



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ
2012

Сыктывкар 2013

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2013. 116 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2012 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 2012 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. Ключкова – ответственный секретарь
кандидат геол.-мин. наук В.Э. Грасс – научный редактор
кандидат хим. наук Б.Н. Дудкин – научный редактор
доктор 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

Содержание

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА	4
СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ	5
ИТОГИ ГОДА	6
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАКОНЧЕННЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2012 г.....	6
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ.....	11
СВЕДЕНИЯ О ВЫПОЛНЕНИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ В 2012 г.....	11
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ПРЕЗИДИУМА РАН.....	11
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ.....	19
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ.....	21
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2012 г.....	33
ПУБЛИКАЦИИ.....	36
ИННОВАЦИИ	37
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	37
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	39
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	41
СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ.....	41
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	46
СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ НЕПОРОШКОВЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2	46
КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМООКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН.....	54
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ЖЕЛЕЗОТИТАНОВОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ	63
СИНТЕЗ ХЛОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИСТОГО СУЛЬФУРИЛА В СРЕДЕ N,N -ДИМЕТИЛФОРМАМИДА.....	75
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ АМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ИНДУКТОРОВ	83
ПОЛУЧЕНИЕ Ti_3SiC_2 СИЛИЦИРОВАНИЕМ ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА ГАЗООБРАЗНЫМ МОНООКСИДОМ КРЕМНИЯ.....	89
СИНТЕЗ МЕТИЛЕНБИСФЕНОЛОВ С ОБЪЕМНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.....	96
ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ 6-ХЛОР-6-ДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИФЕНОЛЬНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	98
СИНТЕЗ ТЕТРА-(мезо-АРИЛ)-ПОРФИРИНОВ С ИЗОБОРНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.....	103
КОНФЕРЕНЦИИ	106
ЮБИЛЯРЫ.....	108
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ	113
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ	114

Структура института

ДИРЕКЦИЯ

Директор

Александр Васильевич КУЧИН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук

Заместитель директора по научной работе

Светлана Альбертовна РУБЦОВА
доктор 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: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

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

Заведующая: Светлана Альбертовна РУБЦОВА

Лаборатория химии растительных полимеров

Заведующая: 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-II-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 Geratcbau 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 P3002 RS;
 - Дериватограф Q – 1500 D;
 - Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
 - Ультрацентрифуга MOM – 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-роттор»;
 - Электропечь Linn High Therm HT – 1800;
 - Печь вакуумная СШВЗ – 1.25/25 – ИГ;
 - Печь вакуумная СНВЗ – 1,3.1/16 – ИЗ;
 - Печь SNOL;
 - Ротационные испарители «Heidolph»;
 - Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
 - Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
 - Генератор азота NM30LA (США);
 - Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
 - Весы лабораторные «Mettler Toledo XP6».
- В 2012 г. приобретены:
1. Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS».
 2. Автоматический поляриметр PolAAR-3001.
 3. Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus.
 4. Термостатируемый держатель одной жидкостной кюветы (для ИК-спектрометра IR Prestige) – 2 шт.
 5. Платформа для параллельного синтеза Poly BLOCK.
- Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**
- Институт обеспечен локальной сетью с 86 компьютерами (компьютеризация 95%). Сервер Института вошел 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 2012 г.

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

1. Впервые предложен эффективный метод синтеза новых сульфениминов, сульфиниминов, *N*-замещенных α -разветвленных сульфинамидов и энантиомерно чистых аминов на основе монотерпеновых хиральных индукторов.

Лаборатория химии окислительных процессов.

Зав. лаб. д.х.н. Рубцова С.А.

Исполнители: аспирант Измestьев Е.С.,

к.х.н. Сударилов Д.В.

Впервые на основе неоментантиола и изоборнантиола синтезированы оптически активные сульфенимины и сульфинимины. Терпеновые сульфинимины использованы для полу-

чения новых аминоксодержащих соединений, в частности *N*-замещенных, в том числе α -разветвленных сульфинамидов. Химическая трансформация сульфиниминов позволяет внедрять в структуру молекулы различные заместители, присоединение которых протекает с высокой стереоселективностью, обусловленной наличием хиральной индукции со стороны сульфинильной группы. На основе диастереомерно чистых *N*-замещенных терпеновых сульфинамидов с использованием реагентов Гриньяра синтезированы энантиомерно чистые α -разветвленные амины.

Рис. 1. Синтез хиральных аминов с использованием монотерпеновых хиральных индукторов

2. Предложен технологичный гетерогенный катализ для алкилирования фенолов терпенами, выявлены закономерности направления алкилирования от структуры катализатора.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.

Исполнители: аспирант Попова С.А.,

к.х.н. Чукичева И.Ю.

Впервые исследовано алкилирование фенола, *o*-крезола и резорцина терпенами в присутствии $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ и Fe-, Ga-, V- и Ce-промотированного $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Установлено, что образцы $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, полученные прокаливанием при 450–550°C и содержащие порядка 5% сульфатных групп, проявляют более высокую каталитическую активность. Доля продуктов C-алкилирования возрастает с повышением температуры проведения процесса и уве-

личением количества катализатора до 50 мас. % от массы фенола.

Впервые исследованы гетерополиокислоты HPWO и HSiWO , нанесенные на оксиды циркония и титана, в качестве катализаторов алкилирования фенола, *o*-крезола и резорцина камфеном. Основное различие в каталитических свойствах систем на основе ZrO_2 и TiO_2 заключается в различных направлениях алкилирования: *O*-алкилирование на циркониевых

катализаторах и *C*-алкилирование – на титановых. Полученные данные нельзя связать с кислотностью носителя, т.к. оксид циркония имеет более высокую кислотность. Однако образцы оксида титана, использованные в качестве носителя, имели более высокую пористость и площадь поверхности, что, по-видимому, способствует наиболее эффективному протеканию алкилирования внутри пор катализатора.

3. Впервые для контролируемого снижения молекулярной массы растительных полисахаридов применены гетерополиокислоты в водных и органических средах.

Лаборатория химии растительных полимеров.

Зав. лаб. к.х.н. Удорткина Е.В.

Исполнители: к.х.н. Торлопов М.А.,

к.х.н. Удорткина Е.В.

Проведена частичная деструкция целлюлозы в среде воды и уксусной кислоты в присутствии каталитических добавок (от 0,1 до 15,0 мол. %) фосфорвольфрамовой, фосформо-

либденовой, кремниймолибденовой кислот. Получаемые продукты частичной деструкции характеризуются пониженной средней степенью полимеризации (~200), высокими значениями индекса кристалличности (до 0,89), средним размером частиц, примерно 60 мкм. Данный метод деструкции, по сравнению с распространённым методом кислотного гидролиза полисахаридов в присутствии минеральных кислот, отличается меньшим расходом кислотного реагента, меньшей продолжительностью процесса, а также способностью к простой регенерации кислоты-катализатора.

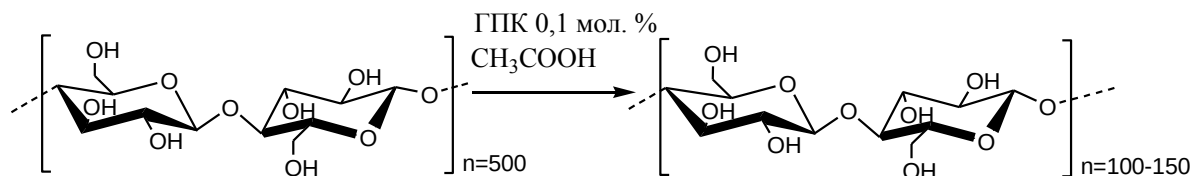


Рис. 2. Частичная деструкция целлюлозы под действием каталитических добавок гетерополиокислот

4. Синтезированы новые высокозамещённые эфиры оксикоричных кислот с региоселективным положением остатка кислоты в элементарном звене растительного полисахарида.

Лаборатория химии растительных полимеров.

Зав. лаб. к.х.н. Удорткина Е.В.

Исполнитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Получены эфиры полиглюканов и полифруктанов, а также их сульфатированных производных, содержащие остатки феруловой (3), оксикумаровой и ванилиновой кислот со степенью замещения до 1,2. Для синтеза фенолполисахаридных соединений впервые использована двухфазная гетерогенная система (вода – органический растворитель) и подобраны условия снятия ацетатной защитной группы.

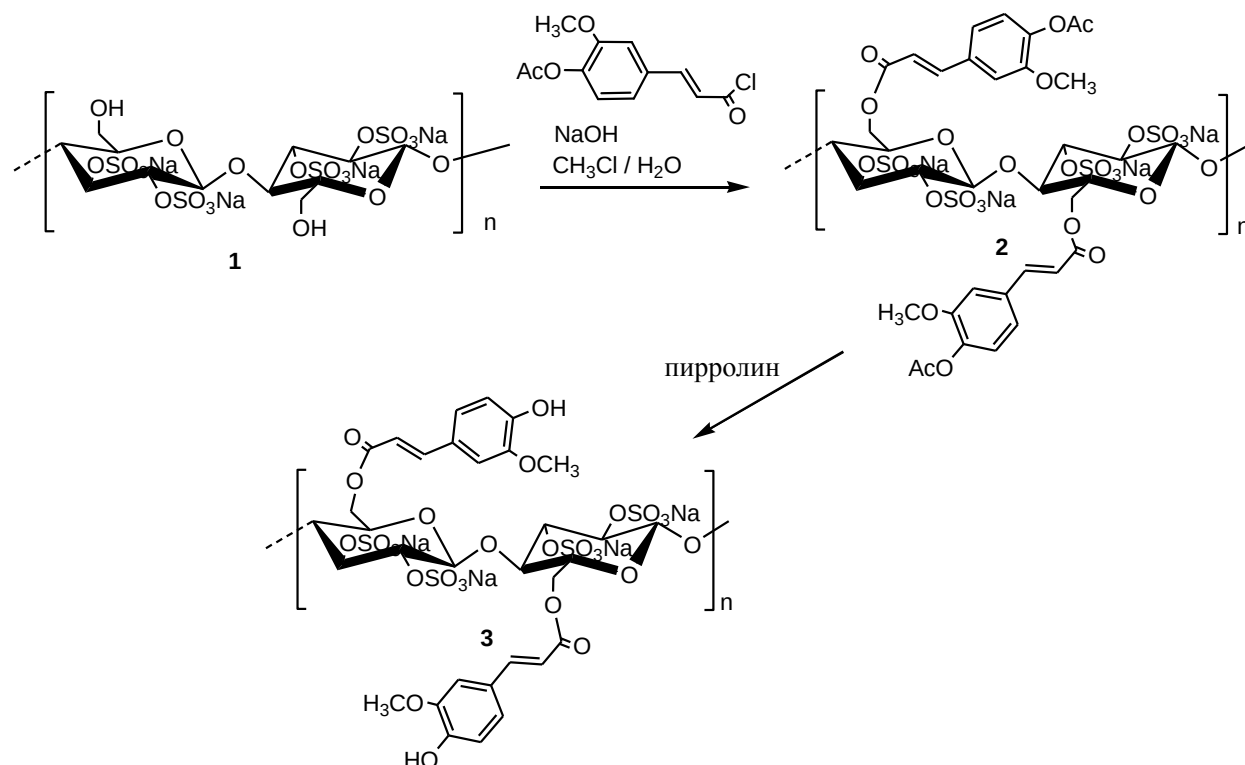


Рис. 3. Схема синтеза оксикоричных эфиров полисахарида

5. На основании изучения рК-спектра адсорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе (рис. 4) высказано предположение, что полученный нами рК-спектр можно рассматривать как реплику структуры той элементарной площадки, которая лежит в основе некоторой мозаики, покрывающей всю исследуемую поверхность.

