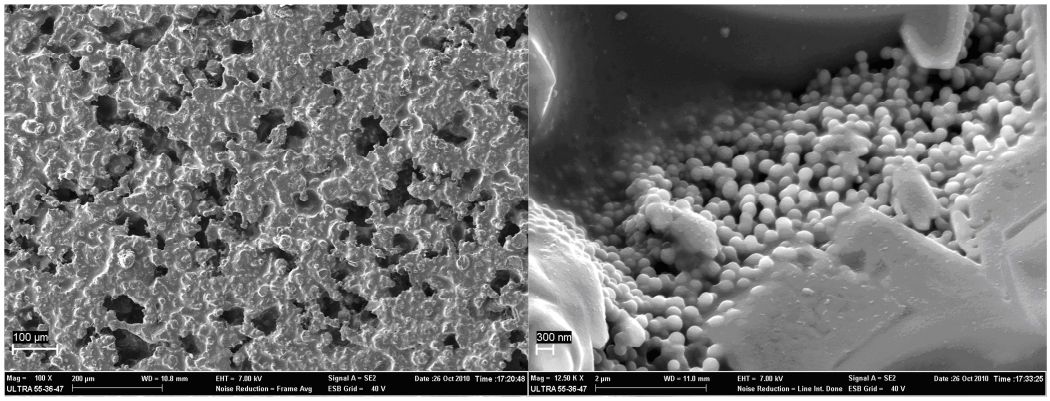


Рис. 5. Микрофотографии поверхности кордиеритовой керамики.

У образцов полученной кордиеритовой керамики были определены открытая пористость, водопоглощение и производительность по дистиллированной воде. Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение определяли путем насыщения и последующего гидростатического взвешивания в воде в соответствии с требованиями ГОСТа [4]. Все измерения и синтезы проведены при трехразовой повторяемости и в условиях воспроизводимости. В табл. 2 представлены данные по определению открытой пористости, водопоглощения и производительности по дистиллированной воде для серии образцов.

Таблица 2

Экспериментальные данные по определению кажущейся плотности, открытой пористости, водопоглощения, удельной производительности по дистиллированной воде кордиеритовой керамики

Исходный компонент	Кажущаяся плотность	Открытая пористость	Водопоглощение	Удельная производительность по дистиллированной воде
	$\overline{\rho}_{(b)}$, г/см^3	$\overline{\Pi}_a$, %	$\overline{W}$, %	G·10^{-3}, дм^3/м^2·час·атм
Каолинит	1.8	31	17	60
Боксит	1.9	30	16	41

Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев асимметричных мембран заключается в нанесении композиции, состоящей из золя определенного вещества и модифицирующих добавок, на пористую подложку фильтрующего элемента [5]. В результате получается фильтрационная керамическая мембрана, состоящая из активного (селективного) слоя и микропористой подложки. Подложка – определяет механическую прочность мембраны.

Для получения селективных слоев на основе наночастиц оксида алюминия проводили синтез золей оксида алюминия методом контролируемого гидролиза с различным содержанием дисперсной фазы. В качестве исходного реагента использовали гексагидрат хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Раствор аммиака выступал в роли гидролизующего агента.

Для предотвращения формирования трещин при сушке и обжиге селективного слоя на основе наночастиц оксида алюминия в дисперсную систему вводили поливиниловый

спирт (ПВС). Органическое связующее способствует снятию внутренних напряжений и увеличению пористости. Добавление ПВС в золи проводили при перемешивании и нагревании системы. Исследованы основные характеристики синтезированных дисперсных систем: pH, пикнометрическая плотность, кинематическая и динамическая вязкости. Размеры частиц дисперсной фазы варьировались от 10 до 15 нм.

Процесс получения керамических мембран включает в себя нанесение на микропористую проницаемую бокситовую подложку высококонцентрированного золя оксида алюминия с пластифицирующими добавками и дальнейшую термообработку по заданному режиму. В результате обжига происходит спекание частиц селективного слоя с поверхностью микропористой керамики, что приводит к получению керамических мембран асимметричного типа. Это подтверждается данными микроскопического исследования (рис. 6). Селективный слой равномерно распределен на поверхности и плотно спечен с керамической подложкой.

Для полученных мембран определена удельная производительность по дистиллированной воде, которая составила 150 $дм^3/м^2 \cdot час \cdot атм$.

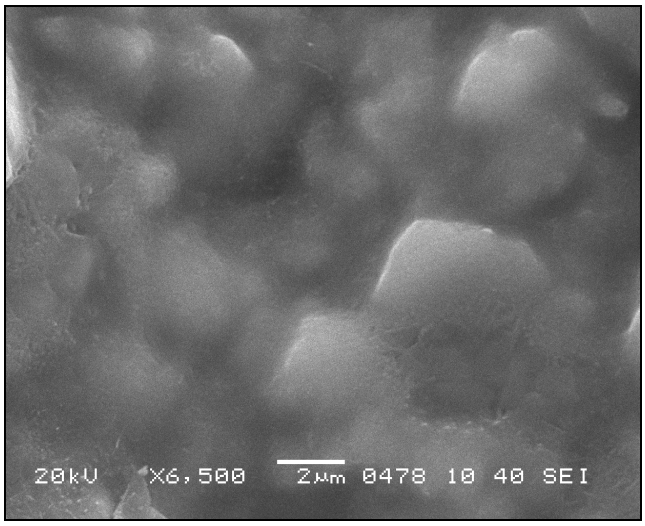


Рис. 6. Микрофотография селективного слоя оксида алюминия на керамической подложке.

Заключение

Основными критериями при получении керамических микропористых подложек являются их технические характеристики (пористость, прочность, проницаемость, химическая стойкость) и экономические параметры. Использование минеральных ресурсов для получения керамики кордиеритового состава позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на ее основе. Показана возможность использования каолинитов и бокситов месторождений Республики Коми для получения кордиеритовой пористой керамики. При использовании обоих минералов выход кордиерита в результате синтеза достигает достаточно высоких значений (не менее 90%). Введение добавок карбоната кальция в количестве от 0,5 до 1,5% не оказывает существенных влияний на свойства керамики. Добавление карбоната кальция в количестве 5 % приводит к образованию крупных пор, что снижает и прочность материала и ограничивает его использование в качестве основы (подложки) для получения микро- и ультрафильтрационных разделительных мембран. При использовании бокситов без добавки диоксида кремния в шихту выход кордиерита слишком мал, поэтому введение в шихту диоксида кремния целесообразно (содержание в бокситах диоксида кремния менее 10 %). Данная добавка позволяет добиться соотношения основных оксидов близкого к стехиометрии. Свойства полученной керамики по значениям открытой пористости и производительности позволяют рекомендовать ее к использованию в качестве подложек для получения микро-, ультра- и нанофильтрационных разделительных мембран с селективными слоями из волокон и частиц оксидов металлов, в частности, оксида алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Программа У.М.Н.И.К.).

Литература

1. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский образовательный журнал. 1999. №9. С. 27–32.
2. Медведкова Н.Г., Назаров В.В. Золь-гель процесс получения селективных слоев керамических ультрафильтрационных мембран на основе диоксида титана // Стекло и керамика. 1996. №4. С. 20–22.
3. МИНКРИСТ // [Электронный ресурс]. http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php
4. ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Издательство стандартов, 2002.
5. Каграманов Г.Г., Холкин П.В., Лукашев Е.А. Моделирование золь – гель процессов получения селективных слоев керамических мембран // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 5. С. 2–13.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Дудкин Б.Н., Лоухина И.В.
Лаборатория ультрадисперсных систем

Кристаллическая структура слоистых силикатов формируется на основе гексагональных сеток из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров. Природные силикаты со слоистой структурой встречаются в осадочных, глинистых породах и классифицированы на группы: каолинитов, пирофиллитов, смектитов, вермикулитов и слюд. Тальк, входящий в группу пирофиллитов, представляет собой магниевый силикат, имеющий трехслойный пакет, образованный комбинацией двух тетраэдрических кремнекислородных сеток и расположенной между ними сетки из магнийкислородных октаэдров (рис. 1). Тальк относится к группе триоктаэдрических силикатов [1, 2].

Силикаты данной группы широко используются в промышленности в процессах катализа, адсорбции, ионного обмена и в полупроводниковых технологиях. Большой спрос на силикаты с различными характеристиками вызвал интенсивные исследования по разработке промышленных автоклавных методов их синтеза.

С начала 90-х годов прошлого века интенсивно развиваются механохимический [3, 4] и золь-гель способы синтеза силикатов с требуемыми параметрами [5, 6].

Синтез слоистых силикатов при автоклавном способе протекает в жидкой фазе следующим образом. Диоксид кремния растворяется в щелочной жидкой фазе, и затем образующиеся структурные фрагменты диоксида кремния встраиваются в слоистую структуру частиц гидроксида магния [7].

Авторы работы [4] считают, что аналогичная схема реализуется и в случае механохимического синтеза. В процессе обработки смеси диоксида кремния и гидроксида магния происходит значительное разрушение их структуры, что приводит к появлению в системе свободной воды. Структурные фрагменты частиц диоксида кремния, находящиеся в контакте с фрагментами частиц гидроксида магния, растворяются в микро областях щелочных растворов, образующихся вокруг частиц гидроксида, формируя слоистую структуру силиката.

Целью данной работы является синтез слоистого магниевого силиката методом мягкой механохимической обработки (ММО) и термообработки с оборотом жидкой фазы (ТОЖФ) и оценка роли жидкой фазы при формировании структуры слоистого силиката данными методами.

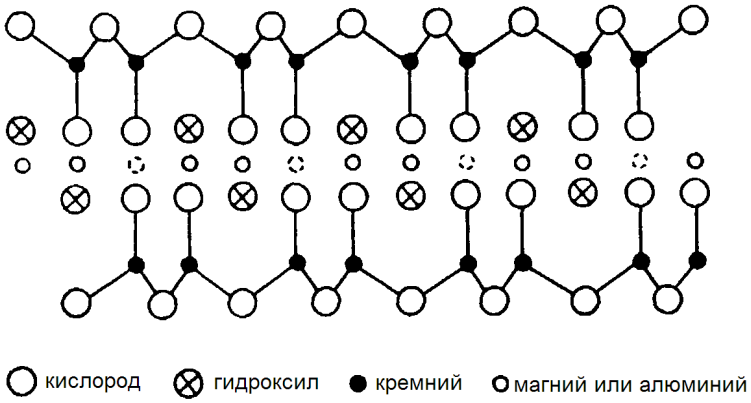


Рис.1. Структура талька.

Материал и методы

Синтез силиката методом ТОЖФ и ММО исходных компонентов проводили в расчете на брутто формулу талька – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Гидроксид магния для синтезов получали по стандартной методике [8]. В качестве источников диоксида кремния использовали дисперсию водной кремниевой кислоты ($SiO_2 \cdot nH_2O$) и золи диоксида кремния. Золь (I) получали методом ионного обмена [9] разбавленного раствора метасиликата натрия, для получения золя (II) проводили гидролиз разбавленного раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) при 25–50°С.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали рассчитанные объемы золей или дисперсию кремневой кислоты в воде, после чего реактор нагревали до температуры 60ºС и в течение 30 мин. небольшими порциями вводили свежеприготовленный ультрадисперсный гидроксид магния. Синтез протекал при температуре 70°С в условиях постоянного перемешивания в течение 42 ч.

В случае ММО исходные компоненты для синтеза: гидроксид магния и водную кремниевую кислоту ($SiO_2 \cdot nH_2O$) или ксерогель диоксида кремния, полученный гидролизом ТЭОС, загружали в коллоидную мельницу марки КМ-1 и проводили синтез течение 12–42 часов, постепенно увеличивая интенсивность обработки до предельно допустимого режима.

Фазовый состав синтезированных образцов изучали по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии, прибор XRD-6000 (фирма Shimadzu), излучение ($Cu_{K\alpha}$).

Результаты и обсуждение

Рентгенограмма продукта, полученного 12 - часовой ММО гидроксида магния и водной кремневой кислоты, в которой содержание структурной воды составляет 15 масс.%, представляет собой наложение наиболее интенсивных рефлексов кристаллического гидроксида магния (в области углов 18.6, 38.1, 50.9 и 58.7° 2θ) на рентгенограмму водной кремневой кислоты, которая проявляется как обширное «гало» в области углов 2θ от 15 до 35° (рис. 2а).

В процессе хранения образца от 2 до 18 месяцев проводилась дискретная дополнительная ММО, общее время обработки составило 42 часа. По мере дискретной обработки интенсивности рефлексов гидроксида магния снижаются, что указывает на непрерывное протекание реакции синтеза с небольшой скоростью (рис. 2б).

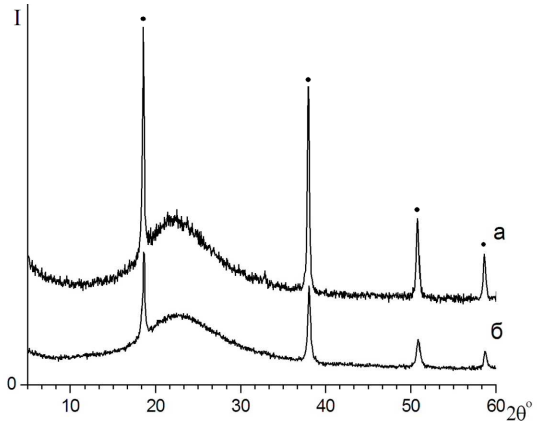


Рис. 2. Рентгенограммы продукта синтезированного ММО гидроксида магния и водной кремниевой кислоты (ω (H_2O) = 15 масс. %):
а – после первичной обработки;
б – после повторной обработки через 2 месяца.
Примечание: знаком • отмечена фаза $Mg(OH)_2$.

Проведение ММО непрерывно в течение 42 часов смеси гидроксида магния и ксерогеля диоксида кремния, полученного гидролизом ТЭОС и содержащего до 30 масс. % воды, приводит к получению продукта с хорошо сформированной слоистой структурой (рис. 3).

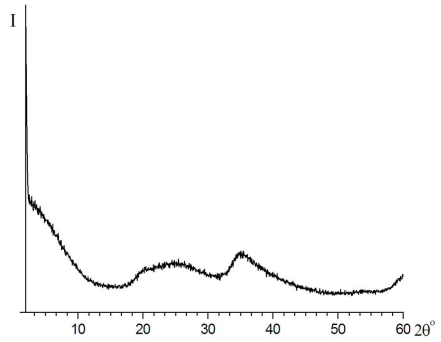


Рис. 3. Рентгенограмма продукта, синтезированного ММО из гидроксида магния и ксерогеля диоксида кремния (ω (H_2O) = 30 масс.%).

Рентгенограмма продукта, полученного ТОЖФ дисперсии водная кремневая кислота - гидроксид магния, имеет большое сходство с рентгенограммой продукта механической обработки аналогичных компонентов (рис. 4а).

Хранение образца во влажном состоянии в течение двух месяцев приводит к заметному снижению интенсивности рефлексов гидроксида магния (рис. 4б). Результаты рентгенофазового анализа (РФА) образца через шесть месяцев указывают на отсутствие фазы гидроксида магния и формирование слоистой структуры силиката (рис. 4в).

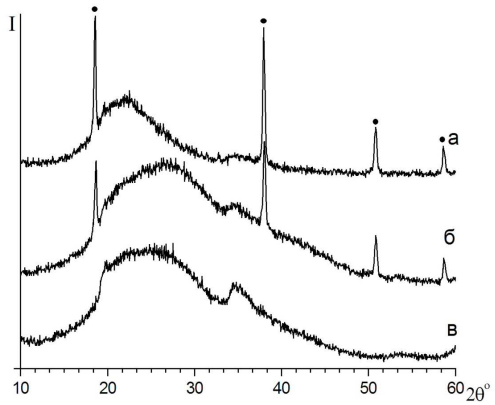


Рис. 4. Рентгенограммы продукта:
а – синтезированного методом ТОЖФ дисперсии состава гидроксид магния и водная кремневая кислота;
б – после хранения в течение 2 месяцев;
в – после хранения в течение 6 месяцев.
Примечание: знаком • отмечена фаза $Mg(OH)_2$.

Фракция частиц с размерами 1–5 мкм, выделенная из данного образца методом седиментации, дает результат типичный для структур слоистых силикатов, который обусловлен диффузным рассеянием рентгеновских лучей вследствие больших межслоевых промежутков и малого размера частиц (рис. 5).

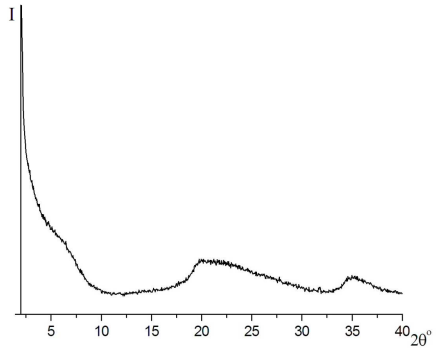


Рис. 5. Рентгенограмма фракции частиц с размерами 1–5 мкм, выделенной из продукта ТОЖФ дисперсии «водная кремневая кислота – гидроксид магния».

Результаты РФА продукта синтеза, проведенного с использованием золя (I), представляют собой набор широких асимметричных линий, на которых отсутствуют дифракционные линии гидроксида магния. В области углов 2–6° 2θ наблюдается разрешенный максимум, положение которого отвечает базовой плоскости отражения (d_{001}), соответствующей величине межслоевого промежутка ~ 1,7 нм (рис. 6а).

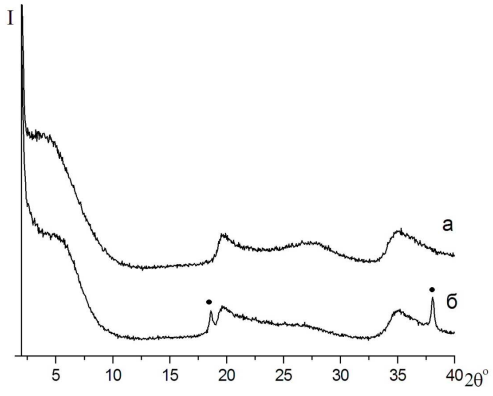


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов полученных:
а – ТОЖФ дисперсии «гидроксид магния - золь (I)»;
б – ТОЖФ дисперсии «гидроксид магния - золь (II)».
Примечание: знаком • отмечена фаза $Mg(OH)_2$.

Продукт синтеза, полученный с использованием золя (II) (метод ТОЖФ), отличается тем, что на широких асимметричных гало структуры силиката присутствуют дифракционные линии малой интенсивности, что указывает на несовершенство сформированной структуры, а в области малых углов появляется перегиб кривой, отвечающий усредненной величине межслоевого промежутка ~ 1,5 нм (рис. 6б).

Обобщение полученных нами результатов позволяет сказать, что длительность формирования структуры силиката во всех случаях указывает на диффузионный механизм этого процесса.

Таким образом, во всех синтезах участвуют не только частицы исходных реагентов, вода также является общим компонентом, который присутствует во всех реакционных системах. В синтезах, проводимых методом ТОЖФ, вода является реакционной средой, в синтезах, проводимых ММО компонентов, вода появляется в результате разрушения аморфных или кристаллических структур основных компонентов.

Мы полагаем, что вода играет значительную роль в формировании структуры синтезируемого продукта. Важность присутствия воды в реакционном пространстве при формировании слоистой структуры силиката подтверждают результаты, полученные нами как в процессе проведения ТОЖФ дисперсий гидроксида магния и диоксида кремния, отличающихся составом дисперсионной среды, так и при ММО компонентов.

Термообработка дисперсии гидроксида магния с золем (I), полученным ионным обменом, в условиях избытка воды приводит к полному формированию слоистой структуры силиката. Важным фактором, способствующим формированию слоистой структуры силиката, следует считать рыхлую структуру частиц золя диоксида кремния, сформированную из сеток кремнекислородных тетраэдров. Гидратированные ионы магния, присутствующие в жидкой фазе, вероятно, с наименьшими стерическими затруднениями встраиваются в сетки тетраэдров диоксида кремния с помощью воды, играющей роль транспортирующего агента.

Синтез, проведенный с использованием золя (II), полученного гидролизом ТЭОС, протекает не в полной мере, несмотря на идентичность физических условий проведения синтеза, вероятно, вследствие различия составов дисперсионных сред золей. Можно считать, что полученный результат обусловлен составом дисперсионной среды золя (II), которая представляет собой слабый водноспиртовый раствор. Растворимость гидроксида магния и подвижность ионов магния в такой среде уменьшается [10], что влияет на эффективность воды как агента, транспортирующего ионы магния в структуру частиц диоксида кремния.

В пользу выдвинутой гипотезы свидетельствуют результаты дополнительной механической обработки первичного продукта, во время которой происходит механическое разрушение микроструктуры частиц компонентов и в системе появляется несвязанная вода, что заметно стимулирует дальнейшее формирование структуры слоистого силиката.

Синтез в условиях термообработки водной дисперсии гидроксида магния и водной кремневой кислоты при избытке воды и температуре 70°С хотя и создает условия для реализации выше приведенной схемы, но полного формирования структуры силиката не происходит, что обусловлено большими размерами аморфных частиц водной кремневой кислоты, характеризующихся высокой плотностью микроструктуры этих частиц, не обладающих свойством набухания.

Заключение

Синтез слоистого метасиликата магния в рассмотренных системах протекает с участием воды, играющей роль агента, транспортирующего ионы магния в структуру частиц диоксида кремния.

Фактором, положительно влияющим на формирование структуры слоистого силиката, следует считать плотность (рыхлость) микроструктуры частиц диоксида кремния, которая лимитирует проникновение гидратированных ионов магния в кремнекислородные тетраэдрические сетки частиц диоксида кремния.

Работа выполнена в рамках Программы совместных исследований, проводимых Институтами УрО и СО РАН.

Литература

1. Брэгг У., Кларинбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
2. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
3. Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Гусев А.А., Винокурова О.Б. Возможности обменных механохимических реакций в синтезе силикатов магния // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 591–596.

4. Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D. Formation of layered magnesium silicate during the aging of magnesium hydroxide – silica mixtures // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 3. P. 754–756.
5. Carrado K.A., Thiyagarajan P., Winans R.E., Botto R.E. Hydrothermal crystallization of porphyrin – containing layer silicates. // Inorganic Chemitry. 1991. V. 30. № 4. P. 794–799.
6. Carrado K. A. Preparation of hectorite clays utilizing organic and organometallic complexes during hydrothermal crystallization // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 7. P. 1654–1658.
7. Голубева О.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез магниево-силикатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокомпозитов // ЖПХ. 2005. Т. 78. №1. С. 28–35.
8. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. Т. 3. 1055 с.
9. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968. 279 с.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. С-Пб: Химия, 1994. 432 с.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ МЕДИ В СЛОЖНЫХ НИОБАТАХ И ТИТАНАТАХ ВИСМУТА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Пийр И.В.[1], Секушин Н.А.[1], Белый В.А.[2]
[1] *Лаборатория керамического материаловедения*
[2] *Лаборатория физико-химических методов исследования*

Введение

Сложные ниобаты висмута интересны для исследований благодаря набору ценных для практического использования электрических и магнитных свойств, а также, как модельные объекты для теоретического изучения в химии и физике твердого тела. Ниобат висмута – со структурой типа пирохлора с общей формульной единицей $A_2B_2O_6O`$в бинарной системе не кристаллизуется. В случае добавления соизмеримых молярных количеств оксидов других металлов образуются соединения с общей брутто-формулой $Bi_2MNb_2O_{9-\delta}$, которые кристаллизуются по типу пирохлора, либо имеют структуру слоистого перовскита в зависимости от размеров атомов металла M [1–4]. В том случае, когда атомы M имеют большой ионный радиус (например, барий, стронций, ртуть) кристаллизация сложного оксида проходит с образованием слоистого перовскита, когда M – атомы 3d-металлов, а также магния или цинка, кристаллизация идет с образованием структуры типа пирохлора. Особенностью структуры пирохлора является независимое сосуществование двух решеток: $A_2O`$ и $BO_6$. A-позиции крупных катионов, например, висмута, окружены позициями кислорода O` и обе подрешетки (катионная и анионная) могут быть дефектными [2]. Катионы, располагающиеся в B-позициях, окружены кислородом O (второй анионной подрешетки) с октаэдрической координацией и эти катионная (B) и анионная (O) позиции полностью заселены атомами металлов и кислорода. Атомы внедренных металлов -M- в структуре типа пирохлора могут распределяться по двум катионным позициям [2,3]. Тогда брутто-формулу $Bi_2MNb_2O_{9-\delta}$, можно преобразовать в вид формульной единицы пирохлора $A_2B_2O_6O`$ с неопределенным распределением атомов M – $(Bi_2M_{1-x})_{2/(2+x)}(M_xNb_2)_{2/(2+x)}O_{9-\delta}$, что позволяет рассматривать подобные соединения как твердые растворы замещения. Почти аналогичная ситуация реализуется в случае титанатов висмута. Стехиометрический титанат висмута со структурой типа пирохлора был получен в 1998 г. и оказался устойчивым в узком интервале температур вблизи 650°C [5]. Ранее было сообщено о синтезе из оксидов висмут-дефицитного титаната висмута со структурой типа пирохлора – $Bi_{2-x}Ti_2O_7$, но содержащего небольшие количества слоистой фазы $Bi_4Ti_3O_{12}$. Кристаллизация титаната висмута с мольным соотношением атомов висмута и титана 1:1 при добавлении переходных металлов происходит с образованием однофазного сложного титаната висмута со структурой типа пирохлора. Возможная ионная проводимость многокомпонентных ниобатов и титанатов висмута

со структурой пирохлора очевидно должна определяться дефектностью анионной или катионной подрешеток, что зависит от распределения металла (М) по катионным подрешеткам.