Лаборатория ультрадисперсных систем.

Зав. лаб. к.х.н. Дудкин Б.Н.

Исполнитель: д.х.н. Рязанов М.А.

Изучение адсорбции водорода на соответствующих поверхностях служит своеобразным зондом изучения структуры таких элементарных площадок (2D - объектов). В данном случае напрашивается аналогия между рассматриваемой элементарной площадкой и элементарной ячейкой (3D - объектом) для случая кристаллической трехмерной структуры.

При изучении полимеров аналогом элементарной площадки может служить элементарное звено цепочки данного полимера.

Если предположить, что элементарная площадка в нашем случае состоит из одной грани, одного ребра и одной вершины грани-центрированной ячейки никеля, то числа атомов никеля, соответствующие этим объектам, относятся друг к другу как 5 : 2 : 1, что близко соответствует мольным долям адсорбированных атомов водорода на полученном нами рК-спектре (0,63 : 0,24 : 0,12). Площадь такой элементарной площадки, принимая во внимание, что удельная поверхность скелетного никеля соответствует $90 \text{ м}^2/\text{г}$, равна примерно $0,19 \text{ нм}^2$.

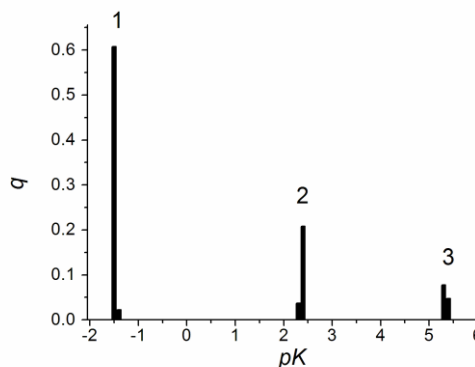


Рис. 4. рК-спектр адсорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе

37. Современные проблемы химии материалов, включая наноматериалы.

6. Разработан новый способ получения высокопористой керамики на основе SiC с канальной микроструктурой путём силицирования продуктов пиролиза древесины газообразным SiO в вакууме.

Лаборатория керамического материаловедения.

Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

Исполнители: к.х.н. Истомин П.В.,

к.т.н. Надуткин А.В., аспирант Истомина Е.И.

Предложен двухстадийный способ получения высокопористой керамики на основе кубического SiC, микроструктура которой повторяет строение биологического объекта – древесины и представляет собой систему однонаправленных вытянутых каналообразных пор размером

5–30 мкм. На первой стадии синтеза проводится пиролиз древесины, приводящий к образованию углеродного темплата, в котором сохранено клеточное строение биологического прекурсора. На второй стадии происходит конверсия углеродного темплата в карбид. Для этой цели углеродный темплат силицируется парами SiO при температуре 1300–1350°C и давлениях 10^{-3} – 10^3 Па. Использование газообразного кремнийсодержащего реагента обеспечивает его постоянное поступление в зону реакции, что приводит к высокой степени конверсии углеродного темплата и исключает необходимость удаления избытка силицирующего агента из конечного продукта.

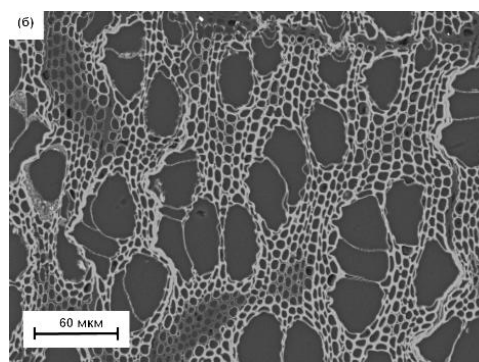
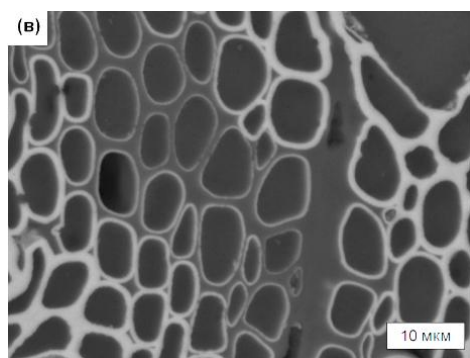


Рис. 5. Микроструктура синтезированного биоморфного карбида кремния

7. Впервые синтезированы железосодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора и установлен концентрационный интервал (по железу), при котором образуются железосодержащие титанаты висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,8}$ ($0,05 < x < 0,4$) со структурой пирохлора.

Лаборатория керамического материаловедения.

Зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

Исполнители: к.х.н. Пийр И.В.,

аспирант Королева М.С., к.ф.-м.н. Секушин Н.А.

Синтез выполнен по керамической методике. Получение шихты, проведенное методом пиролиза гелей или гидротермальным методом, позволяет снизить температуру конечной

термообработки с 1050°C до 850°C и получать дисперсные порошки (до 200–500 нм). Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм и пикнометрии показано, что атомы железа располагаются преимущественно в висмутовой подрешетке. Исследование электрических свойств методом импеданс-спектроскопии показало, что в области температур 420–620°C общая проводимость подчиняется закону Аррениуса. В импеданс-спектрах изученных соединений, представленных в виде $S_u(\sigma_u)$, выделяются две частотные области соответствующие двум поляризационным процессам. При частотах менее 10 кГц наблюдается электродный процесс, электрические свойства не зависят от объема образца, проявляется сильное влияние поляризации.

8. 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 также 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. Пийр И.В.

Предложена оценка распределения атомов 3d металлов (Cr, Mn, Fe, Cu) по А- и В - позициям структуры пирохлора в титанатах висмута, исходя из сопоставления измеренной пикнометрической плотности и рентгенографических плотностей для разных вариантов катионного распределения. Показано, что марганец, медь и железо в структуре пирохлора распределяются преимущественно в подрешетку висмута. Распределение меди по катионным позициям пирохлора установлено с помощью ДСК по реакции восстановления меди (+2) до состояния (+1), происходящего при 900–1000°C. Было выяснено, что восстанавливается только медь, находящаяся в висмутовой подрешетке пирохлора.

38. Научные основы экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов.

9. Предложен препарат ростстимулирующего и фунгицидного действия на основе древесной зелени ели. Получены данные для применения его в сельском хозяйстве.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Зав. лаб. член-корр. РАН Кучин А.В.

*Исполнители: к.х.н. Хуршкайнен Т.В.,
технолог Скрипова Н.Н.*

при обработке семян озимой пшеницы против комплекса семенных инфекций: гельминтоспориоза и альтернарии, плесневения семян; при обработке вегетирующих растений пшеницы: против корневых гнилей, мучнистой росы, септориоза.

Проведены испытания на картофеле и овощных культурах в Республике Коми, на озимой пшенице в Московской, Волгоградской областях и Краснодарском крае, на бобовых культурах и кукурузе – в Ростовской области.

Препарат обладает ростстимулирующим действием на растения. Он также эффективен

10. Разработаны и аттестованы Методики измерений массовых долей оксидов основных элементов (Ti и Al), входящих в состав производимого на ЗАО «СИТТЕК» товарного продукта – титанового коагулянта – химического реагента для подготовки воды питьевого качества, а также очистки промышленных и бытовых сточных вод.

Методики в 2012 г. аттестованы Центром метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН и внедрены к применению на предприятии – заказчике и на территории его филиалов.

Лаборатория химии растительных полимеров.

Зав. лаб. к.х.н. Удоратина Е.В.

*Исполнители: к.х.н. Фролова С.В.,
м.н.с. Кувшинова Л.А.*

1. «Методика измерений массовой доли оксида алюминия в титановом коагулянте» основана на комплексонометрическом титровании избытка трилона Б, содержащегося в анализируемом растворе, раствором ионов цинка. Диапазон измерений массовой доли оксида алюминия в образцах титанового коагулянта составляет от 20 до 85%. (Свидетельство об аттестации МИ № 88-17645-137-01.00076-2012 от 07.02.2012 г.).

2. «Методика измерений массовой доли диоксида титана в титановом коагулянте фотометрическим методом с пероксидом водорода» основана на реакции образования окрашенного в желтый цвет комплексного соединения

титана с пероксидом водорода в серно-кислотном растворе. (Свидетельство об аттестации МИ № 88-17645-146-01.00076-2012 от 27.03.2012 г.).

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О ВЫПОЛНЕНИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ В 2012 г.

Тема: Развитие методологии асимметрического органического синтеза; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопrenoидов, порфиринов и гетероциклических соединений. Получение новых веществ и материалов, научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья.

№ гос. регистрации 01201255403.

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

Тема: Структура, физико-химические свойства, химическая трансформация полимеров растительного происхождения, создание новых полифункциональных материалов и фармакологически активных веществ.

№ гос. регистрации 01201255402.

Научный руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

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

№ гос. регистрации 01201260994.

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Тема: Научные основы получения эпокси-полимерных композиционных материалов, содержащих синтетические и природные модифицирующие компоненты с новыми свойствами.

№ гос. регистрации 01201255401.

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

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ПРЕЗИДИУМА РАН

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

1. Программа Президиума РАН № 5.

Проект №12-П-3-1027 «Гибридные препараты на основе терпенофенолов и водорастворимых полимеров природного и синтетического происхождения, обладающие уникальным комплексом фармакологических свойств».

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

Впервые получены водорастворимые конъюгаты полиэтиленгликолей различной молекулярной массы, содержащие 2,6-диизоборнил-4-метилфенольные фрагменты, которые обладают выраженным антиоксидантным эффектом. Впервые синтезированы водорастворимые производные инулина и гидроксипроцера, содержащие ковалентно связанные фрагменты 2,6-диизоборнил-4-метилфенола.

Проведён первичный скрининг антиоксидантной и мембранопротекторной активности полученных макромолекулярных транспортных систем на модели индуцированного гемолиза эритроцитов крови. Наибольший мембранопротекторный эффект отмечен для конъюгатов на основе гидроксизтилкрахмала.

2. Программа Президиума РАН № 8.

Проект № 12-П-3-1028 «Высокоэффективные стабилизаторы полимеров и полимерных композиций».