Цель настоящего исследования – установление и обоснование возможности изучения распределения катионов меди по разным кристаллографическим позициям структур методом термогравиметрии; установление количественного распределения катионов по системам эквивалентных позиций в структуре типа пирохлора; выявление возможных фазовых превращений в соединениях и твердых растворах.

Экспериментальная часть

Все образцы синтезированы керамическим методом из стехиометрических смесей исходных оксидов висмута, ниобия (титана), магния и меди квалификации «осч». Термообработка препаратов осуществлялась в три стадии: предварительное прокаливание при 650°С в течение 6 ч с последующим обжигом при температурах (1000 ± 10)°С в течение 20 ч, а затем при (1100 ± 10)°С в течение 6 ч. Между обжигами осуществлялся рентгенофазовый анализ образцов с целью установления фазового состава. После высокотемпературного прокаливания были получены однофазные (в пределах погрешности метода) материалы. Содержание висмута, ниобия (титана), магния, меди, в полученных после высокотемпературной обработки образцах, проводили методом атомно–эмиссионной спектроскопии. Состав всех твердых растворов по катионам после синтеза соответствует заданной стехиометрии. Данные по рентгеновской дифракции порошков были получены с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 на Cu Kα излучении в области 2θ: 10–80°.

Для образцов (в виде порошка) выполнено измерение пикнометрической плотности по стандартной методике с использованием в качестве рабочей жидкости толуола и при термостатировании. Экспериментальные значения плотности ($\rho_{пикн}$) сравнивались со значениями плотности, рассчитанными для определенной модели катионного распределения в конкретном твердом растворе ($\rho_{расч.}$).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиометрия (ТГ) образцов твердых растворов проводились на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (ФРГ). Результаты термогравиметрического анализа приведены на рис. 1 и 2.

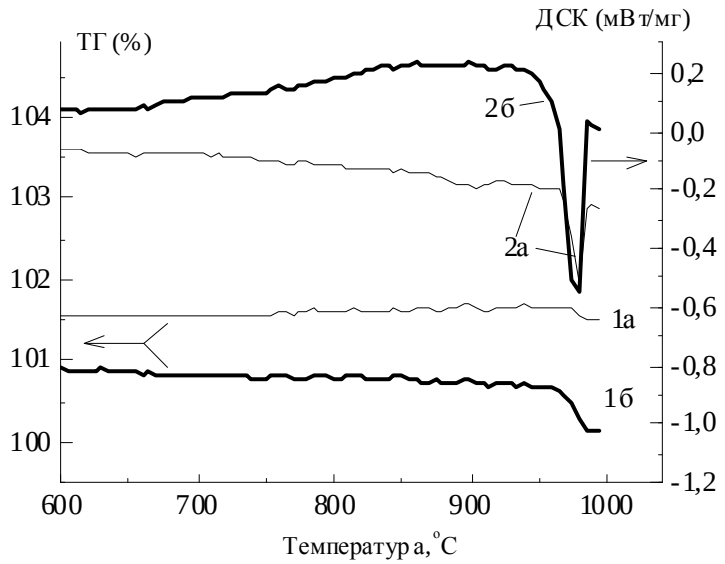


Рис. 1. Термическая гравиметрия (1) и дифференциальная сканирующая калориметрия (2) твердых растворов $Bi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$ (**а**) и $Bi_2Mg_{0,25}Cu_{0,75}Nb_2O_9$ (**б**).

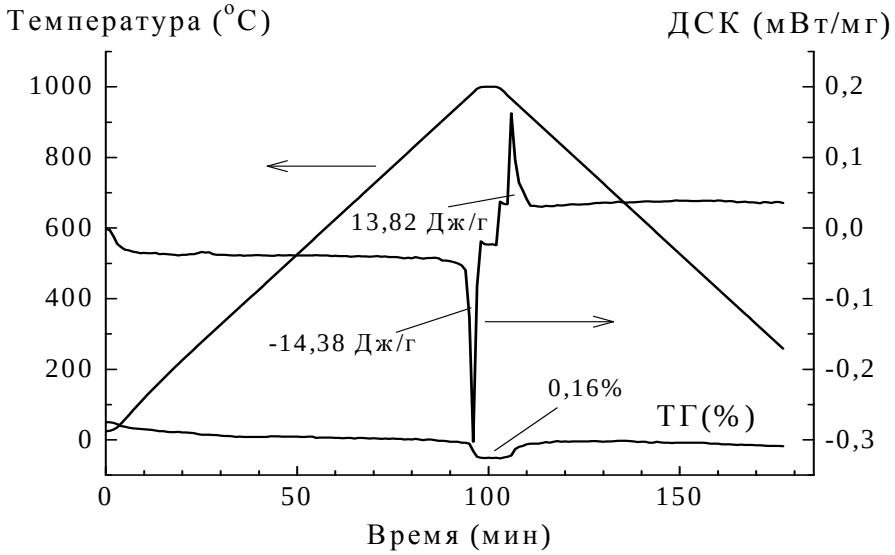


Рис. 2. Термическая гравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия твердых растворов $Bi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$, выполненная в режиме «нагревание – охлаждение».

Результаты и обсуждение

Задача настоящего исследования –экспериментальное определение распределения меди по катионным подрешеткам в твердых растворах ниобата висмута со структурой типа пирохлора. В табл. 1 приведены характеристики ионов, входящих в состав исследуемых образцов.

Распределение меди и (или) магния по двум катионным позициям структуры пирохлора в исследуемых твердых растворах может осуществляться несколькими способами. Оба катиона занимают В-позиции (подрешетка ниобия) и тогда А-подрешетка (висмута) на треть вакантна. Дефектность А-подрешетки будет меньше, если некоторая доля магния и (или) меди займет А - позиции. Эта модель обуславливает существенно заниженную плотность соединений по сравнению с плотностью идеальной структуры пирохлора. Другой вариант распределения предполагает полную заселенность обеих катионных позиций с равновероятным или отличным от него распределением меди и магния по позициям А и В.

Для медьсодержащих соединений может быть использована известная реакция разложения оксида меди (П) на кислород и оксид меди (1):

$$2CuO \xrightarrow{1053^{o}C} Cu_2O + 1/2\,O_2$$

Стандартная энтальпия процесса $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ равна: ΔH°=75,5 кДж/моль. Разложение оксида меди (11) до закиси меди начинается при 1026°С и практически полностью завершается 1100°С [7–9]. Процесс восстановления меди (II) до меди (I) сопровождается уменьшением массы образца из-за потери кислорода. Очевидно, что температура восстановления зависит от прочности кристаллической решетки, длины и энергии связи «медь-кислород» и, в случае структуры пирохлора, от подвижности атомов кислорода. Величины длины связи «металл - кислород» для разных исследуемых структур приведены в табл. 2. Если предположить, что в медь содержащих ниобатах (титанатах) висмута со структурой типа пирохлора $A_2B_2O_7$ процесс восстановления меди происходит при температуре около 1000°С, то такая реакция наиболее вероятна для меди, распределенной в $A_2O`$(висмутовой) подрешетке, поскольку анионы кислорода O` способны легко покидать эту подрешетку. Аналогичный процесс в более прочной BO_6 (ниобиевой) подрешетке будет происходить при более высоких температурах, и, по-видимому, сопровождаться разрушением кристаллической структуры (плавлением). Длины связи Bi-O`и Nb-O соответственно равны 2,280Å и 2,027Å [4] и медь на позициях висмута менее прочно связана с кислородом.

Таблица 1

Ионные радиусы и электроотрицательность ионов

Ион	Молекулярная масса	Ионный радиус (Å)[5]	Электроотрицательность (Олред-Рохов)
Bi^{3+}	209	1,03	1,7
Nb^{5+}	93	0,64	1,2
Ti^{+4}	48	0,61	1,2
Mg^{2+}	24	0,72	1,2
Cu^{2+}	64	0,73	1,8
Cu^{1+}	64	0,96(кч 4)	1,6
O^{2-}	16	1,46	3,5

Таблица 2

Некоторые структурные характеристики исследуемых соединений

Образец	Длина связи B-O (Å)	Длина связи BI-O (Å)	Энергия связи [7] B-O кДж/моль
$Bi_2Nb_2CuO_9$ [4]	2,027	2,283; 2,614	
$Bi_2Ti_2O_7$ [6]	1,968	2,188; 2, 99; 2,4672	
CuO MgO	1,955		249 267 (42)

На кривых ДСК при температуре Т (табл.3, столбец 3,) наблюдается эндотермический пик. По площади пика была рассчитана энтальпия процесса ΔH (табл. 3, столбец 6). При этой же температуре на кривой ТГ зарегистрировано уменьшение массы образца Δm. В табл. 3 в столбце 5 приведено относительное изменение массы в % (m – начальная масса образца). Погрешность определения массы составляет $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г .

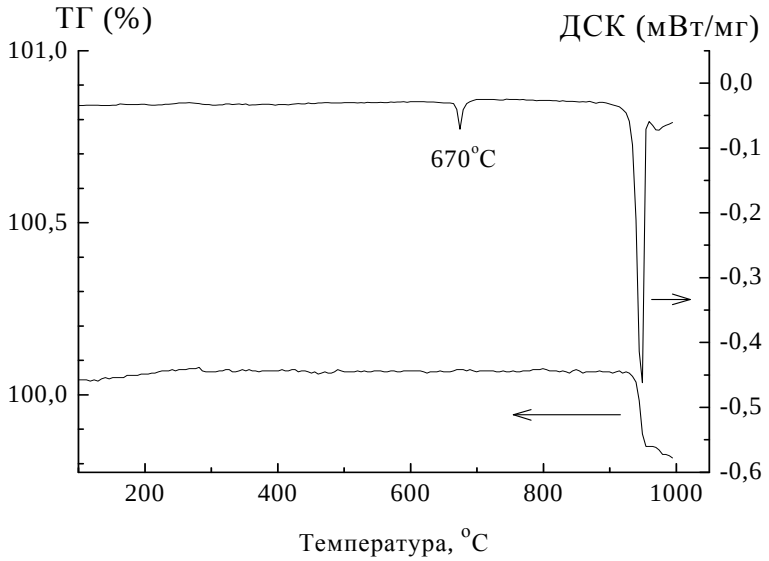


Рис. 3. Термическая гравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия твердых растворов $Bi_4CuTi_2O_{11}$.

На рис. 2 приведены результаты термического анализа образца $Bi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$ в режиме «нагревание – охлаждение». Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что процесс восстановления меди является обратимым:

$$2Cu^{+2} + O^{-2} \xleftrightarrow{980°C} 2Cu^{+} + O$$

При измерении ДСК в аргоне экзотермический пик не наблюдается, что можно объяснить малым парциальным давлением кислорода. Из данных ТГ и ДСК была рассчитана доля катионов меди ω, способных переходить в одновалентное состояние. Результаты расчетов приведены в столбцах 7 и 8 табл. 3. Получены достаточно близкие значения; исходя из расчетов по убыли массы и термоэффекту (расчеты, выполненные на основании убыли массы, очевидно, более точны). По убыли массы образца рассчитано количество меди, способной к восстановлению (исходя из вышеизложенного – распределенной в висмутовых А-позициях) и определено количество атомов меди, распределенных по В-позициям (не подвергшихся восстановлению в условиях эксперимента).

Таблица 3

Результаты синхронного термического анализа

Образцы	М, г/моль	Т, ℃	m, мг	-Δm %	ΔH Дж/г	ω % (Cu^{+1}) по Δm	ω% (Cu^{+1}) поΔH
$Bi_2Cu_{0,75}Mg_{0,25}Nb_2O_9$	802	980	60,03	0,50	47,48	66	67
$Bi_2Cu_{0,25}Mg_{0,75}Nb_2O_9$	782	971	10,01 63,0	0,14 0,16	13,15 14,38	55 61	52 59
$Bi_2CuNb_2O_9$	812	970	10,65	0,138	3,25	13	3
$Bi_2CuTi_{2,5}O_9$	756	954	60,05	0,18	15,3	50	60
$Bi_2Cu_{0,1}Ti_{2,5}O_9$	763	-	60,05	-	-	-	-
$Bi_2Cu_{0,63}Ti_{2,07}O_{7,6}$	679	912	30,23	0,2	2,63	17	3
$Bi_4CuTi_2O_9$	1171	972	60,07	0,22	28,9	34	14
$Bi_4Cu_{0,2}Ti_{2,8}O_9$	1173	-	60,05	-		-	-
CuO	79,55	950 в 1015 Ar	11,80 10,07	9,22 10,6	445 415	53 46	47 44

Основываясь на свойствах структуры пирохлора – полной заселенности В-позиций и определив количество меди в обеих катионных подрешетках, можно рассчитать дефектность (или ее отсутствие) в подрешетке висмута для $Bi_2CuNb_2O_9$ и медьсодержащих титанатов висмута или распределение катионов магния по позициям в твердых растворах, содержащих одновременно медь и магний. Полученные кристаллохимические формулы представлены в табл. 4. Дополнительным подтверждением предположения о восстановлении меди находящейся в А- позициях явился тот экспериментальный факт, что в медьсодержащих слоистых титанатах висмута (рис. 3), в которых медь, замещая титан, распределяется в октаэдрические позиции, эффекта восстановления меди на кривых ДСК и ТГ не наблюдается. Эндоэффект в области 660–690°С обусловлен фазовым превращением «сегнетоэлектрик - параэлектрик» как в случае титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($T_{ф.п.}$ = 675°С) [10]. Эндоэффект и существенная потеря массы при 1030°С для образца слоистого титаната висмута с большим содержанием меди $Bi_4Cu_{0.2}Ti_{2.8}O_{12-\delta}$ связаны с ослаблением связи «медь-кислород» в октаэдрических позициях титана вблизи температуры плавления (1050°С) для данного соединения.

Таблица 4

Распределение дефектов, меди и магния по позициям структуры пирохлора.
Теоретическая $\rho_т$ и пикнометрическая $\rho_п$ плотности соединений.

Образцы	Формулы соединений с учетом дефектов и распределения катионов по позициям	$\rho_т$ (г/см^3).	$\rho_п$ (г/см^3)
1	2	3	4
$Bi_2Mg_{0,25}Cu_{0,75}Nb_2O_9$	* $(Bi_2Cu_{0,5})(Cu_{0,25}Mg_{0,25}Nb_2)O_9$ **$(Bi_{1,6}Cu_{0,4})(Cu_{0,2}Mg_{0,2}Nb_{1,6})O_{7,2}$	6.46	6.40±0,15
$Bi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$	*$(Bi_2Cu_{0,15}Mg_{0,25})(Cu_{0,1}Mg_{0,75}Nb_2)O_9$ **$(Bi_{1,4}Cu_{0,1}Mg_{0,2}\ _{0,3})(Cu_{0,1}Mg_{0,5}Nb_{1,4})O_{6,5}$	6,30	6,18±0,10
$Bi_2CuNb_2O_9$	*$(Bi_2Cu_{0,13})(Cu_{0,87}Nb_2)O_9$ **$(Bi_{1,4}Cu_{0,09}\ _{0,51})(Cu_{0,60}Nb_{1,40})O_{6,27}$	6,62 6,40	6,4±0,11
$Bi_2CuTi_{2,5}O_9$	*$(Bi_2Cu_{0,5})(Cu_{0,5}Ti_{2,5})O_9$ **$(Bi_{1,3}Cu_{0,3}\ _{0,4})(Cu_{0,3}Ti_{1,7})O_7$	5,98	5,95±0,09
$Bi_2Cu_{0,1}Ti_{2,5}O_9$	**$(Bi_{1,9}\ _{0,1})(Cu_{0,1}Ti_{1,9})O_7$	6,2	6,26±0,1

Примечание:
– символ вакансии.
* – Формула соединения с учетом распределения примесных катионов по позициям.
** – Кристаллохимическая формула, приведенная к формульной единице пирохлора.

В табл. 4 во втором столбце приведена в первой строке брутто формула соединения, а во второй – ее преобразование к формульной единице пирохлора.Теоретическая (расчетная) плотность (столбец 4) определяется путем деления массы всех атомов, приходящихся на восемь формульных единиц пирохлора, входящих в элементарную ячейку, на объем элементарной ячейки. Соответствие экспериментальной (пикнометрической) и расчетной плотностей твердых растворов подтверждает правильность полученных термогравиметрическим методом данных по распределению атомов меди и магния по кристаллографическим позициям.

Так, образец $Bi_2CuNb_2O_9$ интересен тем, что имеет только один тип примеси, что позволяет определить дефектность, как по синхронному термическому анализу, так и по плотности. В столбце 2 табл. 4 приведена формульная единица этого соединения с указанием среднего количества вакансий (символ вакансии –), используемого при составлении кристаллографических формул. Электронейтральность соединения обеспечивается убылью кислорода в кристаллической решетке. Знание формульной единицы $Bi_2CuNb_2O_9$ позволяет определить теоретическую плотность с учетом дефектов. Полученное значение 6,40 г/см^3 соответствеут пикнометрической плотности (6,40±0,11) г/см^3.

У твердых растворов ниобатов, имеющих оба типа катионов (меди и магния), распределение Mg по катионным подрешеткам пирохлора можно определить из анализа данных, полученных методами ДСК, ТГ и пикнометрии. Это связано с тем, что при перемещении Mg из одной подрешетки в другую изменяется дефектность висмутовой подрешетки, а, следовательно, и пикнометрическая плотность образцов. После определения дефектности (по сопоставлению пикнометрической и рентгенографических плотностей, рассчитанных для разной степени заполнения висмутовой подрешетки структуры пирохлора) и определению распределения меди по катионным позициям, можно уточнить распределение по катионным позициям и атомов магния. Вместе с тем, введение двухвалентных катионов в структуру пирохлора увеличивает концентрацию вакансий во второй кислородной подрешетке – O`, которую тоже теперь можно рассчитать. Пусть количество катиона M в формульной единице пирохлора равно *z*. В этом случае можно химическую формулу ниобата висмута представить в следующем виде:

$$(Bi_{2-z/2}M_{z/2})(Nb_{2-z/2}M_{z/2})O_{8-\delta}.$$

Из условия электронейтральности соединения можно определить параметр δ. Расчеты дают следующую величину:

$$\delta = \frac{4z}{4+z}.$$

Как указывалось выше, способностью к перемещению обладают два из восьми ионов кислорода. Несложно показать, что наибольшая проводимость по кислороду возникает при одинаковой концентрации вакансий и носителей заряда, что соответствует δ=1. В этом случае z=4/3. В работе [10] были исследованы соединения с z = 1, 2 и 3. Для этих трех случаев δ = 4/5, 4/3 и 12/7.

Таким образом, можно ожидать достаточно высокую кислородную проводимость у соединений с уровнем допирования z=1 или 2, что и было подтверждено данными импеданс-спектроскопии [11].

Выводы

В сложных оксидах висмута при температуре ниже 900°C вся медь находится в виде Cu^{+2}. При 935–980°C Cu^{+2} частично и обратимо восстанавливается до Cu^{+1} с выделением кислорода и без изменения структуры. В температурном интервале 950–980°C восстанавливается медь, расположенная в «рыхлой» подрешетке висмута в соединениях и твердых растворах со структурой пирохлора. Распределение меди по катионным позициям в структуре пирохлора, определенное на основе термогравиметрического анализа коррелирует с распределением атомов, установленным в результате сопоставления рентгенографической и пикнометрической плотностей. Для медьсодержащих титанатов висмута со структурой типа слоистого перовскита зафиксирован эндотермический эффект (без потери массы) при 673°C, который соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу, наблюдаемому в $Bi_4Ti_3O_{11}$ при 675°C.

Литература

1. Cann D.P., Randall C.A. Dielectric properties of Bismuth Pyrochlores Solid State Comm. 1996. V. 100. № 7. P. 529–534.
2. Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M. Phase formation, crystal chemistry and properties in the system Bi_2O_3–Fe_2O_3–Nb_2O_5 // J. Solid. State. Chem. 2006. V. 179. P. 3900–3910.
3. Зверева И.А., Скоробогатов Г.А. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды. СПб., ВВМ. 2009. С. 17.
4. Piir I.V., Prikhodko D.A., Ignatchenko S.V., Schukariov A.V. Solid State Ionics.1997. V. 101–103, P. 1141–1146.
5. Краткий справочник физико химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. - 232 с.
6. Коршунов А.В., Ильин А.П. / Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3.
7. Korzhavyi P A., Johansson B. Thermodynamic properties of copper compounds with oxygen and hydrogen from first principles. Technical ReportTR-10-30**.** Applied Materials Physics Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2010.
8. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. - 396 с.
9. Секушин Н.А., Пийр И.В. Синтез, структура и релаксационные процессы в ионнопроводящей керамике $Bi_2Mg_{1-x}Cu_xNb_2O_9$ // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 6. С. 757–765.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОМОРФНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Истомин П.В.[1], Надуткин А.В.[1], Истомина Е.И.[2]
[1] *Лаборатория керамического материаловедения*
[2] *Лаборатория ультрадисперсных систем*

Керамические материалы на основе карбида кремня SiC имеют широкий спектр технических применений благодаря высоким прочностным, термомеханическим и термохимическим характеристикам. В последние годы возник интерес к пористой керамике из SiC, воспроизводящей ячеистую микроструктуру биологических объектов, в частности, древесины. Такие биоморфные материалы могут эффективно использоваться в качестве носителей катализаторов, фильтров для горячих газов и расплавов металлов, химических микрореакторов, а также инертных подложек для живых клеток и бактерий в биотехнологии и др. [1].

Технология получения биоморфного SiC включает несколько стадий. На первой стадии проводится пиролиз биологического объекта, например, древесины, приводящий к образованию углеродного темплета, в котором сохранено клеточное строение лигноцеллюлозного прекурсора. На следующей стадии происходит конверсия углеродного темплета в карбид. Известно несколько схем проведения этого процесса, реализующих различные механизмы фазообразования и транспорта кремнийсодержащего реагента к зоне реакции. Одним из наиболее распространенных вариантов является реакционная инфильтрация кремниевого расплава в углеродный темплет [1–5]. При этом образование SiC происходит по реакции:

$$C + Si = SiC \qquad \textbf{(1)}$$

Другой распространенный способ получения био-SiC [6–8] предполагает пропитку углеродного темплета золем SiO_2, позволяющим сформировать на поверхности темплета слой SiO_2 требуемой толщины. Затем темплет подвергается высокотемпературной термической обработке, приводящей к образованию SiC в результате карботермической реакции:

$$C + 1/3 \cdot SiO_2 = 1/3 \cdot SiC + 2/3 \cdot CO \qquad \textbf{(2)}$$

Встречаются и другие способы силицирования углеродного темплета, предполагающие использование более «экзотических» кремнийсодержащих реагентов. Так, в работе [9] описан метод, основанный на инфильтрации органосиланов в углеродный темплет с последующим пиролизом кремнийорганического прекурсора при 1000°C, в результате которого на поверхности темплета формируется слой SiC.