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

Получены гибридные антиоксиданты, представляющие собой производные фенола с терпеновым и *трет*-бутильным заместителями путем алкилирования 2-изоборнилфенола и 2-изоборнил-4-метилфенола *трет*-бутилхлоридом в присутствии кислотных гетерогенных катализаторов (монтмориллонит KSF и Фибан К-1). Оценка антиоксидантной активности (АОА) спектрофотометрическим методом на модели со стабильным радикалом DPPH показала, что 2-изокамфил-4-метил-6-*трет*-бутилфенол и 2-изоборнил-4-метил-6-*трет*-бутилфенол имеют АОА выше, чем ионол, но не превосходят АОА тролокса.

3. Программа Президиума РАН № 9.

Проект № 12-П-3-1024 «Адаптация метода рК-спектроскопии к изучению кислотно-основных свойств и структуры ионогенных биополимеров и их производных».

Научный руководитель: д.х.н. Рязанов М.А.

Разработаны методы дифференцированного определения констант кислотности функциональных групп компонентов, входящих в состав композиций биополимеров в гомогенных ионообменных системах, основанном на комплексном использовании дифференциальной УФ-спектрофотометрии и рК-спектроскопии. Определены показатели константы ионизации (pK_a) фенольных гидроксильных групп, идентифицированы группы и фрагменты, ответственные за протолитические свойства лигнинов ценных лекарственных растений: родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) и серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.). Методом косвенной редокс-метрии определен их эффективный потенциал. Показано, что с увеличением молекулярной массы лигнина происходит

снижение его реакционной способности как восстановителя в редокс-взаимодействиях.

4. Программа ОХНМ РАН № 9.

Проект №12-Т-3-1020 «Биомиметические антиоксиданты на основе порфиринов и терпенофенолов» в рамках «Медицинская и биомолекулярная химия».

Научный руководитель: к.х.н. Белых Д.В.

Получен неописанный ранее тетра-(мезо-арил)-порфирин, содержащий изоборнильные заместители. Внедрение на периферию порфиринового макроцикла нескольких фрагментов стерически затрудненных фенолов может привести к повышению антиоксидантной активности за счет наличия в молекуле нескольких фенольных фрагментов, способных к ингибированию свободных радикалов и возможности самого порфиринового макроцикла к взаимодействию со свободными радикалами и кислородом.

5. Программа межрегиональных и меведомственных фундаментальных исследований, выполняемых совместно с СО и ДВО РАН.

Проект №12-С-3-1013 «Влияние физико-химических свойств гомогенных и гетерогенных систем кислотно-основного типа на их поведение в реакциях алкилирования фенола терпеноидами».

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

Впервые исследовано алкилирование фенола, о-крезола и резорцина камфеном с использованием в качестве катализатора ZrO_2/SO_4^{2-} и Fe-, Ga-, V- и Ce-промотированного ZrO_2/SO_4^{2-} . Установлено влияние условий получения катализатора и условий проведения процесса на селективность алкилирования.

Впервые исследованы гетерополиокислоты HPWO и HSiWO, нанесенные на оксиды циркония и титана в качестве катализаторов алкилирования фенола, о-крезола и резорцина камфеном. Показано влияние носителя на направление протекания алкилирования.

6. Программа ОХНМ РАН №1.

Проект №12-Т-3-1030 «Изучение кинетики и механизма окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов и дисульфидов диоксидом хлора».

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

Впервые изучены закономерности асимметрического окисления оптически активных моно-терпенилсульфанилимидазолов диоксидом хлора. Установлено, что эти реакции протекают с высокой хемо- и умеренной стереоселективностью. Взаимодействие диоксида хлора с незамещенными имидазол- и бензимидазол содержащими сульфидами с ментановым, карановым и пинановым фрагментами приводит к образованию соответствующих сульфоксидов с выходами 71–91% и *de* 10–37%.

Впервые для окисления терпеновых и гетероциклических тиолов и дисульфидов использован диоксид хлора. Выявлены направления реакций и зависимость их от природы субстрата, растворителя, соотношения реагирующих компонентов.

7. Инициативный проект №12-У-3-1015 «Асимметрический синтез полифункциональных монотерпеноидов».

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

Впервые синтезированы оптически активные сульфиды, содержащие гетероциклический (имидазольный и бензимидазольный) и терпеновый (миртанильный и каранильный) заместители. Окислением полученных сульфидов различными окислителями получены новые диастереомерные сульфоксиды. При использовании хиральных каталитических систем Шарплесса и Больма удалось получить диастереомерно чистые сульфоксиды, абсолютная конфигурация которых установлена методом РСА.

Впервые синтезированы неоментан-, изоборнансульфенимины, диастереомерные сульфенимины и альфа-разветвленные N-замещенные сульфинамиды.

37. Современные проблемы химии материалов, включая наноматериалы.

8. Программа инициативных фундаментальных исследований.

Проект №12-У-3-1017 «Разработка наноструктурированных полимерных композиционных материалов для высоконагруженных конструкций».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Разработаны новые методики синтеза нано- и субмикроразмерных частиц оксидных соединений алюминия, титана, кремния с функционализированной поверхностью. Функциональные группы, хемосорбированные на поверхности, показали эффективность в части интенсификации процессов полимеризации эпоксидной матрицы при формировании композиционных материалов (КМ). Для композитов, наполненных субмикронными частицами, динамика возрастания прочности свидетельствует о том, что функционализация поверхности оксидов алюминия (гамма-модификация) и сажевого углерода способствует формированию полимерной матрицы и соответствующих композиционных материалов с повышенными механическими и теплофизическими свойствами.

9. Инициативный проект №12-У-3-1014 «Керамические мембраны асимметричного типа на основе волокнистой формы оксида алюминия».

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

Получены микроразмерные волокна оксида алюминия, которые в дальнейшем планируется использовать для получения волокнистой пористой керамики. В качестве основного метода синтеза таких волокон был использован метод пропитки, как наиболее легко реализуемый и менее энергозатратный. В качестве пропитывающих систем были использованы: золь гидратированного оксида алюминия и раствор хлорида алюминия. В качестве пропитываемого волокнистого материала были выбраны различные виды волокнистой целлюлозы (хлопковая, лиственная сульфатная, хвойная сульфатная). Полученные результаты контролировались методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. После обжига все синтезированные системы представляли собой фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Диаметр волокон – 5–10 мкм, длина – до 10 мм. Изучено влияние процесса мерсеризации целлюлозы на структуру волокон.

10. Междисциплинарный

Проект №12-М-23-2052 «Разработка физико-химических основ создания материалов для СВЧ техники на основе ферритов со структурой ильменита».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Разработаны методики синтеза монофазных твердых растворов сложных оксидов титанатов марганца, кобальта и никеля, содержащих атомы железа и магния: $A_{(1-x-y)}Fe_xMg_yTiO_3$ ($A=Co, Ni, Mn, x=0-0,2, y=0-0,2$) с ильменитоподобной структурой. Установлено, что изменение спектров отражения–пропускания ЭМИ в частотном диапазоне 8–12 ГГц качественно зависит от химического состава твердых растворов и дисперсности порошка, которая определяется способом химического синтеза. Для композитов, наполненных субмикронными частицами железосодержащих титанатов, спектр пропускания в измеренном диапазоне частот характеризуется более сложным колебанием интенсивности прохождения излучения.

11. Междисциплинарный

Проект №12-М-235-2063 «Спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и электронно-зондовое химическое датирование U-, Th-содержащих минералов: кристаллохимия, дефектность, микро- и наноразмерная структурно-химическая гетерогенность, корректность возрастных оценок».

Научный руководитель: к.х.н. Ситников П.А.

Синтезированы оксидциркониевые порошки допированные атомами Nd (следовые количества) и Hf с фиксированной концентрацией допирующей добавки 1,7–2,0 масс. % и исследовано влияние условий синтеза на фазовый состав и возможность стабилизации электронно-дырочных центров. Изменение диэлектрической проницаемости и электропроводности керамики в диапазоне частот 100 Гц – 200 МГц в интервале температур 300–800 К свидетельствуют о высокой подвижности ионов кислорода и высокой концентрации вакансий в кислородной подрешетке, которые, вероятно, отвечают за радио- и электрофизические свойства материалов. Измерение механических параметров (предела прочности на изгиб) полученных оксидциркониевых и ильменитовых материалов проведено по трехточечной схеме на испытательной машине Р–50. Наибольшую прочность

показали керамические образцы на основе ZrO_2 – средние значения 240 МПа (максимальные значения 310 МПа). Высокие механические характеристики образцов на основе ZrO_2 наряду с химической стабильностью при действии кислот и щелочей позволяют рассматривать данные материалы как основу для изготовления контейнеров для хранения (захоронения) химически агрессивных веществ и материалов.

12. Программа интеграционных проектов выполняемых фундаментальных исследований.

Проект №12-И-3-2005 «Разработка научных основ создания армированных нанодисперсными и наноструктурированными компонентами тепло-влажностойких эпоксиполимерных материалов, в том числе одноупаковочных композитов и клеевых соединений с латентными системами отверждения».

Научный руководитель: к.х.н. Ситников П.А.

Исследованы и разработаны одноупаковочные клеевые композиции на основе двух-, трех- и четырехфункциональных эпоксидных олигомеров, отверждаемых по механизму анионной полимеризации и предназначенных для склеивания алюминия и его сплавов без дополнительной химической обработки поверхности склеиваемых материалов. Проведена аттестация оксидов алюминия, кремния, углеродных нанотрубок, монтмориллонитов, альцима (наличие кислотно-основных групп, кристаллохимические и микроструктурные особенности, размер частиц и др.), используемых в качестве модификаторов эпоксиполимерных матриц.

13. Совместный проект №12-С-3-1019 «Мембранно-каталитические системы на основе модифицированной пористой керамики».

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

Получены керамические мембраны, состоящие из микропористой подложки кордиеритового состава, со значением открытой пористости от 20 до 30% и удельной производительностью по дистиллированной воде до 60 тыс. $дм^3/час \cdot м^2 \cdot атм$, размер пор составляет 10–35 мкм. Пористая керамика использована в качестве подложек керамических мембран с селективным слоем из наночастиц и нановолокон

оксида алюминия. Средний размер пор селективного слоя, рассчитанный по ветви десорбции, составляет 5,3 нм для слоя из наночастиц, 6,1 нм для слоя из нановолокон. На полученные мембраны была нанесена система состава $\text{CuO Co}_3\text{O}_4 \text{CeO}_2$, проявляющая высокую каталитическую активность в реакции окисления СО. Каталитическая активность систем, нанесенных на мембрану наночастицы оксида алюминия / бокситовая подложка, выше, чем каталитическая активность систем, нанесенных на мембрану наночастицы оксида алюминия / кордиеритовая подложка.

14. Молодежный инновационный проект УрО РАН №11-3-ИП-308 «Фильтрационные керамические мембраны с алюмооксидным селективным слоем».

Научный руководитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Проведена наработка партии керамических микропористых подложек с заданными свойствами. Определены условия спекания селективного слоя из наноразмерных частиц или волокон оксида алюминия с пористой керамической подложкой. Нарботана партия мембран и изучены основные характеристики (размер пор, общая пористость, производительность).

15. Программа ОХНМ РАН № 3.

Проект №12-Т-3-1026 «Функционализация биополимеров химическими и физико-химическими методами для создания новых композиционных материалов».

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

Предложен новый практически применимый метод синтеза хлордезоксицеллюлозы по реакции нуклеофильного замещения с использованием хлористого сульфурла в среде ДМФА и оптимизированы условия этого синтеза. Определены концентрационные и температурные факторы, влияющие на растворимость целлюлоз древесного и травянистого происхождения в системе DMAA/LiCl . Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- и ЯМР спектроскопией исследованы физико-химические процессы, протекающие в смесевых системах эпоксиполимерной матрицы с производными целлюлозы (растворами порошковой целлюлозы). Изучены тепловые эффекты процесса поликонденсации эпоксидного олигомера с *изо*-МТГФА в присутствии модифициро-

ванной целлюлозы. Получены эпоксидные композиционные материалы, наполненные растворами целлюлозы и исследованы их физико-механические характеристики.

16. Молодёжный научный проект УрО РАН №11-34-НП-270 «Модификация растительных полисахаридов оксикоричными кислотами – синтез биомиметических полимеров».

Научный руководитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Получены эфиры инулина и 2-О-гидрокси-этилкрахмала с ванилиновой, феруловой и кумаровой кислотами. Показано, что содержание связанных полисахаридом остатков фенольных кислот зависит, прежде всего, от принятого для конденсации соотношения фенольная кислота – элементарное звено полисахарида, и мало зависит от природы фенольной кислоты и полисахарида. Показано, что этерификация инулина и 2-О-гидрокси-этилкрахмала фенольными кислотами с помощью дициклогексилкарбодиимида приводит к получению полисахарид-фенольных соединений, имеющих различную растворимость, зависящую, прежде всего, от содержания в полисахариде остатков фенольных кислот и в определённой степени от природы исходного полимера.

17. Грант Президента РФ МК 171.2012.3

«Создание функциональных полимеров на основе растительных полисахаридов, природных и полусинтетических фенольных соединений».

Научный руководитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Выполнена работа по синтезу растительных полисахаридов, конъюгированных с фенольными соединениями родственными монолигнолам – производными оксикоричной кислоты и ванилина. Получены производные целлюлозы, содержащие до 25 % масс. фрагментов ванилиновой или феруловой кислот.

Фенолсодержащие полисахариды получены по реакции межмолекулярного нуклеофильного замещения с участием 6-хлор-6-дезоксицеллюлозы, тетрабутиламмониевых или калиевых солей соответствующих фенольных кислот.

18. Проект «Арктика».

№12-33-2-004 Арктика «Разработка научных основ формирования морозостойких гетерогенных эластичных композитов на основе полиуретанов и создание материалов, работо-

способных в экстремальных условиях Крайнего Севера и Арктики при температурах до минус 50 – минус 60 градусов».

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

Разработка подхода и принципов построения морозостойких эластичных полимерных систем блочного строения со специфическим взаимодействием и создание функциональных эластичных гетерогенных материалов нового поколения, работоспособных при температурах до минус 50 – минус 60°C.

38. Научные основы экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов.

20. Программа Президиума РАН № 3.

Проект №12-П-3-1036 «Получение энергоемких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья».

Научный руководитель: к.х.н. Удорткина Е.В.

Проведены исследования процессов пиролиза и газификации древесины ели. Дана сравнительная оценка термогравиметрических параметров процесса термической деструкции растительного сырья при варьировании скоростного, атмосферного и каталитического факторов воздействия. Установлен период интенсивной термодеструкции (от 280 до 390°C) сырья в среде аргона в отсутствии каталитических добавок в режиме нагрева скорости 10°C/мин, сопровождающийся разложением всех компонентов древесины с потерей массы сырья до 73,6 %. Показано, что изменение скоростного режима нагрева древесного образца в этой среде влияет в большей степени на диапазон температур начала и конца его интенсивной деструкции и не оказывает влияния на выход продуктов пиролиза. Показана эффективность применения в качестве катализатора карбоната калия при проведении процесса термохимической деструкции в средах аргона, аргона с водяным паром и углекислого газа.

19. Проект фундаментальных исследований.

№12-3-021-КНЦ «Разработка физико-химических основ технологии комплексной переработки кварцрутилового сырья для создания новых производств по выпуску нанопорошков и композиционных материалов на их основе».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Проведена комплексная аттестация продуктов переработки кварц-рутилового сырья РК и оценка их технического и технико-экономического значения для создания и/или расширения промышленного производства конкурентоспособной продукции на предприятиях Республики Коми и сопредельных регионов.

21. Программа Президиума РАН №27.

Проект №12-П-3-1038 «Разработка научных основ технологии комплексной переработки рутилового и ильменитового сырья и получения функциональных наноматериалов на основе соединений титана».

Научный руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Для кварц-рутилового (лейкоксенового) сырья Ярегского месторождения (Республика Коми) проведены сравнительные экспериментальные исследования процессов обогащательной переработки методами карботермии, автоклавной переработки и флотации с целью выработки новых подходов к переработке труднообогащаемого сырья и определения оптимальной схемы его обогащения. Показано, что карботермическая схема обработки лейкоксенового концентрата (ЛК) позволяет получать субмикроразмерные частицы оксидов, оксикарбидов или карбидов титана и кремния с высокой степенью (до 95% по каждому компоненту) разделения титан- и кремнийсодержащих компонентов. Определены условия автоклавной переработки ЛК, позволяющие получить смесь тонкодисперсных порошков рутила и анатаза (содержащих примеси оксидов кремния, железа менее 1,5 масс. %). Предложены новые сераорганические соединения для эффективных флотосистем, используемых для разделения титан- и кремнийсодержащих оксидных смесей.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологической части проектов обогащительных производств для повышения эффективности отделения (выделения) как титансодержащих, так и кремнийсодержащих компонентов.

22. Программа ОХНМ РАН № 5.

Проект №12-Т-3-1004 «Использование древесной зелени хвойных пород для создания комплекса высокоактивных препаратов» в рамках «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Научный руководитель: к.х.н. Хуришайнен Т.В.

Проведено сравнительное исследование компонентного состава эмульсионных экстрактов древесной зелени пихты и ели. Экстракты ели испытаны в качестве фунгицидного средства для защиты растений. Найден эффективный состав привлекающей феромонной смеси на основе возобновляемого растительного сырья для мониторинга и борьбы с опасным вредителем хвойных лесов – черным сосновым усачом.

23. Программа ОХНМ РАН № 7.

Проект №12-Т-3-1018 «Научные основы переработки растительного сырья с использованием высокоэффективного оборудования и экологически безопасных технологий».

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

Проведены сравнительные исследования эмульсионной экстракции ДЗ пихты и ели с использованием кавитационного аппарата и экстрактора с механическим перемешивающим устройством и фильтрационно-экстракционным аппаратом.

Изучена возможность выделения водорастворимых полисахаридов древесной зелени пихты с применением традиционных методов, заключающихся в последовательной экстракции низкомолекулярных компонентов из сырья органическими растворителями, водой и водными растворами кислот, а также нетрадиционных подходов с исключением стадии освождения сырья от жирорастворимых веществ, в том числе с применением кавитационного аппарата.

24. Программа фундаментальных исследований, выполняемых УрО РАН совместно с организациями СО РАН.

Проект №12-С-3-1007 «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкции целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов».

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

Варьированием параметров технологического процесса установлен наиболее эффективный способ выделения лигноцеллюлозы из стеблей соломы ржи и коротковолокнистого льна-межумка. Проведена кислотнo-каталитическая деструкция с использованием минеральных кислот, кислоты Льюиса ($TiCl_4$), гетерополикислот в водных и органических средах выделенных и нативных лигноцеллюлоз. Исследованы качественный и количественный составы полисахаридной компоненты образцов порошковой лигноцеллюлозы методами бумажной и газожидкостной хроматографии. Часть образцов порошковых лигноцеллюлоз использованы в качестве субстратов для гидролиза ферментным комплексом, установлены зависимости их способности к ферментативной деструкции от вида и способа получения.

39. Химические аспекты современной экологии и рационального природопользования.

25. Программа ориентированных фундаментальных исследований.

Проект №12-ОЗ-020-КНЦ «Переработка сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара – побочного продукта целлюлозно-бумажного производства».

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

Изучены состав и свойства продуктов, образующихся при переработке скипидарных продуктов. Разработаны технологические схемы окислительной трансформации сернистых соединений для получения диметилсульфоксида, диметилсульфона, метансульфохлорида, сульфокислоты.

41. Химические проблемы создания фармакологически активных веществ нового поколения.

26. Программы Президиума РАН № 7.

Проект №12-П-34-2009 «Новые производные природных пигментов (гиперицина, псевдогиперицина, хлорофилла *a*) для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний: синтез и исследование сенсibiliзирующей активности».

Научный руководитель: к.х.н. Белых Д.В.

Синтезирован ряд неописанных ранее производных хлорофилла *a* с терпеноидными заместителями на периферии хлоринового макроцикла. Впервые синтезирован ряд хлоринов *a*-ряда, в которых фрагмент бетулина находится в различных положениях макроцикла и связан с ним мостиками различной длины.

Установлено, что впервые полученный водорастворимый коллоидный комплекс гиперидина, наряду с цитогенетическим эффектом, обладает антиоксидантной активностью у животных с генетически детерминированным снижением антиоксидантной защиты.

27. Программа фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН.

Проект №12-С-3-1018 «Исследование метаболитов морского и растительного происхождения – научная основа разработки важных лекарственных препаратов».

Научный руководитель: д.х.н. Садыков Р.А.

Синтезирован ряд неописанных ранее форминовых производных хлорофилла *a* с различными заместителями в экзоцикле, а также 13,15-амидов хлорина *e₆* с различной гидрофобностью. Впервые обнаружено влияние наличия экзоцикла в молекуле производного хлорофилла *a* на фотодинамические свойства исследованных хлоринов.

Впервые получены в энантиомерно чистой форме терпенофенолы и их аминотетильные производные.

28. Междисциплинарный

Проект №12-М-35-2055 «Разработка научных принципов флотационного извлечения ценных минералов из труднообогатимого минерального сырья на основе создания селективно действующих реагентов и новых технологических решений рудоподготовки».

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

Разработаны новые технологические решения, включая методики синтеза новых полифункциональных органических соединений на основе полифункциональных кислород-, сера- и азотсодержащих соединений. Предложены новые технологические решения рудоподготовки и извлечения ценных минералов. Разработаны условия флотации лейкоксенового концентрата в кислых средах с использованием флотореагентов на основе сераорганических природных и синтетических соединений.

29. Проект фундаментальных исследований

№12-3-010-КНЦ «Получение высокоэффективных биологически активных веществ, обладающих иммуномодулирующим и адаптогенным действием».