Существенным недостатком всех перечисленных способов является необходимость введения в темплет избытка кремнийсодержащего реагента для достижения полной конверсии углерода. Для удаления остатка силицирующего агента после завершения процесса карбидизации требуется использование дополнительных операций, например, промывание продукта смесью плавиковой и азотной кислот, что существенно усложняет технологию получения биоморфного SiC. Кроме того, образование SiC по реакциям 1 и 2 должно приводить к заметному искажению исходной микроструктуры углеродного темплета, т.к. в первом случае количество вещества в продукте по сравнению с исходным темплетом удваивается, а во втором, напротив, снижается на треть.

Ранее, при изучении карботермического восстановления лейкоксенового концентрата порошковым активированным углем, нами в числе других продуктов восстановления были обнаружены крупные агломераты размером до 100 мкм, которые по своему строению полностью повторяли морфологию пиролизованной древесины и были образованы субмикронными частицами SiC (рис. 1). В работе [10] нами показано, что образование SiC в этом случае происходит в результате силицирования пиролитического углерода газообразным SiO по реакции:

$$C + 1/2 \cdot SiO = 1/2 \cdot SiC + 1/2 \cdot CO \qquad \textbf{(3)}$$

Эта реакция может оказаться более предпочтительной для синтеза биоморфного SiC, т.к. она не имеет недостатков, присущих реакциям 1 и 2. Во-первых, использование газообразного кремнийсодержащего реагента вместо твердофазного обеспечивает его постоянное поступление в зону реакции в течение всего периода термической обработки. При этом отпадает необходимость создавать избыток силицирующего агента и, соответственно, не требуется беспокоиться об его последующем удалении из конечного продукта. Во-вторых,

образование SiC по реакции **3** в наименьшей степени искажает исходную структуру углеродного темплета, поскольку в этом случае, согласно уравнению реакции, каждый второй атом углерода в темплете заменяется атомом кремния, а общее количество вещества в материале не изменяется.

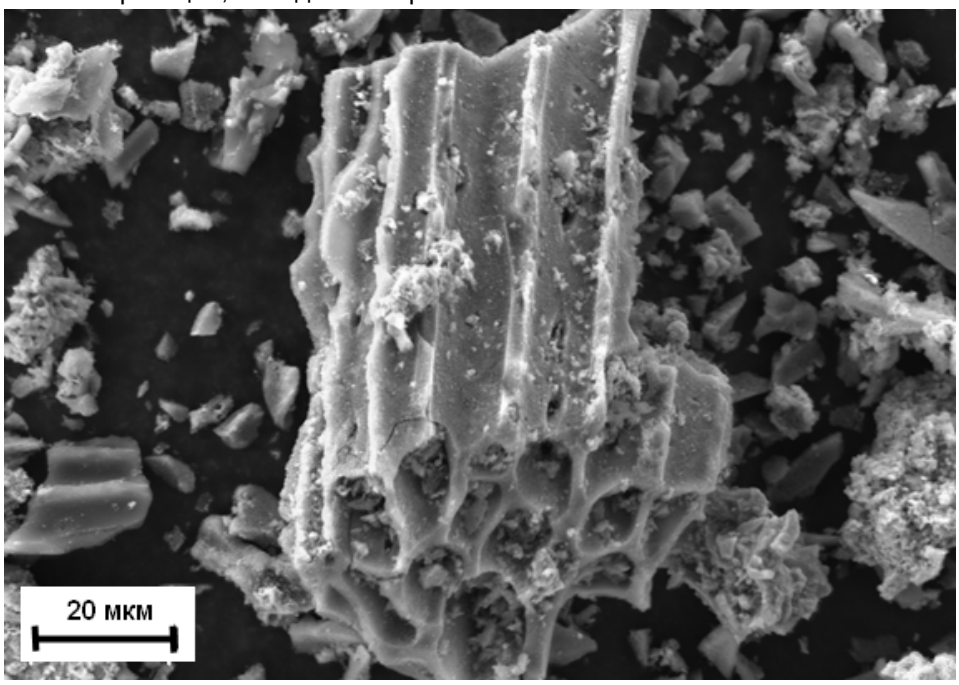


Рис. 1. Биоморфный SiC, образовавшийся на фрагменте активированного угля при вакуумном карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата.

Еще одни аргумент в пользу получения биоморфного SiC путем силицирования углерода парами SiO заключается в том, что реакция **3** является термодинамически разрешенной в широком интервале температур и давлений газовой фазы. Величины свободной энергии Гиббса для этой реакции имеют сильно отрицательные значения вплоть до 2000°C (рис. 2), а сама реакция протекает без изменения числа молекул газа. Отсутствие жестких ограничений на P-T условия проведения процесса выгодно отличает предлагаемый нами способ получения биоморфного SiC от способа, описываемого реакцией **2**, для которого взаимодействие становится термодинамически возможным (при стандартных условиях) только выше 1520°C.

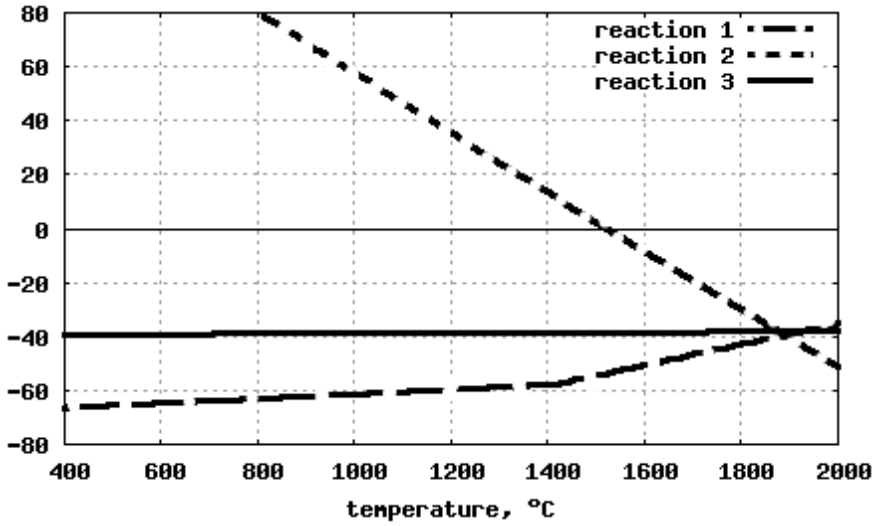


Рис. 2. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса ΔG^0 (кДж/моль) для реакций с образованием SiC.

Для создания газовой атмосферы SiO использовалась компактированная порошковая смесь Si + SiO_2, т.к. согласно многочисленным экспериментальным данным, обобщенным в работе [11], реакционная пара Si – SiO_2 является эффективным источником газообразного SiO. Температурная зависимость парциального давления паров SiO над системой Si – SiO_2 описывается уравнением:

$$\lg(P_{SiO}) = 13{,}204 - 17490/T, \quad [\text{Па}]$$
$$(900°C < T < 1600°C).$$

При 1350°C давление SiO составляет примерно 270 Па, а парциальные давления других газообразных компонентов существенно ниже (рис. 3).

Особенность использования SiO в качестве силицирующего агента состоит в том, что этот низший оксид кремния существует в газообразном состоянии только при высоких температурах. Ниже 1200°C происходит десублимация SiO. Поэтому проведение высокотемпературных экспериментов с участием SiO требует защиты печного оборудования от нежелательной конденсации паров SiO при охлаждении. Нами было разработано два подхода к решению этой проблемы. Первый подход основан на локализации процесса физической конденсации SiO внутри специально организованного охлаждаемого участка экспериментальной установки (рис. 4). При этом конденсат может быть легко собран после окончания эксперимента и запущен для повторного использования.

Во втором способе улавливания паров SiO реализован подход, основанный на химическом связывании молекул SiO в карбид кремния по реакции **3** при пропускании газового потока через засыпку-поглотитель непосредственно в зоне нагрева. В качестве засыпки-поглотителя мы использовали активированный уголь фракции 1,6–2,5 мм. Схема эксперимента с применением этого подхода представлена на рис. 5. Химическое связывание SiO позволяет увеличить производительность процесса силицирования, т.к. конструктивно это обеспечивает более высокую степень загрузки печи. Однако, поскольку химическое улавливание SiO сопровождается образованием газа CO, нагрузка на вакуумную систему при этом значительно возрастает. В целом, оба рассмотренных варианта показали высокую эффективность.

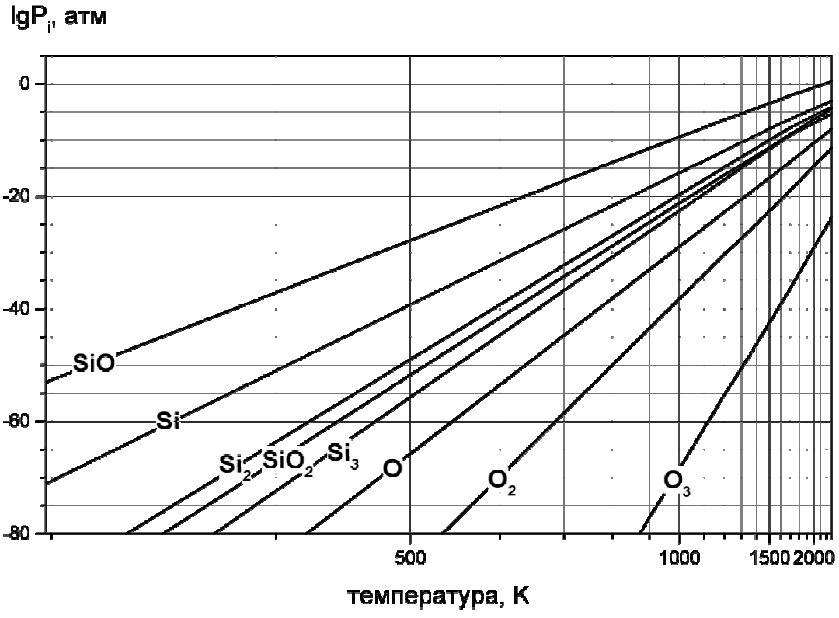


Рис. 3. Зависимость логарифма равновесных парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой SiO_2 – Si от обратной температуры.

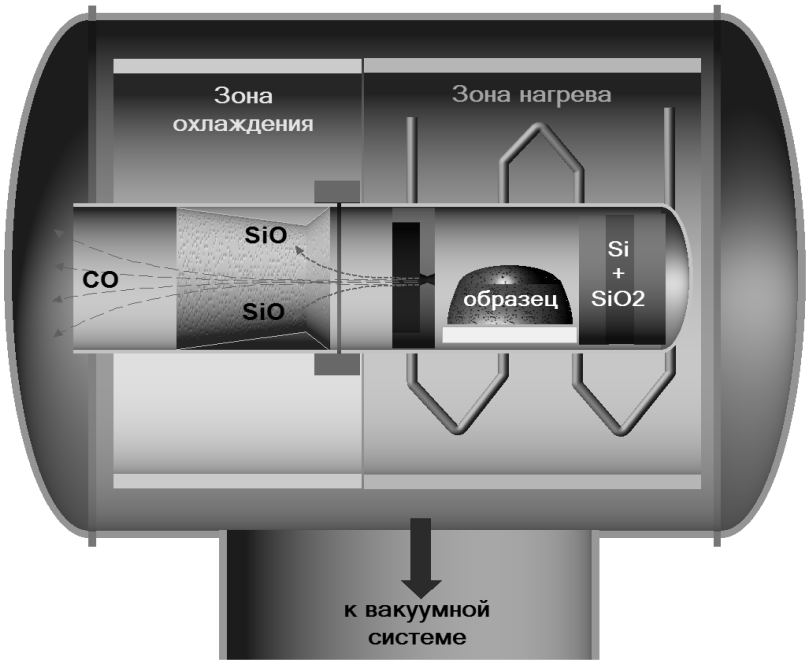


Рис. 4. Схема эксперимента с физическим улавливанием паров SiO.

Рис. 5. Схема эксперимента с химическим улавливанием SiO.

В качестве углеродного темплета в экспериментах по получению биоморфного SiC мы использовали куски пиролизованной древесины березы, напиленные перпендикулярно направлению роста волокон в виде квадратных пластин толщиной 4–5 мм и площадью около 6 $см^2$. Силицирование проводили в течение 3–4 часов в условиях динамического вакуума при температуре 1350°C и 13-ти кратном избытке SiO. В экспериментах использовались обе схемы улавливания избытка SiO как с физической конденсацией паров, так и с их химическим связыванием кремния.

По данным весового анализа прибавка массы образцов после силицирования составляла 60–62 %. Принимая во внимание, что, согласно уравнению реакции **3**, увеличение массы продукта должно составлять 66,7%, можно заключить, что конверсия углеродного темплета в карбид во всех экспериментах превышала 90%. По данным рентгенофазового анализа продукт представлял собой смесь α- и β-модификаций карбида кремния (рис. 6). Рентгенограммы всех полученных образцов характеризуется значительным уширением дифракционных пиков, особенно в области углов $2\Theta \approx 36°$, что указывает на субмикронный размер зерен SiC, формирующихся в процессе силицирования. Микроструктура полученного материала повторяла строение исходного углеродного темплета и представляла собой систему однонаправленных вытянутых каналообразных пор (рис. 7). Поперечный размер пор имел выраженное бимодальное распределение с модами в области 5 и 30 мкм. Плотность образца составляла ~0,7 $г/см^3$, пористость ~ 80%, предел прочности на сжатие в аксиальном направлении ~35 МПа. Материал имел хорошую водопроницаемость и выраженную анизотропию электропроводимости.

Таким образом, мы показали принципиальную возможность получения биоморфного SiC, характеризующегося канальной микроструктурой, повторяющей строение биологического объекта, путем силицирования углеродного темплета парами SiO. Предлагаемый нами способ легко реализуем с технологической точки зрения, он позволяет получать достаточно крупногабаритные изделия и может достойно конкурировать с другими известными способами, такими как реакционная инфильтрация кремния в углеродный темплет и карботермическое восстановление золя SiO_2, осажденного на темплете.

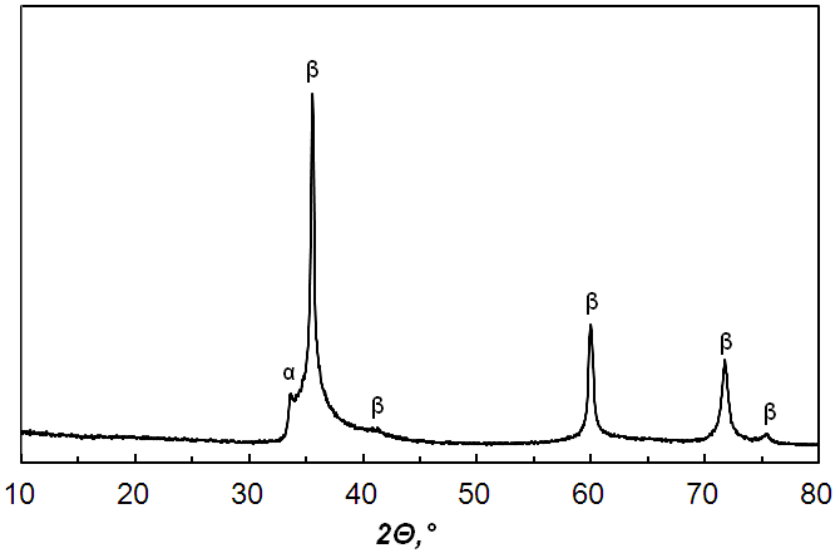


Рис. 6. Рентгенограмма образца биоморфного SiC:
α – гексагональная модификация SiC;
β – кубическая модификация SiC.

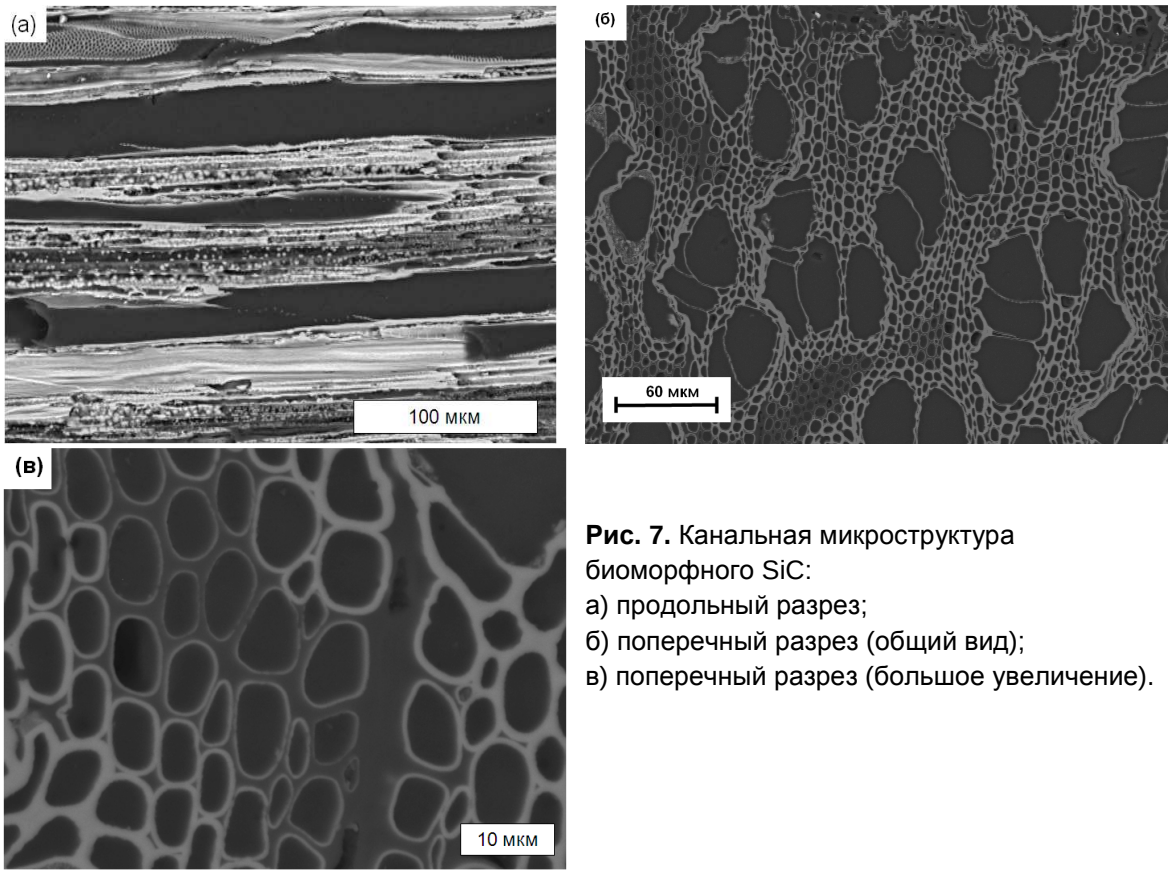


Рис. 7. Канальная микроструктура биоморфного SiC:
а) продольный разрез;
б) поперечный разрез (общий вид);
в) поперечный разрез (большое увеличение).

Литература

1. De Arellano-Lopez A.R., Martinez-Fernandez J., Gonzalez P., Dominguez C., Fernandez-Quero V., Singh M. Biomorphic SiC: a new engineering ceramic material // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2004. V. 1, iss. 1. P. 56–67.
2. Yan Z., Liu J., Zhang J., Ma T., Li Z. Biomorphic silicon / silicon carbide ceramics from birch powder // Ceramics International. 2011. V. 37. P. 725–730.
3. Maity A., Kalita D., Kayal T.K., Goswami T., Chakrabarti O., Maiti H.S., Rao P.G. Synthesis of SiC ceramics from processed cellulosic bioprecursor // Ceramics International. 2010. V. 36. P. 323–331.
4. Bautista M.A., Cancapa J.Q., Martinez-Fernandez J., Rodriguez M.A., Singh M. Microstructural and mechanical evaluation of porous biomorphic silicon carbide for high temperature filtering applications // Journal of the European Ceramic Society. 2011. V. 31. P. 1325–1332.
5. Calderon N.R., Martinez-Escandell M., Narciso J., Rodriguez-Reinoso F. Manufacture of biomorphic SiC components with homogeneous properties from sawdust by reactive infiltration with liquid silicon // J. Am. Ceram. Soc. V. 93, iss. 4. P. 1003–1009.
6. Locs J., Berzina-Cimdina L., Zhurinsh A., Loca D. Effect of processing on the microstructure and crystalline phase composition of wood derived porous SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2011. V. 31. P. 183–188.
7. Vyshnyakova K., Yushin G., Pereselentseva L., Gogotsi Y. Formation of porous SiC ceramics by pyrolysis of wood impregnated with silica // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2006. V. 3, iss. 6. P. 485–490.
8. Ghosh S.S., Mandal P.K., Majumdar R. Replication of jute stem for porous cellular ceramics – composites in the SiO_2 – SiC – C system // Ceramics International. 2010. V. 36. P. 2063–2071.
9. Gong W., Gao P., Wang W. Characterization and oxidation properties of biomorphic porous carbon with SiC gradient coating prepared by PIP method // Ceramics International. 2011. V. 37. P. 1739–1746.
10. Истомин П.В., Надуткин А.В. Процессы силицирования при карботермическом восстановлении лейкоксена // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2011. С. 49–54.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

НОМИНАЦИЯ «ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕПРЕГОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ситников П.А.[1], Васенева И.Н.[1], Белых А.Г.[1], Рябков Ю.И.[1], Кучин А.В.[2]
[1]*Лаборатория керамического материаловедения*
[2]*Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений*

Высокодисперсные углеродные частицы из - за высокой поверхностной активности обладают большой склонностью к агрегированию. Это затрудняет их равномерное распределение в полимерной матрице, что обусловлено определенной фракционностью распределения агломератов частиц по различным диаметрам, размеры которых зависят от исходного сырья и особенностей технологического процесса получения [1–3].

Для повышения гомогенизации смеси широко применяют ультразвуковую обработку (УЗО) наполненного связующего. Предварительная УЗО, при получении эпоксиполимерного композиционного материала с наполнителем в виде высокодисперсных неорганических частиц должна обеспечивать: изменение реологических свойств каждого компонента полимерной матрицы; повышение структурной однородности и снижение дефектности композиции за счет более равномерного перемешивания и лучшего распределения одного компонента в другом, уменьшением числа пор, пузырьков и пр.; улучшение взаимодействия на границе раздела полимер/наполнитель за счет лучшего смачивания, возрастания эффективной площади адгезионного контакта, снижения числа граничных дефектов [4, 5].

Поэтому актуальной задачей является разработка способа совмещения высокодисперсных углеродных частиц с полимером, позволяющего уменьшить степень агрегации частиц и добиться однородного их распределения при изготовлении композиционного материала.

Экспериментальная часть

При получении эпоксиполимерного композиционного материала использовали широко применяющиеся в промышленности: эпоксидиановый олигомер, марки ЭД-20, отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), катализатор реакции полиприсоединения – 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (Алкофен), сажевый технический углерод (марки П-701 ($S_{уд}$=34 г/см^2; влажность 0,12 мас.%; зольность 0,36 мас.%)), производства Сосногорского ГПЗ Севергазпрома (Республика Коми).

Для смешения углерода с компонентами полимерной матрицы использовался ультразвуковой генератор IL – 10-0.1 с частотой 22 кГц, позволяющий производить обработку смеси с мощностью 750 Вт (интенсивность 9 Вт/см^2). Калибровку интенсивности проводили по изменению температуры дистиллированной воды заданного объема в зависимости от времени и мощности УЗ обработки [4].

В работе использовались следующие варианты смешения сажевого углерода с компонентами полимерной матрицы:

1. Олигомер + Углерод + Механическое перемешивание.
2. Нагрев олигомера до 100°С + Углерод + Механическое перемешивание + УЗО.
3. Олигомер + Углерод + УЗО
4. Отвердитель + Углерод + УЗО.
5. (Олигомер + ацетон (массовое соотношение 1/1)) + Углерод+ УЗО.
6. (Олигомер + ацетон) + Углерод (предварительный помол в агатовой ступке (в ацетоне, 30 минут)) + УЗО.
7. (Олигомер + УЗО) + (Изо-МТГФА + Углерод + УЗО).

Ацетон добавлялся для понижения вязкости олигомера. Продолжительность УЗО определялась экспериментально на основании наиболее высоких эксплуатационных характеристик.

Результаты и обсуждение

По данным ИК- Фурье, ЯМР ^{13}С и ПМР спектроскопии после УЗО олигомера ЭД-20 никаких химических процессов с олигомером не происходит. Поэтому в работе мы использовали стехиометрическое соотношение олигомер/отвердитель. По данным химического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) сажевый углерод с компонентами полимерной матрицы в химическое взаимодействие не вступает.

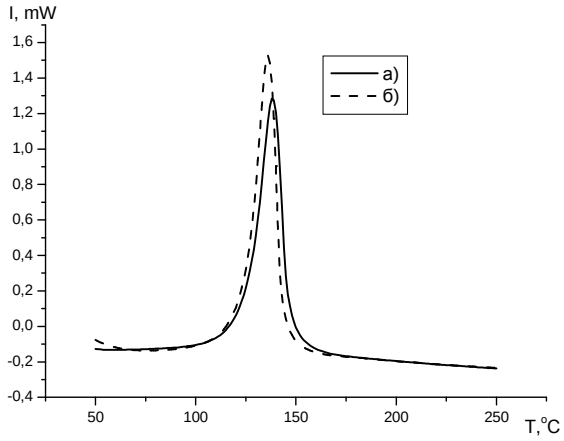


Рис. 1. Реакция полиприсоединения эпоксиангидридной системы (на основе ЭД-20) до и после УЗО, по данным ДСК: а) до УЗО; б) после УЗО с интенсивностью 9 Вт/см^2.

На основании данных ДСК (рис. 1) определялся температурный режим отверждения эпоксидных олигомеров ангидридным отвердителем в зависимости от интенсивности УЗО. Из рис. 1 видно, что существенных изменений в температурных характеристиках процесса не наблюдается. Поэтому во всех случаях можно использовать одинаковый температурно-временной режим реакции полиприсоединения при получении композиционного материала. На основании максимальных значений прочностных характеристик определен следующий ступенчатый режим отверждения: 100°С – 1 ч, 160°С – 3 ч, 100°С – 1ч.

На рис. 2 показана зависимость прочностных характеристик полимерной матрицы от продолжительности УЗО олигомера. Оптимальное время УЗО при интенсивности 9 Вт/см^2 составляет 90–120 сек. Увеличение прочностных показателей возрастает на 40–50%.

Подобное явление связывают [4] с перестройкой ассоциатной структуры, что сопровождается изменением плотности и межмолекулярного взаимодействия и связанных с ними макроскопических свойств (вязкости и др.). Однако, характер этой перестройки неоднозначен. До определенного уровня энергозатрат идет упорядочение структуры, связанное с ростом эффективных размеров агрегатов и достижением максимальной плотности молекулярной упаковки. Дальнейшее УЗ воздействие вызывает деградацию структуры. Этот энергетический оптимум перестройки структуры зависит от химического строения и молекулярной массы эпоксидного олигомера, а также от температуры.

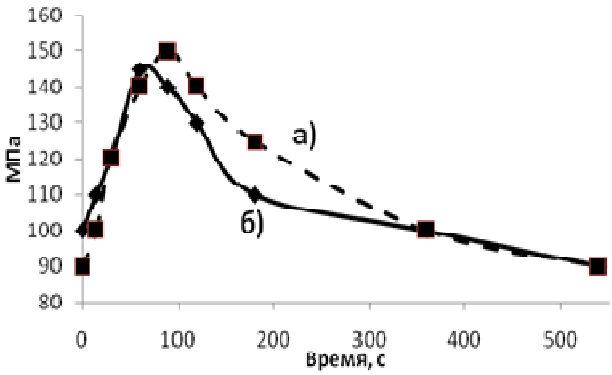


Рис. 2. Изменение прочностных характеристик полимерной матрицы от продолжительности УЗО олигомера: а) прочность на сжатие; б) прочность на изгиб.

Также известно, что время релаксации этого эффекта довольно велико – низкое значение вязкости сохраняется 25–50 минут, а полного восстановления системы не происходит даже в течении 7 суток. Последующее возрастание вязкости играет также положительную роль, т.к. снижается текучесть связующего. Поэтому можно использовать результаты структурной модификации олигомера для изменения свойств сетчатых полимеров, интенсификации процессов пропитки наполнителей связующим, растекания клеевых лакокрасочных материалов.

По данным ДСК, температура стеклования полимерных матриц, обработанных ультразвуком и без обработки, не различается (рис. 3).

Содержание углерода варьировали от 0,05 до 10 масс.%. Наиболее высокие прочностные характеристики композиционного материала наблюдаются для концентрационного интервала около 1 масс.% (рис. 4).

Наибольшее улучшение прочностных свойств (рис. 4) наблюдается, если УЗ используется для распределения углерода в отвердителе, либо используется комплексное воздействие УЗ на олигомер и отвердитель. В этом случае удается повысить прочностные характеристики на 45–50 %.

На рис. 5 представлены микрофотографии полимерных композиционных материалов с содержанием углерода 1 масс. %. Видно, что в случае смешивания углерода с отвердителем (наименее вязкий исходный компонент полимерной матрицы) получается наиболее одно-

родное распределение частиц углерода в композиционном материале. Использование ацетона для понижения вязкости олигомера приводит к образованию микропузырей, что объясняет значительное ухудшение прочностных свойств композита (рис. 4).

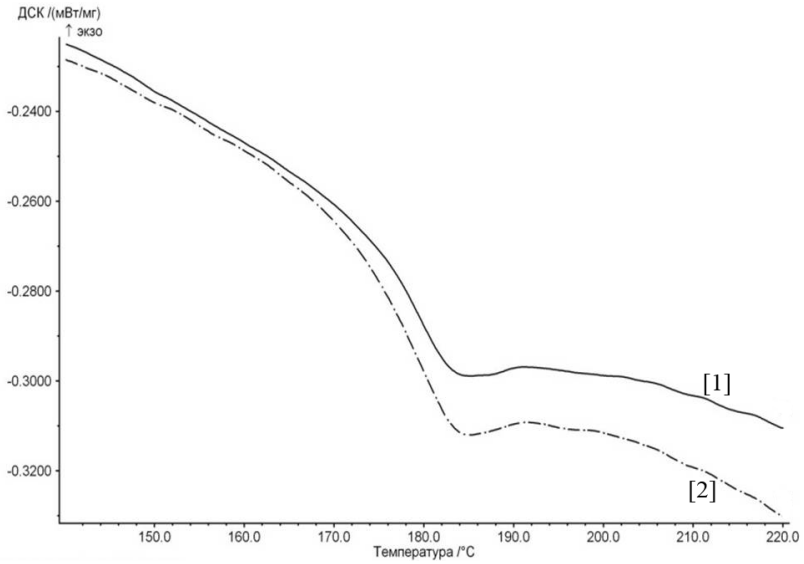


Рис. 3. Определение температуры стеклования полимерных матриц, обработанных ультразвуком [1], и без обработки ультразвуком [2].

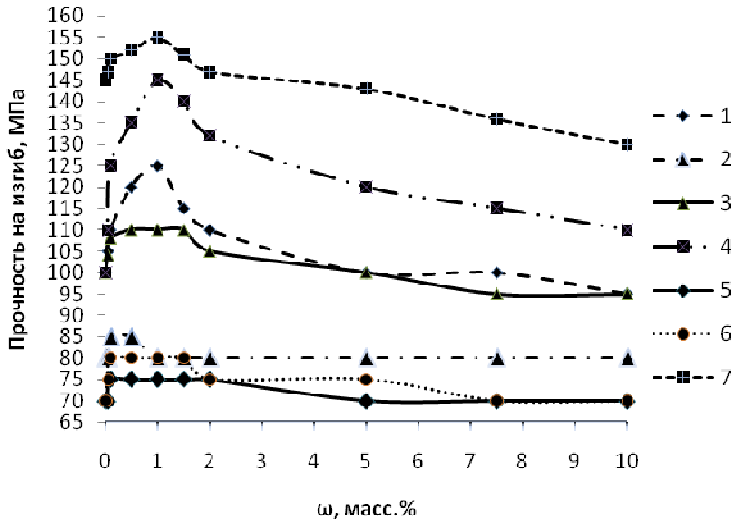
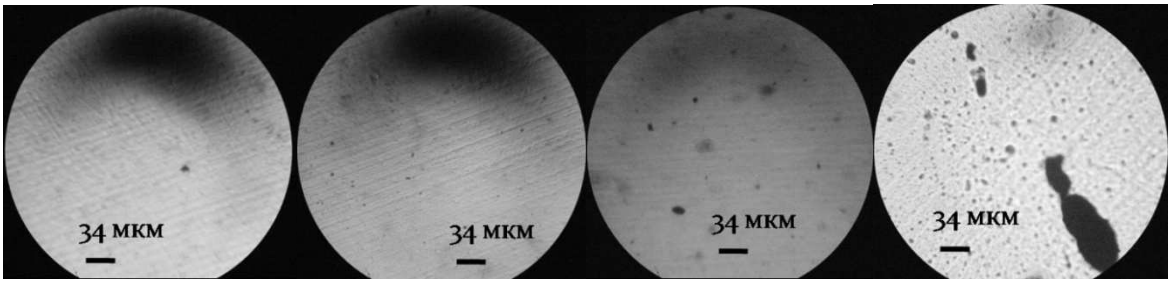


Рис. 4. Прочность на изгиб композиционного материала в зависимости от способа смешения сажевого углерода с компонентами полимерной матрицы.

1. Олигомер + Углерод + Механическое перемешивание;
2. Нагрев олигомера до 100 °С + Углерод + Механическое перемешивание + УЗО;
3. Олигомер + Углерод + УЗО;
4. Отвердитель + Углерод + УЗО;
5. (Олигомер + ацетон (массовое соотношение 1/1)) + Углерод+ УЗО;
6. (Олигомер + ацетон) + Углерод (предварительный помол в агатовой ступке (в ацетоне, 30 мин.)) + УЗО;
7. (Олигомер + УЗО) + (Изо-МТГФА + Углерод + УЗО).



а) б) в) г)

Рис. 5. Микрофотографии полимерных композиционных материалов содержанием углерода 1 масс. %:
а) Отвердитель + Углерод + УЗО;
б) (Олигомер + УЗО) + (Изо-МТГФА + Углерод + УЗО);
в) Олигомер + Углерод + Механическое перемешивание (1 час);
г) (Олигомер + ацетон) + Углерод+ УЗО.

Результаты проведенной работы были внедрены на ООО «Композит-Сервис». В настоящее время ООО «Композит-Сервис» перешел на выпуск стеклопластиковой арматуры и гибких связей по новым технологическим решениям. В представленном акте о внедрении научно-технической работы по улучшению щелочестойкости и прочностных характеристик гибких связей и стеклопластиковой арматуры, выпускаемой на ООО «Композит-Сервис», показано, что предложенная физическая (ультразвуковая обработка компонентов полимерной матрицы) и физико-химическая модификация препрегов (с использованием высокодисперсного углерода, углеродного наноматериала) позволила повысить щелочестойкость стеклопластиковой арматуры и гибких связей более чем в семь раз, модуль Юнга в три -- четыре раза (до 4600 МПа).

Заключение

Таким образом, диспергирование сажевого углерода в изо-МТГФА с использованием ультразвука является оптимальным вариантом совмещения наполнителя с полимерной матрицей. Температурно-временной режим отверждения: 100°С – 1 ч, 160°С – 3 ч, 100°С – 1 ч. Использование выше перечисленных требований позволяет повысить прочностные характеристики эпоксиполимерной матрицы на основе ЭД-20 и изо-МТГФА на 40–50 % (прочность на изгиб и сжатие до 150 МПа).

Литература

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
2. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 11. С. 934–973.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. С-Пб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: «Дом печати», 2004. 446 с.
5. Пат. РФ № 2283695. Амирова Л.М., Магсумова А.Ф., Ганеев М.М. Способ ультразвуковой обработки эпоксидных олигомеров.

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ pK-СПЕКТРОСКОПИИ

Кувшинова Л.А.[1], Фролова С.В.[1], Рязанов М.А.[2]
[1]*Лаборатория химии растительных полимеров*
[2]*Лаборатория ультрадисперсных систем*

Для исследования равновесий в сложных природных системах, в которых идентификация кислотно-основных групп классическими методами анализа на практике бывает очень трудной, а порой – невыполнимой задачей, зачастую используют метод pK-спектроскопии как вариант количественного физико-химического анализа, который позволяет получить информацию о реальном химическом строении изучаемой системы на основе соответствующей диаграммы состав – свойство.

Компьютерная обработка результатов потенциометрического титрования позволяет получить pK-спектры в виде гистограммы, и, таким образом, представляет полную и наглядную характеристику кислотно-основных свойств исследуемого объекта. Теоретические основы этого метода изложены ранее [1–3].

На сегодняшний день метод pK-спектроскопии был успешно применен для изучения различных гомогенных и гетерогенных систем, к числу которых относятся: кислотно-основные катализаторы и ионообменные смолы [4, 5], водные растворы смесей органических кислот [6], золи и суспензии минералов [2, 7–9], эмульсионный экстракт пихты [10], суспензии почв [11–13], а также водные растворы и суспензии молекул биополимеров. И если для исследования лигнина данный метод уже доказал свою состоятельность, то для целлюлозы он был использован впервые.

В данной работе показано изменение кислотно-основных свойств суспензий хвойной небеленой целлюлозы (Ц) до и после ее деструкции в двух различных системах: тетрахлорид титана – гексан (Ц-$TiCl_4$) и соляная кислота – вода (Ц-HCl). В первой системе варьировали молярную концентрацию тетрахлорида титана в гексане от 3,1 до 78,0 ммоль/дм^3. Продолжительность обработки составляла 90 мин. при температуре 22℃. Во второй системе для деструкции целлюлозы использовали водный раствор соляной кислоты с концентрацией 2,5 моль/дм^3, обработку целлюлозы проводили при температуре кипения раствора в течение 90 мин. Образец, полученный по методу «классического» гидролиза, применяемого в промышленности для получения микрокристаллической целлюлозы [14], использовали в качестве эталона сравнения с образцами целлюлозы, обработанной в условиях заданных для первой системы.

Изучение способности к ионному обмену целлюлозы и продуктов ее деструкции проводили на основании данных потенциометрического титрования суспензий [15]. Количество адсорбированных ионов водорода – Гиббсову адсорбцию (Γ_H) на границе раздела фаз «целлюлоза – водный раствор» определяли по формуле (1):

$$\Gamma_H = [(c_{HCl}V_0 - c_{NaOH}V) - [H^+](V_0 + V)] / m, \quad \text{ммоль/г} \quad \textbf{(1),}$$

где c_{HCl} – концентрация сильной одноосновной кислоты (HCl), добавленной перед титрованием в суспензию целлюлозы (ммоль/см^3);
V_0 – объем аликвоты, взятой для титрования (см^3);
c_{NaOH} – концентрация титранта (ммоль/см^3);
V – объем NaOH, добавленный в данной точке кривой титрования (см^3);
m – масса целлюлозы в аликвоте (г).

На основании результатов расчета Γ_H для образцов целлюлозы до и после ее деструкции в двух исследуемых системах была построена зависимость Гиббсовой адсорбции от значений pH среды (рис. 1).

Результаты, полученные для суспензии образцов Ц-$TiCl_4$ (см. рис. 1 (3,4)), указывают на сильное специфическое взаимодействие присутствующих в системе ионов Ti^{4+} с поверхностью частиц целлюлозы, в результате чего точка нулевого заряда поверхности образцов сильно смещается в сторону более низких значений pH. Значения Гиббсовой адсорбции становятся отрицательными [16], по сравнению с таковыми для суспензий образцов Ц и Ц-HCl.

Методом компьютерной обработки данных по специально разработанной программе [17] были получены pK-спектры исследуемых образцов целлюлозы (рис. 2). Величина q_i на гистограммах равна относительной мольной доле соответствующей кислотно-основной группы.

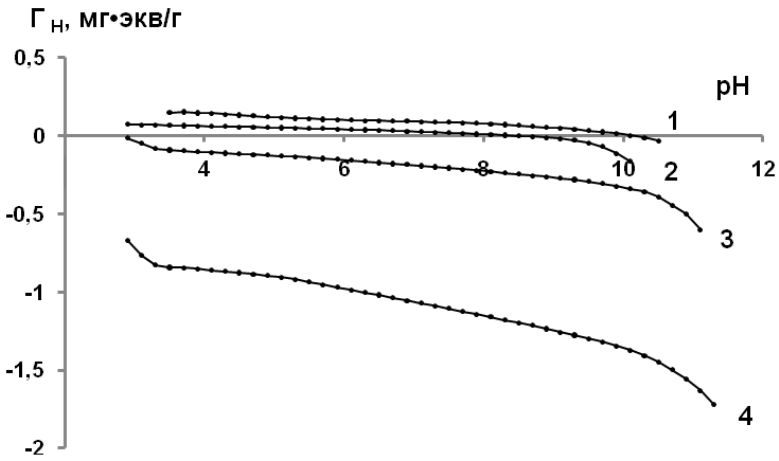


Рис. 1. Зависимость Гиббсовой адсорбции суспензий целлюлозы от значений pH:
Ц (1), Ц-HCl (2), Ц-$TiCl_4$ при C($TiCl_4$) = 3,1 ммоль/дм^3 (3), Ц-$TiCl_4$ при C($TiCl_4$) = 78,0 ммоль/дм^3 (4).

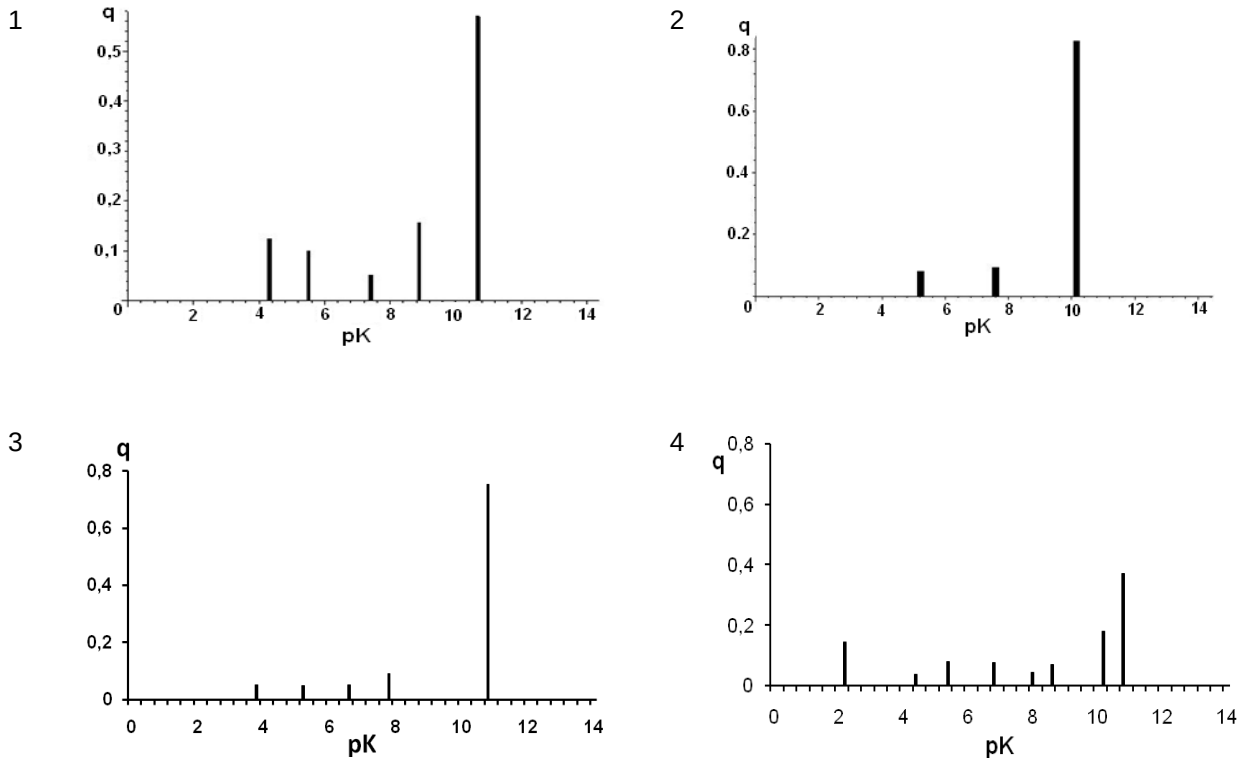


Рис. 2. pK-спектры образцов целлюлозы: Ц (1), Ц-HCl (2),
Ц-$TiCl_4$ при C($TiCl_4$) = 3,1 ммоль/дм^3 (3), Ц-$TiCl_4$ при C($TiCl_4$) = 78,0 ммоль/дм^3 (4).

Число полос на pK-спектре образца Ц-HCl меньше, чем на pK-спектре целлюлозы до деструкции. Это свидетельствует о том, что обработка исходной целлюлозы раствором соляной кислоты приводит к ее обеднению ионогенными группами. Использование для обработки целлюлозы раствора тетрахлорида титана сравнительно малой концентрации (3,1 ммоль/дм^3) не приводит к изменению количества пиков на pK-спектре Ц-$TiCl_4$, но приводит к смещению таковых в сторону более низких значений pK, что соответствует более слабой связи ионов водорода с соответствующими кислотно-основными группами [15]. Применение при обработке целлюлозы раствора с концентрацией тетрахлорида титана, равной 78,0 ммоль/дм^3, позволяет получить образец, в котором количество кислотно-основных групп

увеличилось по сравнению с предыдущими образцами. Наблюдаемый эффект коррелирует с повышением химической активности целлюлозы, обработанной в растворах кислот Льюиса [18–20].

На рис. 3 в виде гистограммы представлены значения полной обменной емкости (Г) образцов целлюлозы относительно ионов водорода.

Столбцы соединены попарно: с левой стороны в каждой паре столбцы построены на основании результатов, полученных в соответствии с методикой, принятой в литературе для изучения обменной емкости ионита [21], с правой – результат расчета с помощью разработанной [1–3, 17] и используемой в данной работе компьютерной программы.

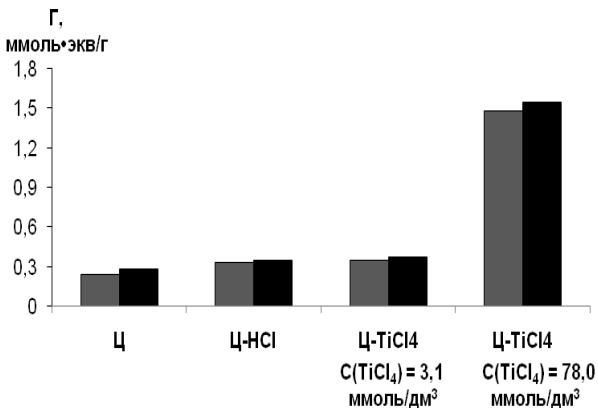


Рис. 3. Величина полной обменной емкости образцов целлюлозы относительно ионов водорода.

У образцов Ц-$TiCl_4$ (полученных при концентрациях тетрахлорида титана в гексане 3,1 и 78,0 ммоль/дм^3) величина Г, равная 0,37 и 1,54 мг-экв/г соответственно, выше таковых значений образцов Ц и Ц-HCl (см. рис. 3). Сопоставление величин полной обменной емкости изучаемых образцов, определенных двумя способами, свидетельствует о большей информативности метода компьютерной обработки результатов потенциометрического титрования за счет учета приграничного слоя адсорбции на поверхности образцов.