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

Проведен комплекс опытно-технологических работ по отработке технологий, оптимизации оборудования для синтеза субстанций на основе терпенофенолов и получения биологически активных добавок на основе экстрактивных веществ древесной зелени хвойных.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ за цикл работ: «Комплексная переработка сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара для получения практически важных продуктов и решения экологических проблем» (в составе авторского коллектива) присуждена:

зам. директора по научной работе,
доктору химических наук
РУБЦОВОЙ Светлане Альбертовне;

старшему научному сотруднику,
кандидату химических наук
ФРОЛОВОЙ Ларисе Леонидовне;

научному сотруднику,
кандидату химических наук
ЛОГИНОВОЙ Ирине Валериановне;

научному сотруднику,
кандидату химических наук
ЛЕЗИНОЙ Ольге Михайловне;

научному сотруднику,
кандидату химических наук
СУДАРИКОВУ Денису Владимировичу.

ПРЕМИЯ ИМЕНИ АКАДЕМИКА И.Я. ПОСТОВСКОГО

за научную работу «Направленный синтез терпенофенолов как перспективный путь получения новых антиоксидантов технического и медицинского назначения» (в составе авторского коллектива) присуждена:

директору Института химии, член-корр. РАН,
доктору химических наук
КУЧИНУ Александру Васильевичу;

ведущему научному сотруднику,
кандидату химических наук
ЧУКИЧЕВОЙ Ирине Юрьевне.

ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И АСПИРАНТОВ

за научную работу «Синтез и асимметрическое окисление монотерпеновых сульфанилимидазолов и бензимидазолов» присуждена аспиранту
ДЕМАКОВОЙ Марине Яковлевне.



ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ РАН

награждены:

заведующий лабораторией
«Керамического материаловедения»,
доктор химических наук
РЯБКОВ Юрий Иванович;

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
БУГАЕВА Анна Юлиановна.

ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ УрО РАН

награждены:

заведующий лабораторией
«Ультрадисперсных систем»,
кандидат химических наук
ДУДКИН Борис Николаевич;

старший научный сотрудник,
кандидат физико-математических наук
СЕКУШИН Николай Александрович;

старший научный сотрудник,
кандидат геолого-минералогических наук
ГРАСС Владислав Эвальдович;

научный сотрудник,
кандидат геолого-минералогических наук
НАЗАРОВА Людмила Юрьевна;

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
КРИВОШАПКИН Павел Васильевич;

научный сотрудник,
кандидат химических наук
ЩЕРБАКОВА Татьяна Петровна;

ведущий инженер
по материально-техническому снабжению
ГРИБОВА Ольга Николаевна;

электромонтер по ремонту и обслуживанию
электрооборудования
САВТЕНКО Валерий Николаевич;

электромонтер по ремонту и обслуживанию
электрооборудования
КИРПИЧЕВ Владимир Федорович;

водитель
ЮДИН Юрий Николаевич.

**ПОЧЕТНОЕ ЗВАНИЕ «ВETERАН КОМИ
НАУЧНОГО ЦЕНТРА УрО РАН»** присвоено
заведующему лабораторией «Ультрадисперс-
ных систем», кандидату химических наук
ДУДКИНУ Борису Николаевичу.

ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ КОМИ НЦ УрО РАН
награжден главный инженер по организации
эксплуатации и ремонта здания
ЖЕРОНКИН Виктор Егорович.

**ПОЧЕТНОЙ ГРАМОТОЙ ИНСТИТУТА ХИМИИ
КОМИ НЦ УрО РАН** награждены:

бухгалтер I категории
КУТЕПОВА Светлана Александровна;

технолог I категории
СМОЛЕВА Светлана Леонидовна;

младший научный сотрудник
КРЫМСКАЯ Юлия Валерьевна;

сторож
ПОПОВА Екатерина Викторовна.

Диссертации, ученые звания

РУБЦОВА СВЕТЛАНА АЛЬБЕРТОВНА



21 сентября 2012 г. в г. Нижний Новгород на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоялась защита диссертации «Хемо-, стерео- и энантиоселективное

окисление сульфидов и дисульфидов» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный консультант:

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

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф., зав. кафедрой органической химии Додонов В.А. (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского);

д.х.н., проф. кафедры органической химии химического факультета Зык Н.В. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова);

д.х.н., заведующий лабораторией кремнийорганических соединений Семёнов В.В. (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Актуальность работы. Реакции окисления двухвалентной серы (сульфидов и дисульфидов) являются важным направлением развития органической химии. Это связано с перспективами использования продуктов окисления (сульфоксидов, сульфонов, тиолсульфинатов, сульфокислот и др.) в качестве экстрагентов палладия и платины, регуляторов роста растений, флотореагентов, комплексообразователей металлов, поверхностно-активных веществ, лекарственных средств.

Особое место занимает синтез хиральных органических соединений с заданной абсолютной конфигурацией асимметрических центров. Существует ряд примеров, где энантиомеры хирального физиологически активного вещества оказывают различное воздействие на организм. При этом различие может состоять не только в биологических воздействиях, а также и в фармакокинетике и метаболизме энантиомеров. В связи с этим огромное количество исследовательских групп пытаются разработать эффективные методы энантиоселективного синтеза подобных соединений.

Среди сульфоксидов, проявляющих высокую фармакологическую активность, можно выделить противоязвенный препарат омепразол, S-энантиомер которого (называемый эзомепразолом) значительно превосходит по клиническому эффекту рацемический омепразол. Поэтому важной проблемой органического синтеза является разработка методов асимметрического окисления сульфидов для получения энантиомерно чистых и энантиомерно обогащенных сульфоксидов.

Таким образом, широкий спектр направлений использования продуктов окисления сераорганических соединений обуславливает высокую актуальность разработки новых методов окисления сульфидов и дисульфидов.

Одним из интересных и доступных окислителей, выпускаемых в промышленных масштабах, является диоксид хлора (ClO_2), который мы впервые в России начали использовать для окисления органических соединений. В научной литературе представлен ряд работ по окислению диоксидом хлора различных органических соединений, однако при этом отсутствуют данные по асимметрическому окислению. Настоящая работа посвящена разработке методов хемо-, стерео- и энантиоселективного окисления сульфидов и дисульфидов.

Цель работы. Разработка хемо-, стерео- и энантиоселективных методов окисления сульфидов и дисульфидов. Поиск новых каталитических систем для асимметрического окисления сульфидов. Изучение закономерностей окисления сульфидов и дисульфидов диокси-

дом хлора и расширение области его синтетического применения. Установление стереохимических особенностей окисления оптически активных терпеновых сульфидов и дисульфидов, получение новых диастереомерно обогащенных сульфинил- и сульфонилпроизводных.

Научная новизна. Получило дальнейшее развитие перспективное направление, связанное с разработкой селективных методов окисления сераорганических соединений. Впервые для окисления органических сульфидов и сульфоксидов использован диоксид хлора. Показана высокая хемоселективность окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов в сульфоксиды. Открыта новая реакция тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора с получением сульфохлоридов.

Впервые проведено каталитическое окисление сульфоксидов ClO_2 и установлено, что в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{асас})_2$ хемоселективно образуются сульфоны. Методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии установлен механизм каталитического окисления сульфоксидов в сульфоны.

Разработаны методы асимметрического окисления полифункциональных сульфидов. Впервые в хемоселективном и асимметрическом сульфоксидировании кетосульфидов и некоторых азотсодержащих сульфидов в качестве окислителя был использован ClO_2 . Показано, что диоксид хлора в этих реакциях приводит к образованию противоположных энантиомеров сульфоксидов.

Синтезированы новые хиральные салицилальдимины для асимметрического сульфоксидирования. Разработан метод получения энантиомерно обогащенных имидазолсодержащих сульфоксидов с энантиомерным избытком до 99 %.

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

Выявлены стереохимические особенности реакций окисления оптически активных терпеновых оксо- и дитиолов. Впервые получены индивидуальные стереоизомеры сульфинил- и сульфонилпроизводных терпеновых тиолов на основе ментона, вербенон и камфоры.

Впервые проведены реакции асимметрического окисления рацемических оксо- и дитио-

ланов ментона модифицированной системой Шарплесса (Кагана – Модены) и системой Больша. В результате получены новые энантиомерно обогащенные сульфинильные производные терпеновых тиолов.

Синтезированы новые оптически активные тиосульфиды путем окисления дисульфидов ментановой и борнановой структур.

Практическая значимость работы. Разработан новый метод хемоселективного окисления сульфидов различной структуры в сульфоксиды диоксидом хлора. Синтезированы новые γ -кетосульфиды, азотсодержащие полифункциональные и гетероциклические сульфиды, осуществлено их хемоселективное окисление и получены новые сульфоксиды. Разработаны методы асимметрического окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов. Определены оптимальные условия реакций асимметрического окисления сульфидов, связанные с выбором окислителя, металла – комплексообразователя, лиганда, растворителя и условий проведения процесса.

Предложены новые каталитические системы, основанные на использовании впервые полученных хиральных салицилальдимин в металлокомплексном катализе при асимметрическом окислении азотсодержащих гетероциклических сульфидов.

Синтезировано более 100 новых соединений. Получены новые монотерпеновые имидазол- и бензимидазолсодержащие сульфиды, сульфоксиды и сульфоны, сульфинил- и сульфонилпроизводные терпеновых тиолов.

Показано, что введение асимметричной сульфоксидной группы позволяет применить полученные сульфоксиды в качестве строительных блоков для синтеза хиральных лигандов и для получения физиологически активных веществ. В результате проведенного скрининга Институтом физиологически активных веществ РАН сульфоксидов и сульфонов терпеновых дитиолов, гетероциклических сульфидов и сульфоксидов установлена их потенциальная противоопухолевая активность. Выявлена также антимикотическая активность к непатогенным грибам *Candida albicans* и *Penicillium tardum* (5R,6S,9R) – оксотиолона ментона.

Синтезированы новые терпеновые тиол-сульфинаты – перспективные для синтеза хиральных лигандов.

СЕКУШИН НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

14 июня 2012 г. в г. Санкт-Петербург на заседании Совета Д 212.232.33 по защите докторских и кандидатских диссертаций при СПбГУ состоялась защита диссертации «Электронно-ионные процессы в поликристаллических и аморфных оксидных материалах» на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Научный консультант:

д.ф.-м.н., проф., физического факультета СПбГУ Цыганенко А.А.

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н., проф. физического факультета СПбГУ Яфясов А.М.;

д.ф.-м.н., проф. Южно-Уральского гос. университета Березин В.М. (г. Челябинск);

д.ф.-м.н., доцент Псковского гос. педагогического университета Ванин А.И. (г. Псков).

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск).

Актуальность работы. В связи с развитием микроэлектроники и нанотехнологии существует потребность в новых функциональных материалах, на основе которых могут быть разработаны технические изделия с улучшенными характеристиками. В последние годы в науке и промышленности возник интерес к неорганическим материалам, обладающим смешанной электронно-ионной проводимостью, к поликристаллическим полупроводникам, к радиопрозрачным и радиопоглощающим материалам. Эти материалы могут быть синтезированы из оксидов по керамической технологии. Функциональная оксидная керамика может быть получена и непосредственно из природного сырья, что на порядок снижает стоимость этого материала. Особый интерес представляют соединения с проводимостью по кислороду. На их основе разработаны датчики кислорода, кислородные насосы. В связи с развитием водородной энергетики в последние годы

ведутся работы по созданию «холодного» метода получения водорода из природного газа. Для осуществления этой технологии необходимы керамические электронно-кислородные проводники, сохраняющие свою работоспособность в течение длительного времени.