Далее в изучаемом диапазоне концентраций растворов кислоты Льюиса были получены образцы целлюлозы с различными значениями средней степени полимеризации ($СП_{ср}$). Повышение концентрации $TiCl_4$ в растворе приводит к увеличению глубины деструкции целлюлозы (см. рис. 4). $СП_{ср}$ целлюлозы определяли по ее вязкости в водных растворах кадмийэтилендиаминового комплекса на капиллярном вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,82 мм [22].

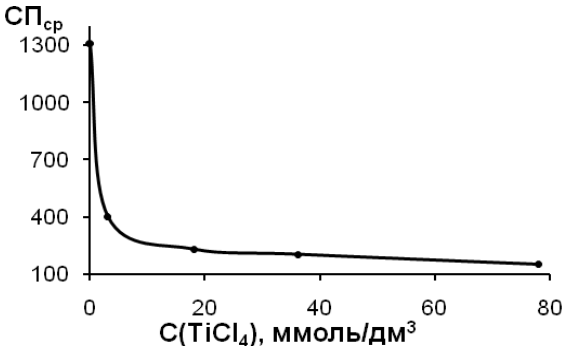


Рис. 4. Влияние концентрации тетрахлорида титана в гексане на величину $СП_{ср}$ образцов целлюлозы.

По мере увеличения концентрации тетрахлорида титана в растворе происходило увеличение содержания катионов Ti^{4+} в образцах целлюлозы, что подтверждено фотометрическим методом [23].

В диапазоне концентраций тетрахлорида титана от 3,1 до 78,0 ммоль/дм^3 получены результаты адсорбции ионов водорода в точке нулевого заряда ($Г_0$) для образцов целлюлозы с различным содержанием Ti^{4+}. Построена линейная зависимость $Г_0$ от содержания ионов металла, которая представлена на рис.5.

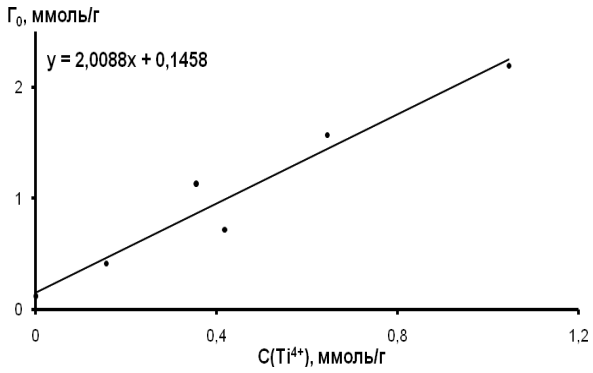


Рис. 5. Зависимость величины $Г_0$ от содержания катионов титана (IV) в образце.

Прямая описывается уравнением $Г_0 = 2{,}008 \cdot C(Ti^{4+}) \pm 0{,}145$. Угловой коэффициент полученной линейной зависимости равный 2 с хорошей точностью показывает, что катионы Ti^{4+}, по-видимому, встроены в поверхность частиц целлюлозы, а их заряд частично компенсируется двумя гидроксильными группами. Остальные связи этого катиона, по-видимому, расхо-

дуются на специфическое взаимодействие с поверхностью частиц целлюлозы.

Выводы:

1. Впервые изучены кислотно-основные свойства суспензий хвойной небеленой целлюлозы методом pK-спектроскопии.

2. Показано, что воздействие на целлюлозу тетрахлорида титана в гексане приводит к появлению большего количества ионогенных групп в получаемом продукте, нежели воздействие водного раствора соляной кислоты.

3. Установлено, что использование малых концентраций растворов кислоты Льюиса для обработки целлюлозы, вызывающее разрыв ее макромолекул, не приводит к образованию новых ионогенных групп в получаемом продукте.

4. Установлено, что повышение концентрации раствора тетрахлорида титана способствует увеличению в целлюлозе количества ионогенных групп.

5. Показано, что катионы титана (IV) в образцах целлюлозы после ее обработки растворами тетрахлорида титана, вероятно, встроены в поверхность частиц целлюлозы, а их заряд частично компенсирован двумя OH-группами.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2009-2011 г.г. «Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов» (№ гос. рег. 01.2.0095077) и при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программа Президиума РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений», Проект № 09-Т-3-1009).

Литература

1. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831–836.
2. Рязанов М.А. Оценка кислотно-основных свойств слабых кислот. Сравнение методов дифференциальной pH-метрии и pK-спектроскопии // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2009. С. 30–34.
3. Рязанов М.А. Математическое обоснование метода pK-спектроскопии // Сборник научных трудов «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». Иваново, 2010. С. 57–60.
4. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Ненев Н.А., Савина О.А. Применение pK-спектроскопии при изучении кислотно-основных характеристик поверхностей сорбентов: Тез. докл. IV Всерос. конф. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2002. С. 196–203.
5. Рязанов М.А., Филиппов Д.В., Кравченко А.В., Улитин М.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 3. С. 460–464.
6. Рязанов М.А. // Химия раст. сырья. 2010. № 2. С. 109–112.
7. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 6. С. 807–810.
8. Ryazanov M.A., Dudkin B.N. // Phys. chem. of surface phenomena. 2009. V. 83. P. 2318–2321.
9. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Турова О.В. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 6. С. 823–828.
10. Белый В.А., Чукичева И.Ю., Хуршкайнен Т.В., Садыков Р.А., Рязанов М.А., Салтысова Е.Б. // Изв. Коми НЦ УрО РАН. 2010.
11. Рязанов М.А., Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. и др. // Почвоведение. 2001. № 8. С. 934–941.
12. Shamrikova E.V., Ryazanov M.A., Vanchikova E.V. // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 1426–1431.
13. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Рязанов М.А. // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1309–1315.
14. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline Cellulose // Industrial and Engineering Chemistry. 1962. V. 54. N 9. P. 20–24.
15. Фролова С.В., Кувшинова Л.А, Рязанов М.А. Изучение кислотно-основных свойств суспензий хвойной целлюлозы методом pK-спектроскопии // Тез. докл. научн. конф. «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». Иваново, 2010. С. 60–63.
16. Жуков А.Н. // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 2. С. 280–282.
17. Рязанов М.А. PKS-программа расчета pK-спектров по результатам потенциометрического титрования водных растворов смеси слабых кислот или макромолекул, характеризующихся различными кислотно-основными центрами // Отраслевой фонд алгоритмов и программ. Свидетельство об отраслевой регистрации разработки

№2240. Дата регистрации 11 декабря 2002 г. № Гос. регистрации 50200200677.
18. Торлопов М.А., Фролова С.В. Получение порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса и их модификация. II. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 63–67.
19. Торлопов М.А., Фролова С.В., Демин В.А. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы тетрахлоридом титана // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. №4. С. 491-496.
20. Фролова С.В. Структура и физико-химические свойства целлюлозы, деструктированной кислотами Льюиса: Дисс. канд. хим. наук. Иваново, 2009.
21. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. Учеб. пособие для ВУЗов. М.: Высш. школа, 1973. 208 с.
22. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. // ЖПХ. 1966. № 1. С. 176–180.
23. Основы аналитической химии: уч. пособие для ВУЗов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.И. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2001. 463 с.

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2010 ГОДА

СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУНЭФИРА И ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

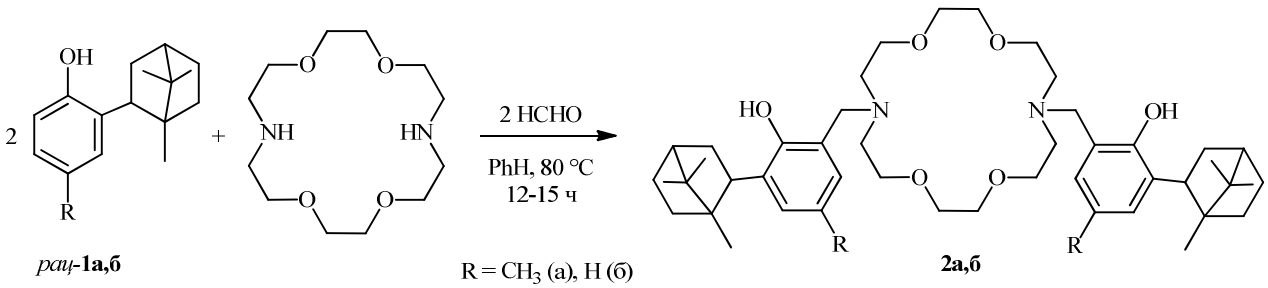
Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Азакраун-эфиры находят применение в качестве комплексообразователей для катионов тяжелых металлов, кроме того, производные на основе азакраун-эфиров могут проявлять и биологическую активность [1]. 4,13-Диаза-18-краун-6 является удобным объектом для синтеза новых макроциклических структур, поскольку имеет в своей молекуле две вторичные аминогруппы, которые можно легко задействовать в реакции аминометилирования фенолов [2–3]. Недавно показано, что фенолы с терпеновыми фрагментами и аминометильные производные на их основе являются эффективными антиоксидантами [4]. Таким образом, синтез новых макромолекул, включающих макроциклический и терпенофенольный фрагменты, вызывает определенный интерес.

В настоящей работе мы синтезировали новые производные азакраун-эфира на основе фенолов с изоборнильным заместителем в *орто*-положении относительно гидроксильной группы.

Амины **2 а, б** получены с выходами 68–82% по реакции Манниха из рацемических 2-изоборнил-4-метилфенола **1а** и 2-изоборнил-фенола **1б**, параформа и 4,13-диаза-18-краун-6 (см. схему). Для получения дизамещенных аминов использовали небольшие избытки параформа и исходных терпенофенолов.

Строение полученных соединений **2 а, б** подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C наблюдается набор сигналов, характерных как для терпенофенольного, так и аминометильного фрагментов. Интегральная интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H подтверждает образование дизамещенных продуктов. В спектрах ЯМР ^{1}H обоих аминов сигналы протонов групп ОН (δ 10.5–10.8 м.д.) присутствуют в виде уширенных синглетов. В ИК-спектрах полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы ОН фенола (ν 3400–3600 см$^{-1}$), идентифицировать не удалось. Указанные спектральные особенности соединений **2 а, б** можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом азота и атомом водорода гидроксильной группы. Данный тип водородных взаимодействий ранее нами был зафиксирован и для более простых аминометильных производных терпенофенолов как в кристаллическом состоянии, так и в растворе [5].

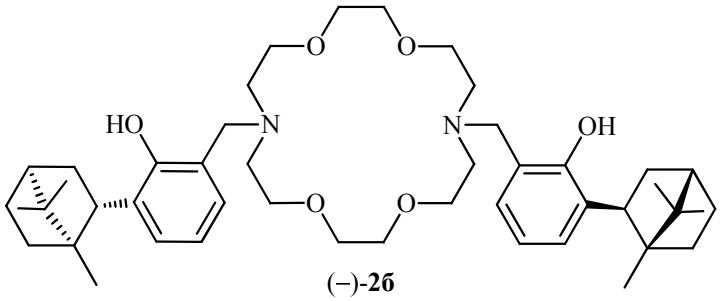


рац-**1а,б** R = CH_3 (а), H (б) **2а,б**

Поскольку в синтезе использовались рацемические фенолы *рац*-**1 а, б**, симметричные диамины **2 а, б** представляют собой смеси диастереомеров (*мезо*-форма и рацемат). Подтверждением наличия этих диастереомеров может служить удвоение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для атомов углерода ме-

тиленовых групп фрагментов $Ar\underline{C}H_2N$ и $O(\underline{C}H_2)_2O$ обоих продуктов.

По отработанным условиям реакции проведен синтез производного диазакраун-эфира с фрагментами оптически активного *орто*-изоборнилфенола (+) - **1 б** (см. рисунок). Соответствующие сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C полученного продукта (–) – **2 б** были приписаны рацемату, остальные сигналы – *мезо*-форме. Соотнесение сигналов для смеси диастереомеров **2 а** сделано по аналогии со смесью диастереомеров **2 б**.



(–)-**2б**

Таким образом, нами впервые синтезированы новые конъюгаты на основе 4,13-диаза-18-краун-6 и хиральных изоборнилфенолов. В случае использования в качестве исходных соединений рацемических изоборнилфенолов продуктами реакции являются диастереомерные продукты (*мезо*-форма и рацемат), наличие которых было зафиксировано методом спектроскопии ЯМР ^{13}C.

Литература

1. Bradshaw J.S., Krakowiak K.E., Izatt, M.I. Aza-crown macrocycles. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J. Wiley. 1993. 898 p.
2. Masanobu S., Nishida H., Nakamura H., Takagi M., Ueno K. // Bunseki Kagaku. 1983. Vol. 32. P. E293.
3. Chi K.-W., Wei H.-C., Kottke T., Lagow R.J. // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. P. 5684.
4. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В., Борисенков М.Ф., Кучин А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 12. С. 2220.
5. Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Супоницкий К.Ю., Кучин А.В. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1177.

СИНТЕЗ И АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Демакова М.Я., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.
Лаборатория химии окислительных процессов

Большое количество оптически чистых сульфоксидов, содержащих гетероциклический фрагмент, обладают ценными практическими свойствами. Они широко применяются в асимметрическом синтезе [1, 2] в качестве антидепрессантов и антиоксидантов [3], при лечении вирусных заболеваний [4, 5]. Монотерпеноиды и их производные также обладают широким спектром биологической активности, поэтому введение терпенового фрагмента в молекулу гетероциклического сульфида позволяет ожидать появления дополнительной биологической активности. В настоящее время для поиска мишеней и базовых структур новых лекарств, а также для оптимизации их фармако-динамических и фармакокинетических характеристик широко применяются компьютерные методы. Польза компьютерных методов поиска новых лекарственных препаратов заключается в повышении безопасности и эффективности новых препаратов путем заранее предсказанной токсичности и/или новых видов биологической активности [6].

В связи с этим актуальной задачей является синтез, компьютерный расчет и последующее изучение биологической активности различных монотерпеновых гетероциклических сульфидов и сульфоксидов.

В настоящей работе осуществлен синтез неоментилсульфанилимидазолов, а также проведено их асимметрическое окисление.

Исходные неоментилсодержащие сульфанилимидазолы получали двумя методами. По первому способу тозилат ментола взаимодействовал с эквимолярными количествами 2-меркаптоимидазола или 2-меркапто-1-метилимидазола в спиртовом растворе щелочи (схема 1, a) [7]. Так были получены соединения **1, 2**. Неоментилсульфанилбензимидазол **3** получали с использованием каталитической системы Cs_2CO_3 – иодид тетрабутиламмония (TBAI) (схема 1, b) [8].

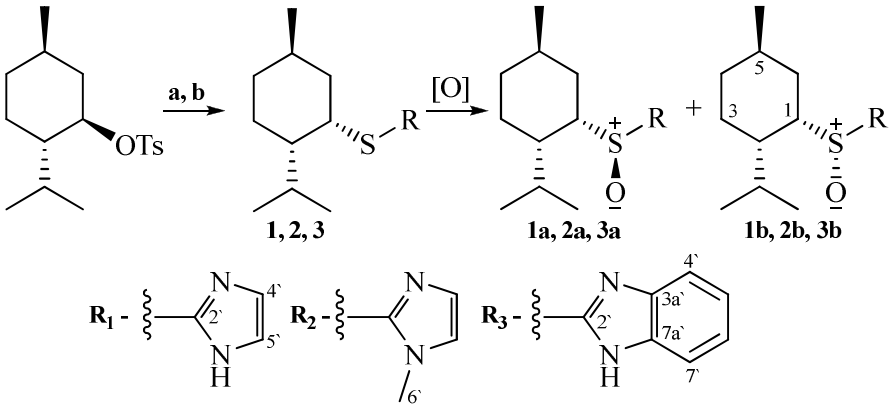


Схема 1. Синтез и окисление неоментилсульфанилимидазолов:
(a) R_1SH/ R_2SH, KOH, EtOH, 78℃; (b) R_3SH, Cs_2CO_3, TBAI, EtOH, 78℃.

Строение соединений **1-3** было доказано методом ЯМР-спектроскопии, данными элементного анализа, для **1** и **3** получены данные РСА (рис. 1, 2). В ЯМР-спектрах ^1H и ^{13}C наблюдались сигналы как терпенового, так и гетероциклического фрагментов. Синтез неоментилсульфанилимидазолов протекает с обращением конфигурации, что было доказано методом РСА. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии было показано отсутствие диастереомерных ментилсульфанилимидазолов.

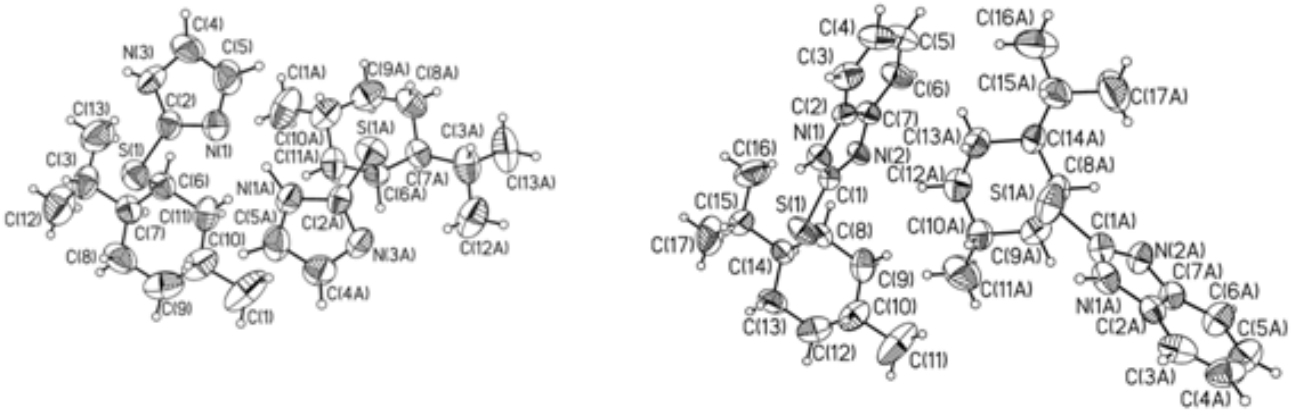
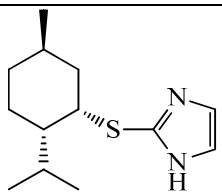
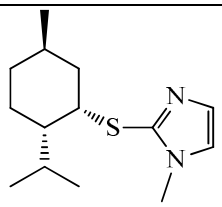
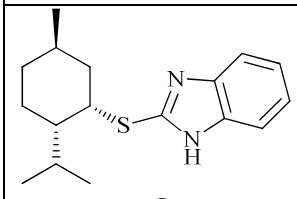


Рис. 1. Строение сульфидов **1** и **2** по данным РСА.

Полученные сульфиды **1-3** были окислены ахиральными окислителями: *мета*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA), системой *трет*-бутилгидропероксид (TBHP) – ацетилацетонат ванадила ($VO(acac)_2$), системой кумилгидропероксид (CHP) – $VO(acac)_2$; а также хиральными системами Больма и Шарплесса. Результаты окисления представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты асимметрического окисления неоментилсульфанилимидазолов

Сульфид \ Окислитель		*m*-CPBA	TBHP/ $VO(acac)_2$	CHP/ $VO(acac)_2$	по Больму*	по Шарплессу**
 **1**	Выход, %	75	83	84	85	72
	de	31,2	50,0	12,1	68,0	91,1
 **2**	Выход, %	76	81	67	73	69
	de	35,4	16,3	9,1	28,0	58,0
 **3**	Выход, %	56	59	61	41	62
	de	6,9	19,3	32,4	35,7	56,1

Примечание:

* – сульфид:$VO(acac)_2$:L^*:H_2O_2 = 50:1:1,5:50; L^* – (*S,S*)-(+)-N,N'-бис(3,5-би-*трет*-бутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамин;

** – сульфид:(+)-DET:TBHP:Ti(*i*-PrO)$_4$:H_2O:$(C_2H_5)(i\text{-}C_3H_7)_2N$ = 1:2:1:1:1:1; DET – диэтилтартрат.

Окисление неоментилсульфанилимидазолов ахиральными окислителями приводит к получению соответствующих сульфоксидов со средними выходами (56–83%) и низкой диастереоселективностью (*de* 7–50%).

Использование хиральных каталитических систем позволило получить сульфоксиды также со средними выходами (41–85%), но диастереоселективность реакций окисления значительно возросла (*de* 28–91%).

Все диастереомерные сульфоксиды удалось выделить методом колоночной хроматографии на силикагеле. В ИК-спектрах полученных соединений наблюдались полосы поглощения в области 1010–1050 $см^{-1}$, характерные для сульфоксидной группы. В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C полученных соединений наблюдались сигналы как неоментильной компоненты, так и гетероциклического фрагмента. Структуры и абсолютные конфигурации соединений **1a**, **1b**, **3a** установлены методом РСА (рис. 2–4). Конфигурация диастереомерного сульфоксида **3b** установлена методом сравнения с сульфоксидом **3a**. Абсолютные конфигурации при атоме серы сульфоксидов **2a** и **2b** установить не удалось.

.

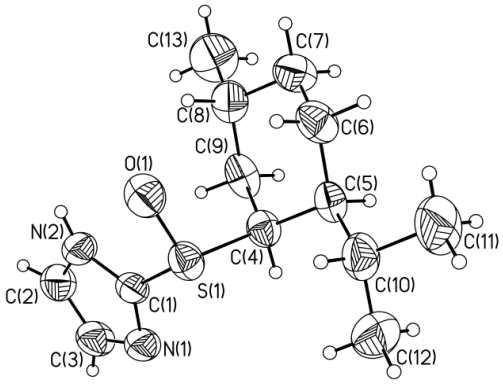


Рис. 2. Строение соединения **1a** по данным РСА.

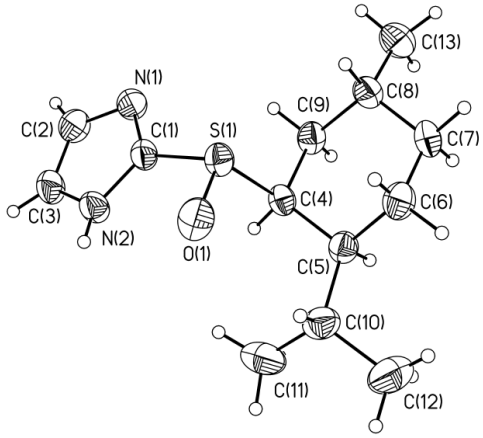


Рис. 3. Строение соединения **1b** по данным РСА.

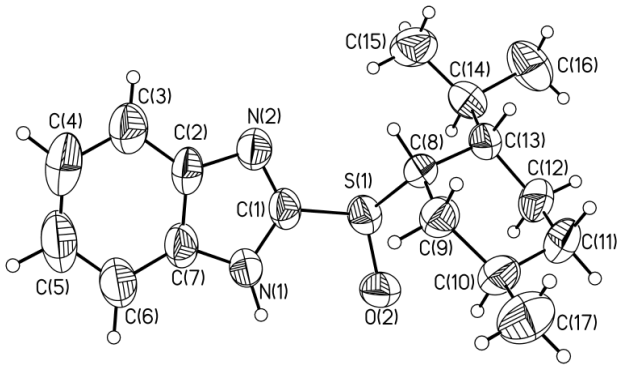


Рис. 4. Строение сульфоксида **3a** по данным РСА.

Проведена компьютерная оценка биологической активности с использованием программы *PASS Professional 2007*. Были проведены расчеты вероятностей проявления (P_a) и не проявления (P_i) различных видов биологической активности. Программа работает с «лекарственноподобными» (Drug-Like) молекулами, которые введены в обучающую выборку баз данных, содержащих около 60 тыс. веществ. На данный момент программа анализирует вероятность наличия около 2 тыс. видов биологических активностей. Точность прогноза в среднем составляет 88%. Программа *PASS Professional 2007* прогнозирует виды биологической активности в зависимости от наличия биологически активных центров молекул независимо друг от друга [9,10].