К материалам рассматриваемого типа относятся и электрохромные материалы. Наибольший как практический, так и теоретический интерес представляют оксиды переходных элементов: WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 и др. Электрохромный эффект в этих материалах наблюдается при комнатной температуре, что позволяет на их основе создавать индикаторы, электрофотографии, оптические фильтры с регулируемым коэффициентом пропускания, электрически затемняемые окна. Ряд фирм выпускали опытные партии электрохромных устройств, однако они показали низкую надежность.

Одним из основных методов исследования электрических свойств материалов является импеданс-спектроскопия (ИС). Достоинством этого метода является его высокая чувствительность и доступность, связанная с относительно низкой стоимостью оборудования. Однако существуют серьезные проблемы, связанные с интерпретацией получаемых данных. Ряд специалистов высказывали мнение об определенном тупике в области построения электрических моделей исследуемых объектов. В этой связи существует достаточно актуальная задача дальнейшего развития теории электрохимического или электрофизического импеданса.

Цель работы. Изучение электрофизических процессов в функциональных материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью, что представляет интерес как для фундаментальной науки о материалах, так и для совершенствования технологии и методов исследования материалов.

Для достижения цели работы поставлены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Разработка методов анализа частотных зависимостей емкости и проводимости образцов с целью извлечения более полной информации о физических процессах в объекте исследования и адекватного моделирования электрических свойств образцов.
2. Синтез, исследование структуры и электрических свойств материалов на основе оксидов Mg, Al, Si, Ti, Fe, Cu, Nb, Mo, W, Bi в частотном

диапазоне 0,1 Гц – 1 МГц при температурах от 300 до 1000 К и радиочастотных свойств в диапазоне частот 8–26 ГГц.

3. Исследование интеркаляционного процесса в электрохромных пленках WO_3 с целью поиска общих закономерностей влияния интеркаляции на низкочастотные электрические свойства образцов.

4. Теоретическое исследование влияния нелинейных процессов на импеданс образцов.

5. Изучение механизма возникновения протонной проводимости у пористых оксидных пленок WO_3 и MoO_3 при их гидратации методами изотерм адсорбции и ИК-спектроскопии.

6. Исследование механических напряжений и старения электронно-ионных проводников.

7. Изучение действия сильных электрических полей на электропроводящие керамические материалы.

Научная новизна. Был решен ряд задач теоретического характера, касающихся построения электрических моделей образцов в виде эквивалентных схем (ЭС). Эти задачи возникли в связи с тем, что у значительного числа материалов смоделировать электрические свойства ранее не удавалось.

Впервые построена теория дискретных резисторно (R) – конденсаторных (C) двухполюсников любой степени сложности, на основании которой предложено несколько критериев соответствия экспериментальных данных RC -модели.

Впервые предложен новый метод графического представления данных ИС в виде $C\sigma$ -диаграмм (зависимость емкости C от проводимости σ при варьировании частоты). Показаны полезные свойства $C\sigma$ -диаграмм по сравнению с традиционно используемым годографом импеданса.

Впервые из природного железо-титанового сырья синтезированы поликристаллические полупроводники с доминирующей фазой ферропсевдобрукита и ульвошпинели. При обработке результатов исследования электрических свойств этих материалов с помощью разработанного автором двухчастотного критерия обнаружено присутствие в низкочастотной части импеданса индуктивной составляющей и предложено объяснение этого эффекта процессами на межзеренных границах (МЗГ).

Впервые проведено визуальное исследование интеркаляции в планарных системах $\text{Al}-$

$\text{WO}_3\text{--Al}$ и обнаружены разрывы в распределении центров окраски (ЦО) в виде продольных и поперечных щелей. Предложена физическая модель, согласно которой формирование щелей объяснено действием магнитного поля.

Впервые методами изотерм адсорбции и инфракрасной спектроскопии исследована пористость и адсорбционные свойства поверхности электрохромных аморфных пленок WO_3 и MoO_3 . Впервые по сдвигу полос в ИК-спектрах ряда тестовых молекул оценена кислотность адсорбционных центров на поверхности этих оксидов.

Показано, что нарастание кислотности идет в очередности $\text{SiO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$.

Впервые для измерения протонной проводимости в аморфных пленках WO_3 и MoO_3 было использовано анодное окисление алюминиевого электрода в планарной системе. Показано, что после гидратации все указанные оксиды являются протонными проводниками с нулевой электронной проводимостью. После электроокрашивания WO_3 приобретает смешанную электронно-протонную проводимость. Построена новая математическая модель начальной стадии интеркаляции, адекватно описывающая процесс электроокрашивания WO_3 . Показано, что наблюдаемая емкость образца на низких частотах может быть отрицательной.

Впервые показано теоретически, что присутствие гистерезиса на вольтамперной характеристике образца приводит к сдвигу фазы первой гармоники тока по отношению к напряжению. Этот эффект может приводить к регистрации с помощью RCL моста либо емкости, либо индуктивности в зависимости от вида гистерезиса.

Для моделирования электрических свойств материалов, у которых наблюдается несоответствие электрических свойств RC -модели, впервые предложен RCL - двухполюсник, теоретический анализ свойств которого показал, что он имеет 12 экспериментально различимых видов частотных характеристик: $C(\omega)$ и $\sigma(\omega)$. Использование в эквивалентных схемах такого двухполюсника позволяет повысить точность моделирования электрических свойств объекта.

При изучении структуры и электрических свойств ниобатов висмута, допированных медью и магнием, впервые определено распределение ионов магния и меди по подрешеткам висмута и ниобия.

Впервые обнаружен эффект плавного увеличения электропроводности гидратированной корундовой керамики под действием пропускания электрического тока. Это явление позволяет регулировать электрическое сопротивление образца.

Практическая ценность работы:

1. Разработаны новые методы анализа экспериментальных данных, полученных методом импеданс-спектроскопии, что позволяет получать дополнительную информацию об электрофизических процессах в объекте.
2. Разработан метод регулирования электропроводности корундовой керамики, предназначенной для снятия статического электричества с волокнистых материалов в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности.

3. Исследование прохождения СВЧ электромагнитного излучения через конструкционную корундовую керамику позволило рекомендовать этот материал для использования в качестве активной среды мазеров. Было также предложено из этого материала изготавливать защитные экраны для радиолокационных антенн.

4. Материалы, полученные из железо-титанового природного сырья, могут быть использованы для изготовления СВЧ поглощающих экранов, снижающих электромагнитное загрязнение окружающей среды.

5. Исследование пористости и адсорбционных свойств тонких оксидных пленок WO_3 и MoO_3 позволило рекомендовать эти пленки для использования в ультратонкослойной хроматографии.

БЕЛЫХ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ



10 декабря 2012 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 в Ивановском государственном химико-технологическом университете состоялась защита диссертации «Новые подходы в синтезе полифункциональных хлоринов на основе хлорофилла *a*» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный консультант:

член-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Миронов А.Ф. (Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова);

д.х.н., проф. Пономарев Г.В. (Научно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАН, г. Москва);

д.х.н., проф. Семейкин А.С. (Ивановский государственный химико-технологический университет).

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Актуальность работы. Известно, что хлорофиллы играют значительную роль в живой природе как пигменты фотосинтетических систем. Участие хлорофиллов в процессе фотосинтеза обуславливает интерес к их химическим превращениям. Первоначально химические превращения хлорофиллов и их производных изучались в связи с необходимостью установления строения фотосинтетических пигментов, позднее хлорофиллы и их производные стали использоваться для синтеза модельных соединений, необходимых для изучения различных аспектов фотосинтеза. Производные хлорофиллов содержатся также в природных объектах, напрямую не связанных с фотосинтезом (осадочные породы, нефть, морские организмы и др.). Надежное установление строения этих природных соединений во многих случаях требует их встречного синтеза. Наилучшей платформой для синтеза таких соединений является хлорофилл *a* и его производные.

водные, так как построение таких несимметрично замещенных макроциклов исходя из пиррольных соединений считается гораздо более трудной задачей, чем целенаправленная модификация периферических заместителей хлорофилла *a* и его производных. Эти соединения являются перспективными исходными соединениями для синтеза лекарственных препаратов и биологически активных веществ и в настоящее время активно исследуются в качестве противоопухолевых препаратов с различным механизмом действия. Чаще всего это фотосенсибилизаторы (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Кроме фотосенсибилизирующего действия, порфирины могут оказывать радиосенсибилизирующее противоопухолевое действие. Хлорины с карборановыми фрагментами на периферии исследуются как препараты для совместного применения фотодинамической и борнейтронзахватной терапии, а цинковые и никелевые комплексы производных хлорофилла *a* проявляют темновую цитотоксичность по отношению к клеткам злокачественных новообразований. Ряд производных хлорофилла *a* в настоящее время используются в клинической практике как действующие вещества противоопухолевых препаратов. Известно, что некоторые производные хлорофилла, такие как феофорбид *a*, могут проявлять антибактериальные свойства. Исследуются также антиоксидантные свойства хлорофиллов и их производных. Использование для синтеза биологически активных соединений природных порфиринов выгодно отличается от использования синтетических порфиринов тем, что, как правило, токсичность получаемых веществ в случае природных порфиринов значительно ниже. Повышение доступности хлоринов *a*-ряда, связанное с увеличившимися в последнее время объемами производства сине-зеленой водоросли спирулины, позволяет предполагать, что использование хлорофилла *a* и его производных не будет ограничено медициной. Так, хлорофилл *a* и хлорин *e₆* исследовались в качестве ФС при проведении некоторых катализируемых ферментами реакций. Кроме того, хлорины *a*-ряда исследуются как компоненты при конструировании полимерных и наноматериалов для фотоэлектроники и как фотокаталитические агенты. Рассматривается также возможность использования модифицированных природных хлоринов в качестве хемосен-

соров. Периферические заместители хлоринового макроцикла во многом определяют свойства хлориновых соединений (в том числе и практически важные), поэтому наиболее эффективный способ влиять на свойства производных хлорофилла заключается в модификации периферических заместителей и внедрение на периферию хлоринового макроцикла фрагментов заданного строения. В связи с этим разработка эффективных методов химической модификации природных хлоринов представляет большой интерес.

Цель работы. Разработка новых стратегических путей преобразования хлорофилла *a* и его производных на основе высокоэффективных методов модификации периферических заместителей природных хлоринов.

Задачи исследования:

1. Изучение реакций основных реакционных центров метилфеофорбида *a* и разработка высокоэффективных методов его модификации.
2. Изучение границ применимости разработанных методов.
3. Химическая модификация метилфеофорбида *a*, его аналогов и производных для формирования на периферии хлоринового макроцикла заместителей заданного строения (фармакофорных групп, фрагментов биомолекул и т.д.).

Научная новизна. На основе анализа литературных данных и систематического изучения химических превращений с участием основных реакционных центров производных хлорофилла *a* предложены новые эффективные подходы направленного синтеза полифункциональных хлоринов с заданными свойствами. Показано, что экзоцикл метилфеофорбида *a* может выступать в качестве метиленовой компоненты в реакциях аминометилирования по Манниху и гидроксиметилирования по Толленсу, и выявлены основные особенности стереохимии этих реакций. Показано, что при действии бис(*N,N*-диметиламино)метана в присутствии уксусной кислоты происходит аминометилирование метилфеофорбида *a* по положению 13(2) экзоцикла и внедрение двух диметиламинометильных заместителей в винильную группу 13-амидов хлорина *e₆* и форбиновых производных хлорофилла *a*. Установлено, что изомеризация 13(2)-(диметиламино-

метил)-метилфеофорбида *a* при действии уксусной кислоты или при нагревании приводит к неопisanному ранее производному хлорина e_6 с фрагментом метилового эфира акриловой кислоты в положении 15. Показано, что данное соединение может быть получено действием бис(*N,N*-диметиламино)метана на метилфеофорбида *a* без промежуточного образования 13(2)-диметиламинотетильного производного. Установлено, что при взаимодействии метилфеофорбида *a* с первичными и вторичными аминами в реакциях участвует экзоцикл метилфеофорбида *a*, причем помимо описанного в литературе размыкания экзоцикла с образованием соответствующих 13-амидных производных хлорина e_6 может происходить амидирование сложноэфирной группы экзоцикла. Выявлены основные факторы, определяющие направление взаимодействия и возможность размыкания экзоцикла и амидирования его сложноэфирной группы, особенности протекания этих реакций и строения образующихся продуктов. На основе анализа полученных в настоящей работе и описанных в литературе результатов по химическим превращениям метилфеофорбида *a* и его производных предложены эффективные пути использования реакций для целенаправленной модификации заместителей макроцикла природных хлоринов и внедрения на периферию хлоринового макроцикла фрагментов заданного строения. С использованием реакций экзоцикла и других реакционных центров (прежде всего винильной группы и фрагмента пропионовой кислоты в положении 17) синтезирован ряд дикатионных, галогенсодержащих, полигидрокси- и полиаминохлоринов. Кроме того, осуществлено внедрение на периферию хлоринового макроцикла одного и двух борных полиэдров, конъюгирование хлориновых и терпенофенольных фрагментов, синтез ряда димерных и тримерных хлоринов, а также формирование макроцикла, образованного хлориновым и изостевиольными фрагментами.

Практическая значимость. Предложен ряд эффективных и доступных методов хими-

ческой модификации производных хлорофиллов, которые могут быть использованы для направленного синтеза хлоринов. Разработан новый метод аминотетилирования производных хлорофилла *a*, основанный на генерировании диметиламинотетильного катиона из бис(*N,N*-диметиламино)метана в присутствии уксусной кислоты. Предложенный метод аминотетилирования дополняет методы внедрения диметиламинотетильной группы, описанные в литературе, и позволяет получить неописанные ранее аминотетилированные производные. Разработан эффективный способ внедрения одной, двух и трех гидроксид- и аминогрупп на периферию хлоринового макроцикла, заключающийся в амидировании сложноэфирных групп 13-амидов хлорина e_6 действием, соответственно, этаноламина и этилендиамина. Предложены эффективные способы внедрения дейтериевой метки в периферические заместители природных хлоринов с использованием D_2O в качестве источника дейтерия. Разработан способ синтеза комплексов природных хлоринов с переходными металлами (Ni, Cu, Zn, Co), основанный на взаимодействии хлоринов с ацетилацетонатом соответствующего металла, причем ацетилацетонат может быть получен *in situ* из соответствующего ацетата и ацетилацетона. Применение предложенных методов позволило синтезировать ряд полифункциональных хлоринов, в том числе хлоринов с дополнительными фармакоформными группами и фрагментами биомолекул на периферии хлоринового макроцикла, а также димерных и тримерных хлоринов. Предварительное исследование некоторых из синтезированных хлоринов (Институт канцерогенеза Онкологического центра РАМН) показывает, что эти соединения представляют интерес как потенциальные противоопухолевые препараты (фотодинамическая и борнейтронзахватная терапия). Кроме того, некоторые из полученных соединений могут представлять интерес как темновые противоопухолевые цитостатики.

ГУРЬЕВА ЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

3 февраля 2012 г. в г. Уфа, на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Учреждении Российской академии наук Институте органической химии Уфимского научного центра РАН состоялась защита

диссертации «Синтез хиральных лигандов – азотсодержащих производных монотерпеноидов и комплексов палладия на их основе» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Залевская О.А.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю.,

к.х.н. Шепелевич И.С.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Актуальность работы. В современном асимметрическом синтезе металлокомплексные соединения находят все более широкое применение. Однако доступность энантимерно чистых лигандов ограничена, поэтому их поиск продолжает оставаться актуальной проблемой. Природные терпеноиды – камфора, α -пинен и 3-карен – недорогие коммерчески доступные соединения, что позволяет использовать их производные в качестве лигандов для получения комплексных соединений различного типа. Особую группу составляют циклопалладированные комплексы (ЦПК), содержащие σ -связь палладий–углерод. Эти комплексные соединения отличаются достаточно высокой активностью, с одной стороны, и стабильностью – с другой. В настоящее время получены ЦПК с различным типом хиральности. Хиральные ЦПК весьма успешно используются в асимметрических синтезах как исходная матрица, так и как катализатор. Они нашли применение в ЯМР-исследованиях в качестве сдвигающих реагентов и в качестве эффективных расщепляющих агентов. Эти успехи стимулируют работы по получению,

изучению строения и свойств новых координационных соединений палладия.

Цель работы. Синтез N-донорных лигандов пинановой, карановой, ментановой и борнановой структур и комплексов палладия на их основе.

Задачи исследования:

1. Синтез бензилиминов 2 α -гидроксипинан-3-она, камфоры, камфорохинона, 2 β -гидроксисборнан-3-она и соответствующих бензиламинопроизводных.
2. Изучение селективности и стереохимии реакции циклопалладирования терпеновых производных бензиламина.
3. Синтез и исследование в качестве лигандов оксимов монотерпеноидов: изо-каранона-4, 3 α - и 3 β -гидроксикаранонов-4, цис-вербанона, ментона, 2 β -гидроксисборнан-3-она.

Научная новизна. Синтезированы энантимерно чистые азотсодержащие производные α -пинена, камфоры и 3-карена.

Установлено, что реакция конденсации исследованных оксо-производных монотерпеноидов с гидроксиламином, бензиламином и (S)- α -метилбензиламином идет стереоселективно с образованием индивидуальных изомеров.

Показано, что восстановление бензилиминов 2 α -гидроксипинан-3-она триацетоксиборогидридом натрия идет стереоселективно с образованием 2 α ,3 β -диастереомера;

Впервые синтезированы новые гомохиральные циклопалладированные комплексы, моно- и биядерные координационные соединения палладия с пинановым и борнановым терпеновыми фрагментами и реализовано циклометаллирование борнанового фрагмента по метильной группе в 1-м положении.

На основе оксимов монотерпеноидов: изо-каранона-4, 3 α - и 3 β -гидроксикаранонов-4, цис-вербанона, ментона, 2 β -гидроксисборнан-3-она получены новые хелатные комплексы и координационные соединения палладия с моноденратно координированным оксимом.

Практическая значимость. Полученные гомохиральные комплексы палладия могут найти применение в асимметрическом металлокомплексном катализе и других асимметрических превращениях. Показано использование би-

ядерных координационных соединений палладия в качестве эффективных реагентов для получения новых смешаннолигандных комплексов. Циклометаллированные комплексы, содержащие сравнительно реакционноспособную связь C-Pd, могут быть использованы в

стехиометрических реакциях для синтеза новых энантиомерно чистых соединений. Гомохиральные комплексы палладия различного типа представляют интерес для медицины как потенциальные физиологически активные вещества.

ЛЕЗИНА ОЛЬГА МИХАЙЛОВНА



27 июня 2012 г. в г. Нижний Новгород на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоя-

лась защита диссертации «Реакции тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научный руководитель:

к.х.н. Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Артемов А.Н.,

к.х.н., доцент Борисова Н.В.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Актуальность работы. Одним из наиболее распространенных способов превращения органических соединений самых различных классов является их окислительная трансформация под действием органических и неорганических окислителей. Процессы окисления играют важную роль в природе, химической технологии и органическом синтезе.

Продукты окисления сераорганических соединений широко используются в химической промышленности и медицине. Диалкан- и диарилтиолсульфинаты и тиолсульфонаты обладают бактерицидной и фунгицидной активностями. Сульфохлориды применяют в производстве моющих средств, ионообменных смол, эластомеров, лекарственных средств, красите-

лей, гербицидов. Как и сульфокислоты, сульфохлориды – важные полупродукты основного органического синтеза, используются в синтезе эфиров сульфокислот; а также как мягкие алкилирующие агенты в органическом синтезе. Сульфокислоты применяют для получения азокрасителей, лекарственных веществ (сульфаниламидных препаратов), ионообменных смол, гальванических добавок, катализаторов и др.

Известно большое число окислителей и окислительных систем, в ряду которых несомненный интерес вызывают простейшие трехатомные окислители (ClO_2 , O_3 и т.д.). Диоксид хлора (ClO_2) является многотоннажным промышленным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности, используется для отбеливания целлюлозы и для обработки питьевой воды. Ранее в Институте химии Коми НЦ УрО РАН были проведены работы по изучению реакций окисления сульфидов, в которых показано, что диоксид хлора является хемоселективным окислителем для получения сульфоксидов. Также изучены закономерности протекания реакций каталитического и некаталитического окисления органических сульфоксидов в сульфоны. Представляет интерес дальнейшее изучение взаимодействия диоксида хлора с другими сероорганическими соединениями, такими как тиолы и дисульфиды.

Цель работы. Выявление направлений реакций тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора, установление закономерностей этих реакций при различных условиях их протекания.

Задачи исследования. Выделение и установление структур продуктов взаимодействия тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора.

Научная новизна. Выявлены направления реакции взаимодействия алкан-, арил-, гетерил- и терпенилтиолов и дисульфидов с диоксидом хлора.

Впервые показано, что одним из основных продуктов реакции алкан- и арилтиолов и дисульфидов с диоксидом хлора являются соответствующие сульфохлориды.

Установлена зависимость состава продуктов окисления тиолов и дисульфидов диоксидом хлора от структуры субстрата, мольного соотношения субстрат : окислитель, природы растворителя, порядка смешения реагентов, температуры и наличия катализатора.

Впервые проведено каталитическое окисление дифенилдисульфида диоксидом хлора в

присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$. Установлено влияние $\text{VO}(\text{acac})_2$ на хемоселективность окисления дифенилдисульфида.