Результаты проверки биологической активности представлены в табл. 2. Можно выделить противораковые, антиметастатические свойства, которыми обладают как сульфанильные, так и сульфинильные производные.

Таблица 2

Результаты расчета вероятности проявления биологической активности для неоментилсульфанил- и неоментилсульфинилимидазолов

1		
P_a	P_i	Aktivity
0.816	0.014	Mannotetraose 2-alpha-N-acetylglucosaminyltransferase inhibitor
0.756	0.005	Thioredoxin inhibitor
0.704	0.010	Adenomatous polyposis treatment
0.726	0.044	Antimetastatic
2		
0.735	0.041	Antimetastatic
0.647	0.007	Albendazole monooxygenase inhibitor
3		
0.778	0.015	Proteinkinase (CK1) inhibitor
0.775	0.010	Mucomembranous protector
0.727	0.044	Antimetastatic
1a, 1b		
0.806	0.015	Mannotetraose 2-alpha-N-acetylglucosaminyltransferase inhibitor
0.730	0.006	Thioredoxin inhibitor
0.694	0.005	Antiulcerative
0.679	0.066	Antimetastatic
2a, 2b		
0.854	0.004	CYP2A6 inhibitor
0.711	0.051	Antimetastatic
3a, 3b		
0,787	0,012	Mucomembranous protector
0,766	0,011	Proteinkinase (CK1) inhibitor
0,754	0,004	Antiulcerative
0,685	0,063	Antimetastatic

Для бензимидазолсодержащих соединений также характерно проявление антимикотической активности. Кроме того, и сульфиды, и сульфоксиды показывают способность ингибировать синтез ряда ферментов.

Таким образом, синтезированы неоментилсодержащие гетероциклические сульфиды, подобраны условия наиболее эффективного их асимметрического окисления. Показана эффективность применения хиральных каталитических систем для синтеза диастереомерно обогащенных сульфоксидов. Проведена компьютерная оценка биологической активности впервые полученных соединений, показана перспективность их дальнейшей проверки на биологических объектах в качестве лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-0-00969) и при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт № 02.740.11.0081).

Литература

1. Minoru U. Chem. Pharm. Bull. 1989. 21. 210.
2. Holt S., Howden C.W. Degestive Deseases and Scienses. 1991. 4. 385.
3. Shin J.M., Cho Y.M., Sachs G. J. Am. Chem. Soc. 2004. 25. 7800.
4. Roth T., Morningstar M.L., Boyer P.L., Hughes S.H., Buckheit R.W., Michejda C.J.. J. Med. Chem. 1997. 40. 4199.
5. Kim J.S., Gatto B., Yu C., Liu A., Liu L.F., La-Voie E.J. J. Med. Chem. 1996. 39. 992.
6. Audie J., Boyd C. Curr. Pharm. Des. 2010. 16. 567.
7. Bayer T., Wagner H., Blok E., Grisoni S. J. Am. Chem. Soc. 1989. 110. 3085.
8. Караулов Е.Н. Синтез сульфидов, тиофенов и тиолов типа соединений, встречающихся в нефтях. М.: Наука, 1988. 29. С. 207.
9. Salvatore R.N., Smith R.A., Nischwitz A.K., Gavin T. Tetrahedron Letters. 2005. 46. 8931.
10. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Степанчиков А.В. Хим.-фарм. журнал. 2002. 9. 20.
11. Поройков В.В. Химия в России. 1999. 2. 8.

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

Торлопов М.А[1]., Тарабукин Д.В.[2]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория химии растительных полимеров*
[2]*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

Введение

Ионогенные полисахариды (ИП) различного строения имеют исключительно широкое распространение в природе. Как анионные, так и катионные ИП выполняют многочисленные функции в живых организмах [1, 2]. Одним из механизмов активности ИП в живых системах является их способность к многоточечному кооперативному взаимодействию с белками, интегрированными в клеточные мембраны, полипептидными фрагментами гликопротеидов и ферментов.

Для синтеза аналогов природных ИП могут быть использованы методы химической модификации неионогенных полисахаридов, таких как целлюлоза, декстран, крахмал [3]. Их производные, включающие амино- и сульфатные группы, обладают значительной биологической активностью, перспективны как антикоагулянты крови [4, 5] и сорбенты тяжелых металлов [6]. Некоторые полусинтетические ИП показали выраженное антимикробное, противовирусное и иммуномодулирующее действие [7, 8].

Ранее нами было показано ингибирующее влияние полусинтетических аминополисахаридов – хитозана, его производных на процесс гидролиза крахмала эндоамилазами, входящими в состав ферментного препарата амилосубтилин ГЗх и экзоамилазами препарата глюкаваморин ГЗх [9]. Ингибирование активности ферментов, по нашему предположению, связано с образованием полиэлектролитных комплексов между заряженной цепью ИП и ферментами, макромолекулы которых представляют собой полиамфолиты, что согласуется с имеющимися данными о влиянии полиэлектролитов на конформацию и активность ферментов в растворах [10]. Кроме того, значение данных исследований связано и с открывающейся возможностью использования ИП для избирательной регуляции углеводного обмена у различных организмов.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния сульфатированных полисахаридов, полученных химической модификацией растительных полисахаридов, на активность амилаз при ферментативном гидролизе крахмала.

Материалы и методы

Хлопковая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ производства АО «Полиэкс», г. Бийск) с молекулярной массой ММ=$36\cdot10^3$, вискозиметрическое определение в кадоксене [11], индекс кристалличности 0,88. Хитозан пищевой (ЗАО «Биопрогресс») со степенью деацетилирования 0,82 и ММ=$200\cdot10^3$. Инулин (MP medicals), ММ=5000.

ИК спектры изучаемых соединений получали на ИК-Фурье спектрометре MIR-8000 (ORIEL) в таблетках KBr. ЯМР ^{13}С спектры получены на приборе «Bruker Avance II 300» (рабочая частота 75 МГц). Элементный анализ образцов модифицированных полисахаридов осуществляли на приборе EA-1110 фирмы «CE instruments».

Источником амилаз служили ферментные препараты отечественного производства (Сибиофарм): амилосубтилин ГЗх (α-амилазная активность 600 ед/г) и глюкаваморин ГЗх (глюкоамилазная активность 400 ед/г). Источником целлюлаз – препарат Целлолюкс-F той же фирмы (целлюлазная активность 2000 ед/г).

В качестве субстрата для амилаз использовался крахмал растворимый марки ч.д.а. в количестве 100 мг на 10 см^3 дистиллированной воды. Раствор крахмала перед введением ферментных препаратов и дезоксиаминополисахаридов активировали кипячением в течение 5 мин., затем охлаждали.

Ферментативный гидролиз крахмала проводили при 50°С в закрытых бюксах. Растворы ферментных препаратов перед введением в реакционный объем пропускали через микропористую мембрану с диаметром пор 0,2 мкм. Содержание препарата амилосубтилин ГЗх в реакционной среде составляло 0,333% от массы крахмала, препарата глюкаваморин ГЗх – 1% от массы крахмала. Массовое содержание ионогенного полисахарида (ИП) в реакционной среде составляло 1% от массы крахмала.

Влияние ИП на ферментативный гидролиз крахмала оценивали по динамике накопления восстанавливающих сахаров (ВС) в реакционном объеме. Содержание ВС определяли по методу Шомоди-Нельсона [12].

Получение ИП и их характеристика

Сульфатированные (анионные) полисахариды

Сульфат целлюлозы (СЦ) получали методом сульфатирования целлюлозы комплексом пиридин-SO_3, подробно описанным в работе [13]. Нами исследованы образцы со степенью сульфатирования 0,8 и 1,4, соответственно обозначенные как СЦ-0,8 и СЦ-1,4. ИК: 1240 $см^{-1}$ $v_{ас\ ср}$ (S=O); 810 $см^{-1}$ $v_{вс}$ (C-OS); 3400 $см^{-1}$ $v_{ас}$ (OH). ЯМР ^{13}C (D_2O), δ, м.д. (I, Гц): 100,8 (C_1), 79,2 (C_2-OSO_3^-), 78,1, 75,1 и 73,3 (C_3-C_5), 66,7 (C_6-OSO_3^-).

Сульфат карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ) получали сульфатированием карбоксиметилцеллюлозы хлорсульфоновой кислотой в ДМФА по методу [10]. ИК (KBr): 1626 $см^{-1}$ ($υ_{COO^-}$), 1240 $см^{-1}$ ($υ_{SO2}$), 814 $см^{-1}$ ($υ_{SO}$). ЯМР ^{13}C (D_2O) δ, м.д. (I, Гц) 61,6 (C_6), 75,3 (C_5), 79,8 (C_4), 76,1 (C_3), 74,7 (C_2), 102,8 (C_1), 71,8 (CH_2 при C_6), 72,8 и 68,1 (C-2S и C-6S), 179,3 (C=O).

Сульфат тритилцеллюлозы (СТЦ) получали сульфатированием 6-О-тритилцеллюлозы комплексом пиридин-SO_3 в ДМФА при 60°С. Полученный полимер осаждали ацетоном, промывали этиловым спиртом, обрабатывали раствором NaOH и очищали методом диализа.

ИК (KBr): 3061 $см^{-1}v_{ас}$ (OH), 1489 $см^{-1}$; 1261 $см^{-1}$, 810 $см^{-1}$ $v_{вс}$ (C-OS); 767 $см^{-1}$. ЯМР ^{13} C (D_2O) δ, м.д. (I, Гц) 59,83 (C6), 72-80 (C2-C5), 100,84 (C1), 141,22-147,28 (Ar).

Сульфат инулина (СИ) получали сульфатированием инулина комплексом пиридин-SO_3 в ДМФА при 25°С. Полученный полимер осаждали ацетоном, промывали этиловым спиртом, обрабатывали раствором NaOH и очищали. ИК (KBr): 3404 $см^{-1}$ $v_{ас}$ (OH), 2096 $см^{-1}$ (CH_2); 1165 $см^{-1}$($υ_{SO2}$); 817 $см^{-1}$ $v_{вс}$ (C-OS). ЯМР ^{13}C (D_2O) δ, м.д. (I, Гц) 61,66, 75,02, 77,73, 81,70, 103,84.

Результаты и их обсуждение

На основе растительных полисахаридов – инулина и целлюлозы – нами получены сульфатированные полисахариды, отличающиеся по моносахаридному составу исходных соединений, степени сульфатирования, наличию дополнительных функциональных групп. Характеристика и схема строения полученных производных представлены в табл.1.

Исследование влияния ИП на ферментативный гидролиз крахмала

В результате воздействия эндоамилаз препарата амилосубтилин Г3х на крахмал без добавок сульфатированных производных целлюлозы происходит быстрая деполимеризация макромолекул крахмала и ускоренное накопление ВС в реакционной среде (рис. 1). Однако процесс гидролиза фактически выходит на стационарный уровень после 1 часа гидролиза, вероятно, вследствие недостаточного количества фермента, способного расщеплять 1,6-α-связи крахмала.

Как видно из данного рисунка, наличие в реакционной среде сульфатированных полисахаридов в различной степени влияет на процесс накопления продуктов гидролиза крахмала под действием эндоамилаз, причем, как и в случае гидролиза без добавок ИП, кривая накопления ВС выходит на стационарный уровень приблизительно после 30 мин. от начала процесса.

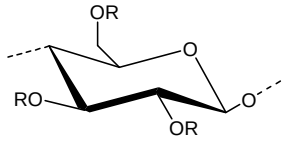
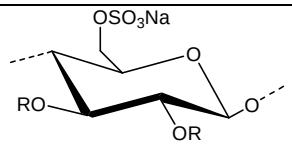
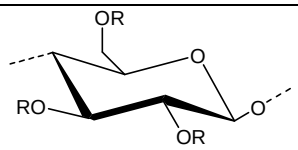
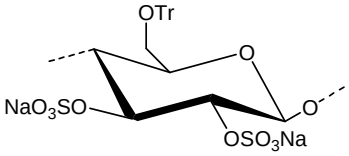
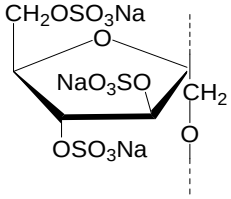
Наибольшая ингибирующая способность наблюдается при введении СТЦ – производного целлюлозы, содержащего сульфатные группы при втором и третьем углеродном атоме элементарного звена и объемный гидрофобный заместитель (тритильную группу) при шестом углеродном атоме. В данном случае отмечается практически полное отсутствие накопления продуктов гидролиза. Наименьшую ингибирующую активность по отношению к эндоамилазам среди сульфатированных полисахаридов проявил препарат СИ. В группе СЦ более высокую ингибирующую активность показал препарат с большей степенью замещения (СЦ-1,4). Высокой ингибирующей активностью отличается СКМЦ. Таким образом, внутри группы сульфатированных производных целлюлозы наблюдается увеличение ингибирующей активности по отношению к эндоамилазам препарата амилосубтилин с увеличением содержания сульфатных групп. Хотя СИ обладает наибольшей степенью сульфатирования из представленных полиса-

харидов, его наиболее низкая ингибирующая активность может объясняться тем, что в отличие от производных целлюлозы, полимерная цепь которых построена из остатков глюкозы, цепь СИ состоит из остатков фруктозы. Отсюда с большой долей вероятности можно заключить, что именно различие в строении исходной полимерной цепи приводит к различию ингибирующих свойств среди полисахаридов, функционализированных одинаковым образом.

Добавка сульфатированных полисахаридов оказывает значительно меньшее влияние на накопление продуктов гидролиза крахмала, чем в случае эндоамилаз препарата амилосубтилин (рис. 2). Кривые накопления ВС при использовании глюкаваморина Г3х имеют более пологий вид ввиду того, что превалирующий фермент глюкоамилаза при незначительной эндоамилазной активности в препарате обеспечивает постоянную скорость накопления продуктов гидролиза за весь период реакции.

Таблица 1

Сульфатированные полисахариды и их характеристика

Анионный полисахарид	Основное структурное звено	Заместитель, R	Степень замещения
СЦ-0,8		H, SO_3Na	0,8
СЦ-1,4		H, SO_3Na	1,4
СКМЦ		CH_2COONa, SO_3Na	CH_2COONa – 1,1; SO_3Na – 2,0
СТЦ		–	SO_3Na – 2,0
СИ		–	3,0

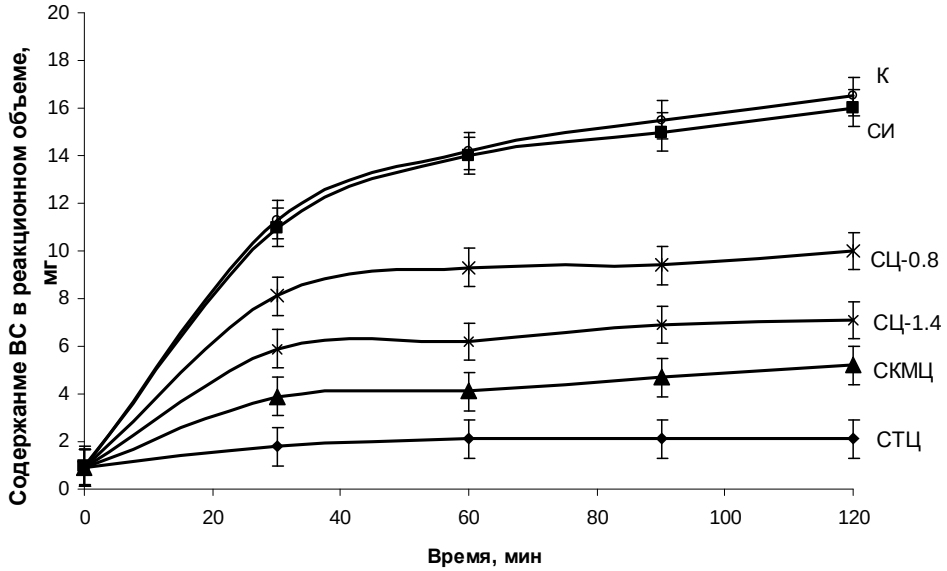


Рис. 1. Накопление продуктов гидролиза крахмала под воздействием энодоамилаз препарата Амилосубтилин ГЗх в присутствии сульфатированных полисахаридов.

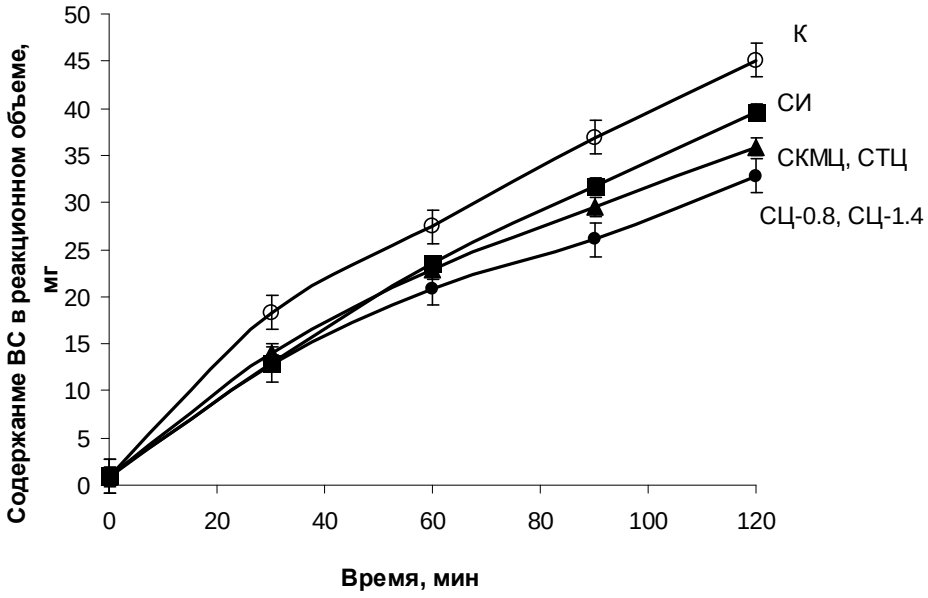


Рис. 2. Накопление продуктов гидролиза крахмала под воздействием экзоамилаз препарата Глюкаваморин ГЗх в присутствии сульфатированных ИП.

Расположение сульфатированных полисахаридов в ряду активности ингибирования несколько отличается от предыдущего случая. Наибольшей ингибирующей активностью отличается СЦ, причем препараты со степенью замещения 0,8 и 1,4 показывают равные активности. Наименее ингибирующая активность выражена для СИ. Препараты сульфатированной целлюлозы, содержащие в отличие от СЦ дополнительные функциональные группы (карбоксиметильные для СКМЦ и тритильные для СТЦ), располагаются в середине этого ряда (рис. 2). Следовательно, при добавке сульфатированных полисахаридов к субстрату, гидролизуемому препаратом глюкаваморин ГЗх, ингибирующая активность не

зависит от степени сульфатирования, в отличие от подавления процесса гидролиза крахмала эндоамилазами препарата амилосубтилин ГЗх, а определяется структурой полисахарида, в частности, присутствием дополнительных функциональных групп, т.е. зависит от способности максимально приблизить заряженные сульфатные группы к блокируемым участкам аминокислотной последовательности фермента. В этом случае строение цепи полисахарида или наличие дополнительных объемных заместителей, экранирующих сульфатные группы и не участвующих в электростатическом взаимодействии (см. СТЦ, СКМЦ), определяет снижение ингибирующей способности полимера.

Обобщая результаты воздействия анионных ИП на процессы ферментативного гидролиза крахмала, отметим, что сульфатированные производные целлюлозы с более высокой степенью сульфатирования при введении в систему субстрат-фермент проявляют наибольшую ингибиторную активность. Наиболее универсальным ингибитором из использованных в данной работе сульфатированных полисахаридов является СТЦ. Этот полимер практически полностью ингибировал процесс гидролиза крахмала под воздействием эндоамилаз препарата Амилосубтилин ГЗх и проявлял сравнительно высокую ингибирующую активность в остальных случаях. Похожую универсальность, но с несколько меньшей активностью проявлял препарат СКМЦ. Препараты СЦ, являясь наилучшими из представленных анионных ИП ингибиторами экзоамилаз препарата Глюкаваморин ГЗх, в остальных случаях сильно уступают в ингибиторной активности препаратам-лидерам, вероятно, вследствие меньшей степени сульфатирования (см. табл. 1). Это согласуется с результатами нашей предыдущей работы [9] и работами других авторов [15] о том, что ингибирующая способность ИП связана с образованием электростатических связей между положительно заряженными цепями полисахаридов и противоположно заряженными участками аминокислотной последовательности ферментов. Такое электростатическое взаимодействие приводит к нарушению пространственно-упорядоченной структуры фермента и к потере активности по отношению к субстрату.

Заключение

Таким образом, показано, что ИП ингибируют процесс ферментативного расщепления крахмала, при этом ингибирующий эффект зависит, прежде всего, от природы и плотности боковых заряженных функциональных групп, а также полисахаридной основы ИП. Полученный результат можно объяснить образованием интерполимерных комплексов между цепями ИП и участками аминокислотных последовательностей ферментов, что приводит к нарушению нативной структуры и как следствие – снижению активности последних. В целом ингибирующая активность возрастает с увеличением плотности ионогенных групп в моносахаридных звеньях ИП.

Практическое использование данных результатов перспективно, прежде всего, в биотехнологических процессах микробиологического синтеза амилолитических ферментов, а также для создания новых физиологически активных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Химические аспекты энергетики» (Проект 09-П-3-1021).

Литература

1. Fukuda C., Kollmar O. Anionic polysaccharides a class of substances with hepatoprotective and antiadhesive properties in rat liver preservation // Transpl. Int. 2002. Vol. 15. P. 17–23.
2. Усов А.И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. № 2. С. 7–20.
3. Richter A., Wagenknecht W. Synthesis of amylose acetates and amylose sulfates with high structural uniformity // Carbohydrate Research. 2003. Vol. 338. P. 1397–1401.
4. Groth Th., Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose // Biomaterials. 2001. № 22. P. 2719–2729.
5. Chaidedgumjorn A., Toyoda H., Woo E. Effect of (1,3) and (1,4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity // Carbohydrate Research. 2002. V. 337. P. 925–933.
6. Hamdy A. Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae // Current Microbiology. 2000. V. 41. P. 232–238.

7. Vishu Kumar B.A., Varadaraj M.C., Tharanathan R.N. Low Molecular Weight Chitosan-sPreparation with the Aid of Pepsin, Characterization, and Its Bactericidal Activity // Biomacromolecules. 2007. № 8. P. 566–572.
8. Matsuda M., Shigeta S., Okutani K. Antiviral Activities of Marine Pseudomonas Polysaccharides and Their Oversulfated Derivatives // Mar. Biotechnol. 1999. V. 1. P. 68–73.
9. Тарабукин Д.В., Торлопов М.А. Влияние хитозана и его производных на деградацию крахмала под действием амилаз // Вестник биотехнологии. 2010. Т. 6. № 2. С. 23–27.
10. Сабурова Е.А., Бобрешова М.Е., Елфимова Л.И. Ингибиторное действие полиэлектролитов на олигомерные ферменты // Биохимия. 2000. Т. 65. № 8. С. 1151–1161.
11. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // ЖПХ. 1966. № 1. С. 176–180.
12. Полыгалина Г.В., Чередниченко В.С., Римарева Л.В. Определение активности ферментов. М.: ДеЛи принт, 2003. С. 321.
13. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 55–61.
14. Casettari L., Vllasaliu D., Mantovani G. Effect of PEGylation on the toxicity and permeability enhancement of chitosan // Biomacromolecules. 2010. № 11. P. 2854–2865.
15. Saburova E.A., Tikhonenko S.A., Dybovskaya Yu.N., Sukhorukov B.I. Changes in the activity and structure of urease in the interaction with polyelectrolytes // Russian Journal of Physical Chemistry. 2008. Vol. 82. № 3. P. 468–474.

Конференции

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

С 30 мая по 1 июня 2011 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН состоялась **Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов».** Организаторами выступили Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Нанотехнологическое общество России, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева.

Общее число участников конференции составило 121 человек, из них 92 – молодые ученые.

Проведение молодежных научных конференций призвано активизировать научно-исследовательскую деятельность молодых ученых, способствовать расширению связей между различными научными направлениями.

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН значительное количество молодых ученых и специалистов, действует Совет молодых ученых. Участие в конференции позволяет молодым ученым сообщить о последних полученных данных своей работы, получить оценку, конструктивную критику и советы. Именно это являлось основной задачей Всероссийской молодежной научной конференции **«Химия и технология новых веществ и материалов».** В работе конференции приняли участие ученые из ВУЗов и академических учреждений страны.

С приветствием и напутственными пожеланиями к участникам конференции выступил член-корреспондент РАН, директор Института химии Коми НЦ УрО РАН А.В. Кучин. Во вступительном слове он подчеркнул актуальность и важность развития как фундаментальных, так и прикладных исследований в области химии для получения новых веществ и материалов. Особое внимание А.В. Кучин уделил химическим веществам, полученным с использованием растительного и минерального сырья Республики Коми. Он отметил важность привлечения молодежи к решению актуальных и сложных задач в области химии и химической технологии.

Основные направления работы Всероссийской молодежной научной конференции были посвящены достижениям в области химии и технологии новых веществ. Работы в данной области ведутся в Институте химии Коми НЦ УрО РАН. В результате многолетних фундаментальных и прикладных исследований получены важные результаты, которые нашли широкое применение в промышленности и признание в различных научно-исследовательских центрах. Программа конференции включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов по следующим научным направлениям:

- Строение и свойства новых керамических и композиционных материалов;
- Физико-химические основы технологии наноразмерных и наноструктурированных материалов;
- Структура, свойства и химическая модификация природных соединений;
- Технология и биотехнология растительных веществ.

Основные направления работы секций «Строение и свойства новых керамических и композиционных материалов», «Физико-химические основы технологии наноразмерных и наноструктурированных материалов» были посвящены новейшим достижениям в области создания наноразмерных частиц, керамического и композиционного материаловедения. Отмечены работы по получению материалов с использованием наноразмерных систем с различной структурой. В качестве прикладных интересными оказались работы по получению катализаторов, сорбентов и мембран из природного минерального сырья.

Устные и стендовые доклады направлений «Структура, свойства и химическая модификация природных соединений» и «Технология и биотехнология растительных веществ» были посвящены изучению низко- и высокомолекулярных компонентов растительного сырья, синтезу аналогов и производных природных соединений, изучению физиологической активности этих соединений. На конференции было отмечено, что существенно по-

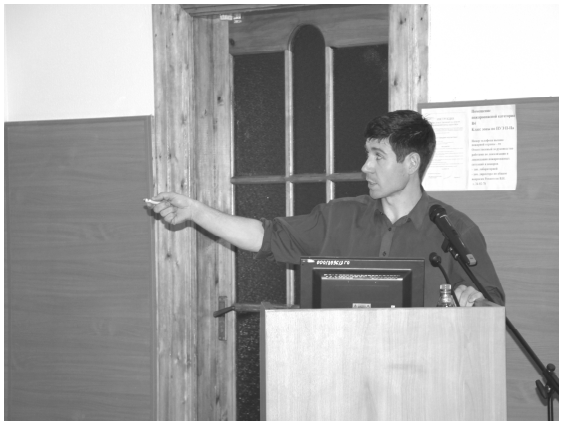
высились возможности использования природных соединений, в частности растительных полисахаридов. Выделялись работы по получению соединений, обладающих ценными физиологическими и биологически активными свойствами.

С устными и стендовыми докладами выступали молодые ученые и специалисты, работающие в учебных заведениях, научно-исследовательских организациях; студенты, аспиранты, а также их научные руководители (в возрасте до 35 лет включительно). Лучшие доклады были рекомендованы для публикации в журнале «Известия Коми НЦ УрО РАН». В рамках конференции проходил традиционный ежегодный конкурс научных работ молодых ученых Института химии. Для определения победителей была сформирована комиссия из ведущих ученых Института химии. Члены комиссии отметили высокий уровень докладов и хорошее владение научным материалом аспирантов и молодых ученых. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.

Большой интерес вызвали работы междисциплинарного характера. Особую роль отвели трудам биохимического и наноструктурного направлений.

Во время экскурсии по Институту химии участников конференции ознакомили с приборной базой и основными достижениями Института. Были установлены новые контакты и выражены намерения о сотрудничестве.

Участники конференции отметили высокий уровень организации конференции и выразили благодарность ее организаторам.



VII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»

3–5 октября 2011 г. в г. Сыктывкар состоялась **VII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ».** Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Министерства экономического развития РК и Министерства культуры РК.

Конференция по указанной тематике является регулярной (раз в два года) и проводилась в городах: Санкт-Петербург, Сыктывкар, Казань, Уфа, Саратов. На конференции рассматриваются актуальные направления химии природных соединений фундаментального и прикладного характера. В ее рамках регулярно проводится школа молодых ученых и круглый стол по инновационным разработкам с целью привлечения инвесторов.

Важным и ничем не заменимым условием успешной научно-исследовательской работы является личное общение с коллегами и единомышленниками по научным вопросам, представляющим взаимный интерес. Научная программа VII Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» включала доклады по следующим направлениям:

1. Изучение состава низкомолекулярных компонентов растительного сырья; синтез аналогов и производных природных соединений.

2. Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ.

3. Лесохимия – технология веществ и материалов.

С приветствием к участникам конференции выступили: акад. Ю.С. Оводов, председатель Коми научного центра УрО РАН, чл.-корр. РАН А.М. Асхабов, чл.-корр. РАН А.В. Кучин, министр экономического развития Республики Коми А.И. Шеремет. Было отмечено, что подобные мероприятия наиболее актуальны для Республики Коми, поскольку здесь находятся самые большие нетронутые леса в Европе, территория которых составляет 32 600 км². Лес Коми стал первым признанным ЮНЕСКО объектом всемирного наследия и является одной из главных ценностей России. Коми научный центр имеет опыт тесного сотрудничества с Министерством экономического развития РК по развитию инновационных научных разработок по рациональному природопользованию. Высказана надежда, что конференция будет плодотворной, позволит узнать о новых фундаментальных и прикладных исследованиях, а их результаты найдут применение в промышленности и следующих научно-исследовательских разработках.

В рамках конференции представлено и обсуждено восемь пленарных, 21 устный и 60 стендовых докладов. В целом участники конференции отметили высокий уровень и актуальность представленных научных докладов и сообщений.

Выделение растительных метаболитов, их химическая модификация с целью получения новых перспективных соединений, обладающих высокой физиологической активностью – одно из актуальных направлений химии природных соединений. Тематика предложенных докладов касалась различных аспектов химии природных соединений:

- перспективы получения и использования биологически активных растительных веществ;
- химия производных терпеноидов;
- создание высокоэффективных лекарственных средств на основе терпеноидов и их синтетических аналогов;
- технология новых веществ и материалов.

В рамках школы молодых ученых к.х.н. Спирихиным Л.В. был сделан доклад, посвященный современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению структуры дитерпеновых алкалоидов. Показано использование комплекса методов ЯМР спектроскопии ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, одномерных и двумерных HSQC, HMBC, COSY, NOESY, TOCSY.

В рамках конференции состоялось заседание круглого стола **«Проблемы и перспективы развития лесохимии»**. Представитель Биохимического холдинга «ОРГХИМ» д.х.н. А.Б. Радбиль доложил о достижениях ЗАО «Сибирский лесохимический завод» по глубокой переработке скипидара. СЛХЗ – это крупнейший в России завод, осуществляющий глубокую переработку скипидара с объемом

выпуска товарной скипидарной продукции более 3500 т/год. Д.б.н. Володин В.В. представил свои разработки по получению фармакологических фитопрепаратов и ценных веществ из растительного сырья, к.х.н. Хуршкайнен Т.В. выступила с докладом «Лесохимия для инноваций в сельском хозяйстве» по инновационным разработкам Института химии Коми НЦ и ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии КНЦ УрО РАН».

Участники круглого стола отметили высокий уровень и актуальность представленных докладов, которые отразили достижения и перспективы внедрения научных разработок в области лесохимии и биотехнологии в производство.

Участниками конференции **«Химия и технология растительных веществ»** было принято решение:

1. Укреплять связи промышленности и науки для производства лесохимической продукции мирового уровня.

2. Приглашать на конференции директоров и руководителей лесохимических предприятий.

3. Для успешного продвижения и внедрения в производство научных разработок необходимо заключать соглашения с инвесторами на самых первых этапах исследований.

4. Для решения проблем с утилизацией древесных отходов необходимо провести фундаментальные и прикладные исследования всей биомассы леса.

5. Провести совещание по глубокой переработке биомассы леса с привлечением ведущих специалистов научно-исследовательских, высших учебных заведений, лесохимических предприятий и фонда поддержки малых форм предприятий в научно-технической сфере на уровне Правительства России.

6. Провести VIII Всероссийскую конференцию «Химия и технология растительных веществ» через два года на базе Балтийского Федерального Университета им. И.Канта (г. Калининград).

Участники VII Всероссийской научной конференции
«Химия и технология растительных веществ» на экскурсии в с. Куратово.

XIX МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ (26–30 СЕНТЯБРЯ 2011 г., г. ВОЛГОГРАД)

26–30 сентября в г. Волгоград прошел **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.** Организаторами форума выступили: Российская академия наук, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Администрация Волгоградской области, Министерство образования и науки РФ, Национальный комитет российских химиков, Российский союз химиков.

В работе XIX Менделеевского съезда приняли участие около 3 тыс. специалистов. Прибыли в Волгоград для очного участия в научном форуме 1230 делегатов. Из них 1154 – граждане Российской Федерации, 47 чел. – из ближнего зарубежья и 30 – из дальнего, в том числе из Германии, Франции, Испании, Японии, США, Канады и др. стран.

Пленарные заседания съезда проходили в Центральном концертном зале (ЦКЗ), секционные доклады обсуждались на базах четырех вузов: Волгоградского государственного технического университета, Волгоградского государственного социально-педагогического университета, Волгоградского государственного медицинского университета, Волгоградской академии государственной службы, а также Волгоградского планетария. На пленарных заседаниях было сделано 27 докладов, на секционных – 242 устных сообщения. Активная дискуссия велась по стендовым докладам, которых было представлено около 700.

За все время съезда в самом крупном зале города – Центральном концертном зале – не было свободных мест.

Церемония открытия началась с выступления президента съезда академика РАН О.М. Нефедова, подчеркнувшего особую значимость нынешнего форума, который проводится в Международный год химии. Он также отметил масштабность и представительность XIX Менделеевского съезда, в работе которого принимают участие около 3 тыс. человек, из них свыше 1 тыс. – молодые ученые и специалисты, что, по его мнению, особенно важно.

Сопредседатель съезда, глава администрации Волгоградской области А.Г. Бровко зачитал приветствие Президента Российской Федерации Д.А. Медведева, направленное участникам XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, с пожеланиями успешной и плодотворной работы. Затем губернатор от имени всех волгоградцев и от себя лично поприветствовал собравшихся на волжской земле.

Поступившие приветствия от заместителя председателя правительства России С.Б. Иванова с пожеланием успешных начинаний и перспективных планов, а также от председателя комитета по образованию и науки Федерального Собрания Ю.Н. Солонина зачитал академик О.М. Нефедов.

Генеральный секретарь Международного союза теоретической и прикладной химии, профессор из австралийского университета Блэк Дэвид передал приветствие от ИЮПАК.

Работа съезда открывалась пленарными заседаниями, затем начинались секционные заседания с последующей стендовой сессией. Таким образом, продолжительность рабочего дня составляла около 12 часов.

В день открытия съезда с пленарными докладами выступили: акад. РАН С.М. Алдошин «Достижения и инновационные перспективы химической науки»; Ада Йонат, ученая из Израиля, одна из четырех женщин мира – лауреатов Нобелевской премии по химии, результаты своих исследований она представила в докладе «Удивительные рибосомы»; акад. Ю.А. Золотов «Российская химия: сквозь призму времени»; чл.-корр. РАН И.А. Новаков «Основные направления развития химической науки и промышленности Нижневолжского региона».

27 сентября пленарную секцию открыл доклад одного из организаторов нанотехнологического общества России академика Ю.Д. Третьякова «Нано-революция в химии и технологии», затем выступили проф. Томас Торрес из Испании – известный ученый-химик, специалист в области макрогетероциклических соединений, акад. И.И. Моисеев с докладом «Основной органический синтез – от Зинина до наших дней», Роже Гиляр (Франция) – «Разработка новых органо-неорганических материалов для поглощения кислорода и углекислого газа», акад. Е.Н. Каблов представил доклад «Материалы и химические технологии для авиационно-космической техники».

Пленарное заседание третьего дня работы XIX Менделеевского съезда было посвящено проблемам биохимии. Первым выступил акад. М.А. Островский с докладом «Фотохимия и молекулярная физиология зрения». Профессор А.В. Кабанов представил доклад об использовании полимеров, имеющих растворимые и нерастворимые части, в лечении сложных видов рака; чл.-корр. РАН С.О. Бачурин – «Подходы медицинской химии в направленном конструировании инновационных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний»; ученый из США, проф. Равиндра Пандей – «Визуализация опухоли и фототерапия: от мономеров к наноплатформам»; акад. В.А. Стоник – «Новые природные соединения. Структуры и биологическая активность».

По завершении пленарных докладов на специализированной выставке, проходившей в холле ЦКЗ, участники съезда ознакомились с продукцией и разработками предприятий. Свои экспозиции представили ОАО «Себряковцемент», проектный институт «Гипросинтез», ВНТК (филиал) ВолгГТУ, ВОАО «Химпром», ОАО «ЕвроХим-ВолгаКалий», ВМЗ «Красный Октябрь» и др.

Насыщенной была программа четвертого дня работы съезда – 29 сентября. По традиции он начался пленарным заседанием. В этот день с докладами выступили: акад. В.Н. Пармон «Проблемы катализа в химии»; акад. С.Н. Хаджиев «Синтез и применение наноразмерных гетерогенных катализаторов – перспективное направление реализации нанотехнологий в химии и нефтехимии»; акад. М.П. Егоров «Аналоги карбенов: генерирование, прямое спектроскопическое обнаружение, реакционная способность и механизмы реакций».

Академик В.Н. Чарушин представил доклад «Некатализируемые металлами SNH кросс-сочетания аренов и гетаренов», проф. Берлинского Университета Гумбольдта Иоахим Зауэр – «Атомистическое понимание гетерогенного катализа. Квантовая химия в согласии с экспериментом», чл.-корр. РАН Н.П. Тарасова – «Зеленая химия в контексте устойчивого развития».

Заключительное пленарное заседание **XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии** открыл акад. Л.И. Леонтьев с докладом «Российская металлургия: состояние, проблемы, пути их решения», далее выступили чл.-корр. РАН У.М. Джемилев – «Новые достижения в синтезе циклопропанов и макрокарбоциклов с участием металлокомплексных катализаторов», акад. В.И. Минкин – «Органические и металлоорганические соединения с фоторегулируемыми свойствами для молекулярных переключателей, молекулярной памяти и фотодинамических хемосенсоров», акад. Б.Ф. Мясоедов – «Современные проблемы радиохимии». Профессор из Канады Ив Дори свое выступление «Дизайн, синтез и исследование супрамолекулярных нанотрубок на основе макролактамов с двойными и тройными связями в боковой цепи» представил в виде 3D-презентации, акад. А.И. Коновалов – «Супрамолекулярные системы – мост между неживой и живой материей».

Секционные заседания проходили по следующим направлениям:

1. Фундаментальные проблемы химической науки (руководители: акад. О.М. Нефедов, акад. М.П. Егоров).
2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы (руководители: акад. Ю.Д. Третьяков, акад. Е.Н. Каблов).
3. Физико-химические основы металлургических процессов (руководители: акад. Л.И. Леонтьев, акад. В.Т. Калинников).
4. Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков (руководитель: проф. С.В. Голубков).
5. Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители (руководители: акад. А.Ю. Цивадзе, акад. И.И. Моисеев).
6. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья (руководители: акад. В.Н. Пармон, акад. С.Н. Хаджиев).
7. Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа (руководитель: акад. Ю.А. Золотов).
8. Химическое образование (руководители: акад. П.Д. Саркисов, акад. В.В. Лунин).

На первой секции устный доклад сделала С.А. Рубцова (Рубцова С.А., Демакова М.Я., Судариков Д.В., Родыгин К.С., Кучин А.В. «Асимметрическое окисление полифункциональных сульфидов») и представила следующие постерные доклады:

Доклад академика РАН Егорова М.П.

Доклад академика РАН Чарушина В.Н.

- ✓ Демакова М.Я., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. «Синтез монотерпеновых хиназолинсодержащих сульфидов»;
- ✓ Изместьев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. «Синтез новых неоментилсульфинилсодержащих соединений»;
- ✓ Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В. «Окисление 3-метил-2-меркаптохиназолин-4-она диоксидом хлора»;
- ✓ Логинова И.В., Чукичева И.Ю. «Использование диоксида хлора для окисления замещенных фенолов».

В работе второй секции были представлены следующие стендовые доклады:

- ✓ Ситников П.А., Кучин А.В., Рябков Ю.И., Белых А.Г., Васенева И.Н. «Разработка композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров и высокодисперсных неорганических наполнителей».
- ✓ Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Ситников П.А., Васенева И.Н., Кучин А.В. «Влияние способа модификации целлюлозы на ее реакционную способность с компонентами эпоксиполимерной матрицы».
- ✓ Истомин П.В., Надуткин А.В., Истомина Е.И. «Получение керамических композитов с наноламинатной матрицей на основе Ti_3SiC_2».
- ✓ Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. «Получение Ti_3SiC_2 силицированием карбидов и оксикарбидов титана парами SiO».

29 сентября на базе Волгоградского государственного технического университета прошел **VII Отчетно-выборный съезд Российского химического общества.** В программе заседания значилось три основных вопроса: итоги и основные направления деятельности РХО, отчет ревизионной комиссии и выборы руководящих органов РХО им. Д.И. Менделеева.

После выступления докладчиков и обсуждения представленной ими информации президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева вновь был избран академик Павел Джибраелович Саркисов. Утвержден новый состав правления и Президиума РХО им. Д.И. Менделеева. В состав правления и Президиума единогласно был избран чл.-корр. РАН А.В. Кучин.

*Информация подоставлена Ситниковым П.А., Рубцовой С.А., Истоминой Е.И., Кучиным А.В., с использованием материалов сайта***: www.mendeleev2011.vstu.ru.**

Общее фото участников XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

События

4–7 июля 2011 г. состоялась пятилетняя комплексная проверка деятельности Института химии.

В соответствии с постановлением Президиума РАН № 3 от 18.01.2011 г. «Об утверждении Плана-графика проведения комплексных проверок научных учреждений РАН на 2011 г.», распоряжением Президиума УрО РАН от 28.04.2011 г. № 52а «О проведении комплексной проверки Учреждения Российской академии наук Института химии Коми НЦ Уральского отделения РАН» и приказом Коми НЦ УрО РАН от 20.05.2011 г. №32 «О комплексной проверке Учреждения Российской академии наук Института химии Коми НЦ УрО РАН» для плановой проверки деятельности Института химии Коми Научного центра Уральского отделения РАН за период 2006–2010 гг. была создана комиссия в составе:

Егоров Михаил Петрович председатель комиссии	- академик РАН, директор Института органического синтеза им. Н.Д. Зелинского (г. Москва)
Зайков Юрий Павлович зам. председателя	- д.х.н., директор Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург)
Кузнецова Ольга Александровна ученый секретарь	- к.х.н., начальник Управления научных исследований УрО РАН (г. Екатеринбург)
Асхабов Асхаб Магомедович	- чл.-корр. РАН, Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар)
Овчаренко Виктор Иванович	- чл.-корр. РАН, зам. директора по научной работе Института «Международный томографический центр» СО РАН (г. Новосибирск)
Музафаров Азиз Мансурович	- чл.-корр. РАН, зав. лабораторией синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва)
Кукушкин Вадим Юрьевич	- чл.-корр. РАН, зав. кафедрой физической органической химии С.-Пб. Университета (г. С.-Петербург)
Рочев Валерий Яковлевич	- д.х.н., профессор ИХФ РАН (г. Москва)
Медведев Аркадий Спартакович	- д.м.н., зам. директора по научной и инновационной деятельности, зав. лаб. клинической и прикладной физиологии Института физиологии НАН Беларуси (г. Минск)
Матвеенко Валерий Павлович	- академик РАН, член Комиссии по оценке результативности работы научных организаций РАН (г. Екатеринбург)
Аюбашев Борис Васильевич	- зам. председателя УрО РАН (г. Екатеринбург)
Гаврилова Наталья Борисовна	- начальник Отдела руководящих кадров и аспирантуры УрО РАН (г. Екатеринбург)
Бровина Александра Александровна	- к.и.н., начальник отдела «Научный архив и энциклопедия» Президиума Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар)
Гогин Александр Сергеевич	начальник Отдела по имуществу и земельным фондам Президиума Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар)
Екимов Андрей Иванович	- ведущий инженер Отдела охраны труда и техники безопасности Президиума Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар)
Игнатенкова Лариса Аркадьевна	- руководитель Центра метрологии и сертификации УрО РАН «Сертимет» (г. Екатеринбург)
Поморцева Наталья Юрьевна	- начальник Отдела интеллектуальной собственности УрО РАН (г. Екатеринбург)

Согласно постановлению Президиума УрО РАН №9-2 от 17.11.2011 г. «О результатах комплексной проверки Учреждения Российской академии наук Института химии Коми НЦ УрО РАН» было решено одобрить научную, научно-организационную, финансовую и административно-хозяйственную деятельность Института химии Коми НЦ УрО РАН за 2006-2010 гг. и продолжить работу по основным направлениям научной деятельности Института, утвержденным постановлением Президиума РАН от 24.06.2008 г.№448.

- фундаментальные проблемы реакционной способности химических соединений, механизмы химических реакций, методология органического и неорганического синтеза;
- научные основы экологически безопасного и ресурсосберегающего использования растительного сырья и его компонентов для получения химических продуктов и материалов;
- физико-химические основы технологии получения керамических, композиционных и нано-материалов с использованием синтетического и природного (минерального и растительного) сырья; создание новых веществ и материалов на основе полимеров растительного происхождения;
- фундаментальные проблемы получения физиологически активных соединений на основе синтетических, полусинтетических и природных веществ; асимметрический синтез.

Комиссия отметила оригинальность научных направлений Института, перспективность и востребованность практических приложений получаемых результатов. Положительно оценила деятельность аспирантуры по подготовке кадров высшей квалификации за период 2006–2010 гг. и отметила значительный рост числа кандидатов наук. Также был отмечен рост числа публикаций сотрудников Института, но работа в этом направлении должна быть продолжена.

Руководству Института химии было рекомендовано обратить внимание на состояние и уровень материально-технической (приборной) базы для проведения исследований в области фармакологии и создания композиционных материалов, т.к. он не соответствует современным требованиям и нуждается в значительной модернизации.

Было предложено усилить работу по публикации обобщающих работ в виде монографий и обзоров, а также статей в научных журналах, имеющих высокий импакт-фактор, продолжить работу по интеграции академической и вузовской наук; учитывая важность полученных результатов по разработке новых и совершенствованию известных технически важных композиционных и керамических материалов, а также наличие сложившихся творческих коллективов исследователей, рассмотреть возможность образования аккредитованного регионального научно-испытательного центра по композиционным материалам (НИЦКМ) на базе лаборатории физико-химических методов исследования. Расширить практику проведения конкурсов на замещение должностей научных работников и заключения с ними срочных трудовых договоров. Установить более тесную корреляцию между оформлением охранных документов, поддержанием патентов в силе и осуществлением конкретных инновационных проектов, обратить особое внимание на строгое выполнение обязательств в сфере управления интеллектуальными правами, возникающих по выполняемым Институтом государственным контрактам.

Активнее развивать международное сотрудничество через проведение совместных научно-исследовательских проектов, принимать участие в Международных совещаниях и конференциях.

Продолжить работу по аттестации рабочих мест.

Руководству Коми НЦ УрО РАН, принимая во внимание возрастающую роль институтов РАН в инновационной деятельности и правовой возможности организации при институтах хозяйственных обществ, обратить внимание на совершенствование правовых форм взаимодействия между Институтом и хозяйственными обществами, использующими интеллектуальную собственность Института, учитывая специфику фундаментальных и прикладных исследований, выполняемых в Институте, оказывать содействие Институту в продвижении инновационных проектов и предложений, включить в план проведения капитального ремонта здание Института и реконструкцию вентиляционной системы, содействовать в подготовке проектных работ капитального ремонта здания Института.

Предусмотреть площади для размещения вновь приобретаемых приборов и оборудо-

вания. Оказать содействие Институту в решении вопроса обеспечения жильем молодых ученых.

Комиссия просит Президиум Уральского отделения РАН: оказать помощь в выполнении предписания Госпожнадзора обеспечения Аварийного источника электроснабжения зданий институтов химии, физиологии, геологии в плане капитального ремонта. Оказать содействие в приобретении современных радиоспектрометров ЭПР И ЯМР. Оказать содействие в трудоустройстве аспирантов и молодых ученых, окончивших аспирантуру, а также в обновлении автопарка Института.

С целью разработки новых технологий в области композиционного материаловедения помочь в обеспечении методического и организационно-технического сопровождения создания НИЦКМ.

Посодействовать Институту в решении вопроса обеспечения жильем молодых ученых.

Информация

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ (СМУ) ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН

16.05.2011 г. на общем собрании молодых ученых Института химии Коми НЦ УрО РАН был избран новый председатель СМУ. Им стал к.х.н., с.н.с. **Павел Васильевич Кривошапкин.**

Основные цели и задачи СМУ Института химии Коми НЦ УрО РАН:

1. Содействие профессиональному и кадровому росту молодых ученых и специалистов Института химии Коми НЦ УрО РАН.
2. Содействие закреплению молодых ученых и специалистов в Институте химии Коми НЦ УрО РАН.
3. Выполнение роли представительного органа молодых ученых и специалистов в Ученом совете, дирекции Института химии Коми НЦ УрО РАН, СМУ Коми НЦ УрО РАН, СМУ УрО РАН, Совете молодых ученых и специалистов Республики Коми и др.
4. Содействие инициативам молодых ученых и специалистов, направленным на решение социально-бытовых проблем.

Деятельность СМУ

Для реализации поставленных целей и задач СМУ Института химии Коми НЦ УрО РАН осуществляет следующие функции:

1. Организует и обеспечивает участие молодых ученых Института химии Коми НЦ УрО РАН в различных молодежных научных конкурсах; принимает участие в обсуждении конкурсных работ и проведении конкурса-экспертизы работ молодых ученых.
2. Инициирует и организует проведение школ-семинаров и школ-конференций молодых ученых, конкурсы научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов Института химии, межинститутских научных семинаров, циклов лекций ведущих ученых, участие молодых ученых во всероссийских и международных конференциях и семинарах.
3. Способствует публикациям молодых ученых, оказывая методическую и организационную помощь.
4. Организует сбор и распространение информации о фондах, оказывающих грантовую поддержку молодым ученым.
5. Способствует поиску форм решения жилищной и других социальных проблем молодежи, работающей в Институте химии Коми НЦ УрО РАН.
6. Содействует организации и проведению спортивно-оздоровительных и культурно-массовых мероприятий среди молодежи и сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН и между институтами Коми НЦ УрО РАН.
7. Проводит экскурсии по Институту химии для школьников, студентов ВУЗов, участников конференций и семинаров, других делегаций.

Перечень мероприятий, организованных и поддержанных СМУ Института химии в 2011 г.:

- Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар).
- Междисциплинарная молодежная конференция совета молодых ученых УрО РАН (г. Сыктывкар).
- Собрание молодых ученых РАН «Прошлое, настоящее и будущее науки в России».
- Проведение экскурсий по Институту химии Коми НЦ УрО РАН для школьников, студентов ВУЗов, участников конференций и семинаров.

- Проведение КВН между молодыми сотрудниками Институтов химии, биологии, физиологии Коми НЦ УрО РАН. **«День аспиранта»** – мероприятие в форме КВН или капустника, проводимое ежегодно СМУ и направленное на знакомство с вновь поступившими в аспирантуру Института химии молодыми исследователями. Традиционно проводится вместе с Институтом биологии и Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН.
- Решение жилищных и социальных вопросов молодежи.
- Проведение семинара для молодых ученых «Как получить научный и тревел грант».
- Фотоконкурс, приуроченный к году химии 2011.
- Фотоконкурс детской фотографии.
- Детское новогоднее выступление.

Отчет о Собрании молодых ученых РАН (г. Москва, 7–11 ноября 2011 г.)

7–11 ноября 2011 года в Москве проходило Собрание молодых ученых Российской академии наук «Прошлое, настоящее и будущее науки в России». В работе Собрания приняли участие более 200 человек. Открытие мероприятия и пленарное заседание проходили 7 ноября в здании Президиума РАН. Из гостей присутствовали вице-президенты РАН акад. В.В. Козлов, акад. С.М. Алдошин, министр образования и науки РФ А.А. Фурсенко, генеральный директор Федерального фонда содействия развитию жилищного строительства А.А. Браверман, президент Национальной ассоциации инноваций и развития информационных технологий (НАИРИТ) О.А. Ускова, вице-президент Фонда «Сколково» по взаимодействию с органами государственной власти и общественностью С.А. Наумов.

Открытие Собрания 7 ноября в здании Президиума РАН: генеральный директор Федерального фонда «РЖС» А.А. Браверман, министр образования и науки РФ А.А. Фурсенко, Председатель СМУ РАН В.А. Мысина., вице-президент РАН академик В.В. Козлов, вице-президент РАН академик С.М. Алдошин, президент «НАИРИТ» О.А. Ускова.

В начале заседания было зачитано приветственное обращение к участникам Собрания от главы правительства РФ В.В. Путина. Академики С.М. Алдошин и В.В. Козлов озвучили наиболее острые проблемы молодых ученых РАН: отсутствие гарантий по трудоустройству после окончания аспирантуры (проблема свободных ставок), низкий уровень заработной платы и стипендий, проблемы социально-бытовой сферы, отсутствие необходимого аппаратного обеспечения НИР и перспектив карьерного роста молодых ученых. Очень информативной была дискуссия молодых ученых с А.А. Браверманом об организации и работе Жилищно-строительных кооперативов (ЖСК).

Академиком В.В. Козловым было отмечено, что в настоящее время на поддержку государства в плане увеличения финансирования науки рассчитывать не приходиться. Для решения кадрового вопроса одним из направлений деятельности является привлечение студентов в научную работу через создание базовых кафедр, организацию научно-образовательных центров. Вице-президент РАН академик С.М. Алдошин в своем докладе уделил большое внимание инновационной деятельности научной молодежи и отметил противоречие: сотрудниками РАН было подготовлено более 1500 инновационных проектов, однако число инновационных предприятий, созданных при учреждениях РАН, в рамках Федерального закона №217 не превышает нескольких десятков. Для решения «жилищного вопроса» молодых ученых РАН в рамках Федеральной программы «Жилище» выделено в 2011–2012 гг. по 1 млрд. руб., на 2013–2014 гг. – по 2 млрд. руб, однако рыночная стоимость 1 м² в ряде регионов (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Новосибирск и др.) гораздо выше, заявленной Министерством регионального развития РФ, что затрудняет реализацию выделенных средств. При организации ЖСК для молодых ученых Федеральным фондом содействия развитию жилищного строительства предусмотрено предоставление льгот: бесплатное подведение коммуникаций до земельных участков, предоставление готовых проектов для малоэтажного строительства и льготное кредитование. Основными критериями для льготного участия молодых ученых в ЖСК являются: наличие ученой степени (кандидат наук до 35 лет и доктор наук до 40 лет), стаж работы в учреждениях РАН не менее 5 лет, нуждаемость в жилье (подтверждается согласно статье №51 Жилищного кодекса РФ в том случае, если земельный участок под ЖСК не принадлежит РАН). В настоящее время рассматривается вопрос о возможности включения в члены ЖСК всех категорий научных сотрудников. В этом случае для них сохраняются практически те же условия, за исключением льготного кредитования. В качестве примера приводился пилотный проект ЖСК «Каинская Заимка», реализуемый в настоящее время в СО РАН.

Общий обзор работы Фонда «Сколково» представил С.А. Наумов. В частности им было отмечено, что в настоящее время сформировано около 100 проблемно-ориентированных проектов, направленных на инновационную модернизацию России.

Председатель Совета молодых ученых РАН В.А. Мысина в докладе «Российская Академия Наук глазами молодых ученых» предложила основные направления модернизации РАН: укрупнение тематических отделений РАН, введение возрастного ценза на занятие административных должностей до 70 лет, сокращение числа академиков и член-корреспондентов РАН, прозрачность финансирования. Также ей отмечено, что стипендия аспирантам должна составлять не менее 10–15 тыс. руб., а для решения проблем трудоустройства молодых ученых необходимо дополнительное увеличение бюджетных ставок до 3000 (в 2011 г. уже выделено 1000 «президентских» ставок для научной молодежи). Помимо этого, с целью предоставления служебного жилья для аспирантов необходима ревизия общежитий РАН.

В ответном слове Министр образования и науки А.А. Фурсенко согласился с необходимостью увеличения стипендий аспирантов путем увеличения бюджетных ассигнований и заранее предусмотренной возможностью оплаты из других источников (гранты, контракты и др.). Увеличение бюджетных ставок и трудоустройство молодых ученых, вероятно, будет осуществимо за счет учреждений РАН, утративших свою актуальность (вследствие изменения штатного расписания последних), а также после введения «постоянных» (штатных) и «переменных» ставок, требующих подтверждения. Предложение СМУ РАН о введении возрастного ценза руководителей в струк-

туре учреждений А.А. Фурсенко предложил ограничить занимание конкретной административной должности двумя сроками. Кроме того, Министр образования и науки РФ предложил СМУ РАН проанализировать тренд развития приоритетных направлений науки в других странах, обозначить место и перспективы РАН в Мировой науке, повысить интеграцию науки с Российской экономикой и мировым сообществом, повысить образовательный потенциал РАН.

С 8 по 11 ноября работа Собрания молодых ученых проходила в пансионате РАН в г. Звенигород. На дискуссионных заседаниях было обсуждено следующее:

- Пилотный проект «Молодой ученый» от Сбербанка, реализуемый в Новосибирске, Екатеринбурге, Нижнем Новгороде, Москве и Краснодарском крае, представляет собой программу по льготному кредитованию молодых ученых РАН с размером процентной ставки 10–10,5%.
- ЖСК. Руководство Федерального фонда содействия развитию жилищного строительства отметило, что в ближайшее время необходимо разработать квалификационные требования и механизмы предоставления социальных выплат (льготное кредитование) для желающих вступить в ЖСК. Молодые ученые обратили внимание представителей фонда, что многие кандидаты наук по причине нехватки научных ставок числятся инженерами и/или работали еще в годы обучения в аспирантуре лаборантами.Следовательно, для предоставления льгот следует учитывать не научный, а общий стаж работы. Со стороны фонда было отмечено, что финансирование строительства на землях РАН начнется только после подписания договора и перечисления 30% от проектной стоимости строительства, которое в свою очередь должно быть закончено в течение трех лет. Несоблюдение сроков строительства грозит передачей земельных участков РАН в ведение фонда. Представители молодых ученых Санкт-Петербурга и Екатеринбурга подняли вопрос о том, что земли РАН, которые планировались под ЖСК, выставлены или ранее выставлялись на коммерческий аукцион. В целом, было отмечено, что образование ЖСК – это эффективный и многообещающий способ решения жилищных проблем молодых ученых. Однако во всех научных центрах РАН надо очень грамотно подойти к вопросу создания ЖСК и обозначить перспективы малоэтажного строительства.
- Основные направления работы фонда «Сколково»: структура, международное сотрудничество и планы фонда. Представители фонда ответили на вопросы молодых ученых, связанных с общей деятельностью фонда, местом фундаментальных работ, правилами проведения экспертиз инновационных проектов и др.
- Возможность совместного решения проблем молодых ученых РАН обсуждалась с председателем наблюдательного совета федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» И.М. Бортником (www.fasie.ru) и Председателем профсоюза РАН В.П. Калинушкиным.

10 ноября прошла встреча молодых ученых с членами координационного совета по делам молодежи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте РФ по науке, технологиям и образованию, на которой рассматривались вопросы по премиям и грантам Президента РФ, деятельности региональных советов молодых ученых и специалистов и возможностях сотрудничества.

СМУ РАН совместно с вице-президентом РАН академиком В.В.Козловым обсудил свои предложения по модернизации РАН, ранее озвученные В.А.Мысиной в докладе, а также проблемы, связанные с предстоящим рейтингованием учреждений РАН и переходом на субсидирование. Региональным Советам молодых ученых рекомендовано «держать на контроле» выполнение распоряжения РАН от 26 апреля 2011 г. №86 о надбавках молодым ученым не менее 60% от суммы их должностных окладов.

Последний день Собрания был посвящен принятию резолюции по работе Собрания.

Информация предоставлена
СМУ Коми НЦ УрО РАН

Юбиляры

Татьяна Владимировна Хуршкайнен

7 марта 2011 года отметила свой юбилей кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель технологической группы Отдела органического синтеза, химии и технологии растительных веществ Института химии **Татьяна Владимировна Хуршкайнен.**

Татьяна Владимировна родилась в с. Койгородок Койгородского района Республики Коми. Окончив школу, в 1978 г. поступила на учебу в Ленинградский технологический институт на факультет органической химии. В 1985 г. успешно закончила его с присвоением квалификации инженера химика-технолога. С 1985–1994 гг. работала инженером-технологом на Ленинградском Производственном Объединении «Красный треугольник». С 1994 г. работает в Институте химии Коми НЦ УрО РАН.

В 2004 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Выделение и исследование кислых компонентов липидов древесной зелени пихты (Abies subirica) и ели (Picea sibirica)».

Т.В. Хуршкайнен – талантливый, активный исследователь, квалифицированный специалист по выделению и разделению жирных и терпеновых кислот из липидных фракций древесной зелени хвойных пород. Она с интересом осваивает новые физико-химические методы исследования, разрабатывает технологические линии для масштабирования микролабораторных методик. Принимает участие и является автором и соавтором докладов, сделанных на совещаниях и конференциях.

К научным интересам Татьяны Владимировны относятся: научные основы переработки и комплексного использования низкомолекулярных компонентов из растительного сырья как источника химических продуктов органического синтеза; изучение физиологических свойств полученных соединений. Она работала над циклом исследований по темам «Выделение природных и получение синтетических производных низкомолекулярных компонентов из растительного сырья», «Химия и технология растительных веществ». В соавторстве является разработчиком эмульсионной технологии переработки древесной зелени хвойных пород, на основе которой был получен биопрепарат «Вэрва» – стимулятор роста растений.

Татьяна Владимировна – азартный турист. Вместе с семьей (муж и две дочери – студентки) не раз покоряла высоты Полярного и Приполярного Урала, Камчатки, Саяна, горного Алтая, оценила красоты Байкала.

В 2006 г. в составе авторского коллектива Т.В. Хуршкайнен награждена Государственной Премией Правительства Республики Коми в области науки им. П.А.Сорокина по теме «Разработка комплексной технологии переработки растительного сырья и получение высокоэффективного препарата «Вэрва»», имеет грамоту Уральского отделения РАН.

Под ее руководством подготовлены и защищены дипломные работы выпускников Сыктывкарского лесного института и Сыктывкарского государственного университета.

Валерий Иванович Ларионов

25 апреля 2011 года отметил юбилей ведущий инженер по охране труда и технике безопасности **Ларионов Валерий Иванович.**

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

С октября 2002 г. Валерий Иванович работает в Институте химии в должности ведущего инженера по охране труда. Он контролирует выполнение требований охраны труда и проводит работу по улучшению условий труда, организует и проводит обучение и проверку знаний сотрудников Института по вопросам охраны труда, а также подготовку членов комиссии и уполномоченных по охране труда на специализированных курсах.

Валерий Иванович контролирует прохождение периодических медосмотров сотрудников Института. Организует проверку состояния и условий труда комиссией по охране труда Института. В 2008 г. им организовано проведение аттестации рабочих мест по условиям труда, оформлены кабинет и уголок охраны труда.

Валерий Иванович осуществляет контроль по обеспечению работников Института средствами индивидуальной защиты, их хранением, ежегодно организует обновление и пополнение медицинских аптечек. Принимает участие в работе экспертной комиссии по определению льгот и компенсаций сотрудникам, готовит соответствующие материалы. Ведет делопроизводство по вопросам охраны труда: поддерживает контакты с городскими и республиканскими службами охраны труда, Управлением «Роспотребнадзора», инспекцией по труду и другими организациями.

По итогам смотра-конкурса по охране труда в номинации «За лучшую организацию работ по охране труда среди организаций города непроизводственной сферы» в 2008 и 2010 гг. Институт химии награжден дипломами за II место, что, несомненно, является заслугой Валерия Ивановича.

В.И. Ларионов ответственно относится к своим обязанностям, пользуется авторитетом среди сотрудников, отзывчив, всегда помогает коллегам. Вместе с тем, он очень интересный разносторонний человек, увлекается моржеванием, рыбалкой.

За многолетний добросовестный труд Валерий Иванович награжден Почетной грамотой Республики Коми.

Борис Алексеевич Голдин

22 декабря 2011 г., не дожив всего неделю до своего 80-летнего юбилея, скончался главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения, доктор геолого-минералогических наук, известный ученый и организатор науки, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Коми, лауреат Государственной премии Республики Коми в области научных исследований **Голдин Борис Алексеевич**.

Научная деятельность Б.А. Голдина была посвящена изучению влияния внешних факторов на структуру и свойства кристаллов, разработку теоретических физико-химических основ технологий и управления процессами получения функциональной и конструкционной керамики, создание перспективных жаростойких керамических и конструкционных материалов с использованием нетрадиционного минерального сырья.

Большое внимание Борис Алексеевич уделял исследованию возможностей промышленного использования богатой минеральной сырьевой базы Республики Коми. Под его руководством были изучены все основные виды минерального сырья РК, имеющие промышленно значимые месторождения: титановый лейкоксен Яреги, каолиниты Пузлы, бокситы Среднего Тимана, марганцевые родохрозиты и фарфоровые камни Приполярья, разнообразные глины. Борис Алексеевич впервые установил северо-западный уральский платино-золото-кобальт-медь-никеленосный рудный пояс, выделил новую перспективную для Урала Патокско-Саблинскую (Западно-Приполярно-Уральскую) платиноносную провинцию.

Б.А. Голдин внес большой вклад в развитие нового научного направления – кристаллохимического синтеза на основе теоретического планирования эксперимента. При этом путем формирования квазиэвтектических, волокнистых гетерогенных и рентгеноаморфных фаз создан ряд неорганических технически важных материалов. Под его руководством изучены и систематизированы закономерности влияния изоморфизма и твердых растворов на физические свойства керамики и керамических композитов.

Сотрудники Отдела химии и физики материалов под руководством Б.А. Голдина занимались исследованием электрофизических свойств керамических материалов, фазовым и структурным анализом новых функциональных и конструкционных материалов с заданными свойствами. В созданной им научной школе подготовлено большое количество учеников и высококвалифицированных специалистов, защитивших кандидатские и докторские диссертации.

Борис Алексеевич был прекрасным преподавателем, вел большую педагогическую работу. Читал лекции и вел семинары в Сыктывкарском государственном университете, Коми государственном педагогическом и Сыктывкарском лесном институтах.

Б.А. Голдин автор более 350 научных работ, в том числе, 14 монографий, 2 учебников, 12 патентов. Борис Алексеевич выполнял большую научно-организационную работу: в течение 27 лет являлся членом специальных советов по защите докторских диссертаций, членом диссертационного совета Д.004.008.01 по петрологии, вулканологии в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Являлся председателем объединенного семинара по неорганической химии Отдела химии и физики материалов Института химии Коми НЦ УрО РАН, Почетным членом Президиума Коми НЦ УрО РАН.

Борис Алексеевич был талантливым организатором и руководителем: он везде создавал творческую рабочую атмосферу.

Светлая память о Борисе Алексеевиче Голдине навсегда сохранится в сердцах его соратников, коллег, учеников.

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ

Избран на общем собрании научных сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН,
утвержден постановлением Президиума Уральского отделения РАН №6–5 от 29 июня 2011 г.

Председатель совета
КУЧИН
Александр Васильевич
член-корреспондент РАН

Зам. председателя
РУБЦОВА
Светлана Альбертовна
кандидат химических наук

Ученый секретарь совета
КЛОЧКОВА
Ирина Владимировна
кандидат химических наук

ОВОДОВ
Юрий Семенович
академик РАН

ДЁМИН
Валерий Анатольевич
доктор химических наук

РЯБКОВ
Юрий Иванович
доктор химических наук

РЯЗАНОВ
Михаил Анатольевич
доктор химических наук

САДЫКОВ
Раис Асхатович
доктор химических наук

УДОРАТИНА
Елена Васильевна
кандидат химических наук

БЕЛЫХ
Дмитрий Владимирович
кандидат химических наук

ПИЙР
Ирина Вадимовна
кандидат химических наук

ИСТОМИН
Павел Валентинович
кандидат химических наук

КРИВОШАПКИН
Павел Васильевич
кандидат химических наук

ЛОГИНОВА
Ирина Валериановна
кандидат химических наук

СИТНИКОВ
Петр Александрович
кандидат химических наук

ЧУКИЧЕВА Ирина Юрьевна
кандидат химических наук

Информация для контактов

✉ 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел./факс (8212) 21-84-77; тел.(8212) 21-99-47
E-mail: info@chemi.komisc.ru
http://www.chemi.komisc.ru

Директор Института химии Коми НЦ УрО РАН, заведующий лабораторией органического синтеза и химии природных соединений
Александр Васильевич КУЧИН
член-корр. РАН, доктор химических наук
(8212) 21-84-77; 21-99-16
kutchin-av@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по научной работе, заведующая лабораторией химии окислительных процессов
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
кандидат химических наук
(8212) 24-02-00; 24-10-45
rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Заведующая лабораторией химии растительных полимеров
Елена Васильевна УДОРАТИНА
кандидат химических наук
(8212) 21-99-61
udoratina-ev@ chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией ультрадисперсных систем
Борис Николаевич ДУДКИН
кандидат химических наук
(8212) 21-99-16
dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией керамического материаловедения
Юрий Иванович РЯБКОВ
доктор химических наук
(8212) 21-99-21
ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Заведующий лабораторией физико-химических методов исследования
Раис Асхатович САДЫКОВ
доктор химических наук
(8212) 24-33-04
sadykov-ra@chemi.komisc.ru

Заместитель директора по общим вопросам
Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ
(8212) 24-79-18
romanteev-vn@bk.ru

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

Ведущий инженер по патентной и изобретательской работе
Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА
(8212) 44-57-89
jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru

Главный специалист по кадрам и аспирантуре
Евгений Степанович ЮРКИН
(8212) 24-33-04
yurkin-es@chemi.komisc.ru

Ведущий инженер по охране труда и технике безопасности
Валерий Иванович ЛАРИОНОВ
(8212) 21-99-47
chemi@ksc.komisc.ru

Главный бухгалтер
Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА
(8212) 21-99-18
lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией
Марина Владимировна ДРУГОВА
(8212) 21-99-47
chemi@ksc.komisc.ru

Для заметок

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2011

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет Н.В. Андреева
Дизайн обложки В.Э. Грасс

Лицензия №0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.
Формат 60 ×84⅛. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 14,25.
Тираж 300 экз.
Заказ №1987.

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

ISBN 978-5-89606-470-1

Отпечатано с оригиналов заказчика
ООО «Коми республиканская типография»
167982, г. Сыктывкар, ул. Савина, 81, т. 24-46-57, 24-05-31