Практическая значимость. Разработаны способы получения алкан-, арил-, гетерил- и терпеновых дисульфидов; алкан- и арилтиолсульфонатов; алкан-, арил- и гетерилсульфоновых кислот; алкан-, арил- и терпеновых сульфохлоридов; 3-метилхиназолин-2,4(1H,3H)-диона и 3-метил-6-хлорхиназолин-2,4(1H,3H)-диона, используя диоксид хлора в качестве окислителя. Предложенный метод защищен двумя патентами РФ.

Используя диоксид хлора в качестве окислителя тиолов, получено 11 новых соединений.

КРИВОШАПКИНА ЕЛЕНА ФЕДОРОВНА



5 декабря 2012 г. в г. Санкт-Петербург на заседании диссертационного совета Д 212.230.09 на базе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) состоялась защита диссертации «Получение наноструктурированных композиционных материалов на основе оксида алюминия (золь-гель способ)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела».

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Дудкин Б.Н.

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф. Чуппина С.В.,

к.х.н. Пахомов Н. А.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН.

Актуальность работы. Интерес к наноматериалам и нанотехнологиям, возникший в конце прошлого столетия на стыке физики, химии, биологии и материаловедения, уже никого

не удивляет. На мировом рынке спрос на такие материалы быстро возрастает, а предложений, способных удовлетворить всё возрастающие требования конструкторов и технологов по расширению ассортимента продукции различного назначения, явно недостаточно, что способствует интенсивному развитию исследований в данной области. Формально, в основе таких нанотехнологий лежит использование наноразмерных конструктивных элементов с заданными химическим и фазовым составами. Получаемые на их основе материалы можно разделить на «наноматериалы» – порошки, волокна, кластеры, частицы и изделия из таких объектов; и «наноструктурированные» материалы, в которых металлические, керамические и полимерные матрицы наполняются наноразмерными армирующими элементами. Наноструктурированные керамические, полимерные и металлические композиционные материалы способны заменить дорогостоящие легированные стали, сплавы и полимеры. Такая замена, как правило, приводит к снижению материалоемкости изделий и конструкций, повышению их эксплуатационных свойств и увеличению срока службы.

Одним из способов получения наночастиц различного оксидного состава является золь-гель синтез, отличающийся от всех других сравнительно простой технологией. Данный способ позволяет получать наноразмерные элементы и, что существенно, улучшать харак-

теристики матриц при небольшой концентрации наполнителя. В ряде случаев, наполнение матриц наноразмерными элементами приводит к появлению новых свойств материалов, например, уменьшение проницаемости по целевым компонентам, повышению оптической плотности или огнестойкости.

Разработаны золь-гель системы, позволяющие получать тугоплавкие частицы и волокна с контролируемыми составами и структурой уже на стадии синтеза. Волокна и частицы используют в качестве армирующих элементов керамических, металлических и полимерных композитов, носителей катализаторов и для формирования покрытий.

Цель работы. Разработать методику синтеза наноразмерных, агрегативно устойчивых дисперсий алюмооксидных частиц и волокон, изучить влияние армирования полимерных матриц и керамических мембран наноразмерными структурными элементами, показать влияние структуры на физико-химические свойства полученных материалов.

Задачи исследования:

1. Разработать методику синтеза композиций, позволяющих получать наночастицы и нановолокна алюмооксидного состава.
2. Разработать методику получения микроволокон сложного состава без использования органических соединений.
3. Изучить состав и структуру полученных частиц и волокон, исследовать влияние добавок наноразмерных объектов разной формы на свойства композиционных материалов на основе полимерных смол.
4. Разработать способ получения микропористой керамики с заданными параметрами пористой структуры на основе минерального сырья.
5. Определить и сопоставить основные технические характеристики и фильтрационные свойства керамических мембран с различной структурой селективных слоев.

Научная новизна. Впервые получены поликристаллические волокна алюмооксидного состава, методика синтеза основана на росте микроволокон сложного состава из гелевых систем, исключая применение органических соединений.

Показано, что золь-гель метод синтеза наноразмерных частиц оксида алюминия позволяет получать пленки (слои) алюмооксидного состава, использующиеся как структурные элементы керамических мембран.

Предложена модель пористой структуры слоев, состоящих из агломератов частиц типа «розочка», средний размер пор, определенный на основе методов низкотемпературной сорбции азота и синхротронного малоуглового излучения, составляет менее 6 нм.

Установлено, что добавка наноструктурных элементов увеличивает прочностные характеристики композиционных материалов: наночастицы, прочно связанные с эпоксидной матрицей химической связью, обеспечивают повышение упругости материала в локальных областях композиции; нановолокна, в свою очередь, принимают и перераспределяют деформирующее воздействие по объему композиции, повышая тем самым упругую деформацию материала.

Показано разное влияние частиц и волокон оксида алюминия на производительность керамических мембран; установлено, что использование волокнистого селективного слоя приводит к увеличению удельной производительности по дистиллированной воде.

Разработаны основы технологии получения микропористой, проницаемой керамики на основе малоуглеродистых 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 %.

Проведена оценка поверхностных свойств частиц оксида алюминия с учетом структурной составляющей энергии взаимодействия между двумя частицами, показано влияние органического компонента на свойства получаемых материалов.

Показана возможность получения мембранно-каталитических систем с нанесенным на поверхностный слой каталитически активным компонентом.

Практическая значимость. Результаты исследования процессов, приводящих к росту микроволокон сложного состава из гелей гидратированного оксида алюминия, позволили исключить добавление экологически вредного компонента – формальдегида и получить волокна оксида алюминия со средними попереч-

ными размерами 90 нм. Данные волокна представляют интерес для практического использования в качестве армирующих элементов композиционных материалов из полимерных или неорганических матриц, структурных элементов керамических и полимерных мембран, носителей катализаторов.

Разработаны основы технологии получения микропористой проницаемой керамики на основе природного сырья Северо-Западного и

Уральского регионов Российской Федерации, включающей минеральные компоненты: мало-железистые бокситы, каолиниты и тальки; и компоненты растительного происхождения (продукты переработки лесопромышленного комплекса) – целлюлозы. Полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве дешевых фильтров, подложек мембран, носителей катализаторов.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2012 г.

♦ **Бугаева Анна Юлиановна** – к.х.н., старший научный сотрудник. Приняла участие в работе Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012» с 17 по 21 сентября 2012 г. в г. Севастополь, АР Крым, Украина. Представлены стендовые доклады: «Наноструктурированный керамический композит, предназначенный для работы в экстремальных условиях», «Модификация поверхности нановолокон оксида алюминия наночастицами диоксида циркония».

Источник финансирования: внебюджетные средства.

♦ **Лоухина Инна Владимировна** – к.х.н., научный сотрудник. Приняла участие в работе Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012» с 17 по 21 сентября 2012 г. в г. Севастополь, АР Крым, Украина, на котором был представлен стендовый доклад «Ксерогели, стекла и объемные керамические материалы, сорбенты и катализаторы, синтезированные золь-гель методом».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-09450-моб_з.

♦ **Кривошапкин Павел Васильевич** – к.х.н., старший научный сотрудник. Принял участие в работе Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012» с 17 по 21 сентября 2012 г. в г. Севастополь, АР Крым, Украина. Представлен устный доклад «Изучение структуры алюмооксидных керамических мембран».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-09287-моб_з.

♦ **Кривошапкина Елена Федоровна** – младший научный сотрудник. Приняла участие:

1. В работе Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-

2012» с 17 по 21 сентября 2012 г. в г. Севастополь, АР Крым, Украина. Представила стендовый доклад «Применение поликристаллических волокон алюмооксидного состава, полученных золь-гель способом».

Источник финансирования: трэвел-грант для молодых ученых УрО РАН.

2. В русско-немецком передвижном семинаре «TS-2012» по использованию синхротронного излучения в физике и химии наноматериалов (PCnano) с 3 по 15 сентября 2012 г. в Германии (городах Берлин, Гамбург, Мюнхен) и Франции (г. Гренобль). Посетила исследовательские центры в области изучения наноматериалов методом синхротронного излучения, прослушала лекции ведущих немецких ученых.

Источник финансирования: приглашающая сторона (BMBF по контракту 05K10WEC).

♦ **Истомина Елена Иннокентьевна** – младший научный сотрудник. Приняла участие в работе III Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» с 22 по 26 мая 2012 г. в Киевском политехническом институте, г. Киев, Украина. Представила устный доклад «Получение Ti_3SiC_2 силицированием карбидов и оксикарбидов титана парами SiO ».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-09234-моб_з.

♦ **Истомин Павел Валентинович** – к.х.н., старший научный сотрудник. Принял участие в работе III Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» с 22 по 26 мая 2012 г. в Киевском политехническом институте, г. Киев, Украина. Представил устный доклад «Получение композитов с керамической матрицей на основе Ti_3SiC_2 методом СВС-компактирования непорошковых материалов».

Источник финансирования: грант РФФИ №11-03-00529-а.

♦ **Грасс Владислав Эвальдович** – к.г.-м.н., старший научный сотрудник. Принял участие в работе Международной конференции «Materials Science and Engineering, MSE-2012» (Ma-

териалы инженерных наук) с 24 по 28 сентября 2012 г. в г. Дармштадт, Германия. Представлены доклады: (устный) «New Ideas on the Fabrication of Ti_3SiC_2 -based materials», (стендовые) «Fabrication of Ceramic Matrix Composites $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ via SHS-Compaction of Non-Powder Layered Structure» и «Preparation of Ti_3SiC_2 Containing Materials via Silicidation of Titanium Carbides or Oxycarbides by Gaseous SiO ».

Источник финансирования: грант РФФИ, №11-03-00529-а.

♦ **Удортатина Елена Васильевна** – к.х.н., зав. лабораторией «Химии растительных полимеров». Приняла участие в работе IV Международной выставки научно-технических достижений с 11 по 19 июня 2012 г. в г. Харбин, КНР, представила разработки института:

- ✓ Биополимерные порошковые материалы (H04-RU1230);
- ✓ Разработка технологии получения гибридных композиционных материалов (высоконаполненные, армированные, теплостойкие композиты) (H04-RU1232);
- ✓ Карботермическая переработка оксидных кремний - содержащих материалов (H04-RU1236);
- ✓ Новый полимерный композиционный материал на основе химически модифицированной лигноцеллюлозы травянистых растений (H04-RU1237);
- ✓ Новые композиционные материалы на основе нано- и субмикро-дисперсных компонентов, прозрачных для СВЧ излучения в регулируемом диапазоне частот (H04-RU1238).

Источник финансирования: средства программы РАН, средства принимающей стороны.

♦ **Кучин Александр Васильевич** – член-корр. РАН, директор Института. Принял участие:

1. Во II Международной инновационной ярмарке с инновационными разработками института с 20 по 24 декабря 2012 г. в г. Гуанчжоу (Китай).

Источник финансирования: средства УрО РАН, средства принимающей стороны.

2. В работе IV Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с 16 по 19 октября 2012 г. в г. Минск (Республика Беларусь). Представил пленарный доклад

«Создание биологически активных препаратов на основе возобновляемого растительного сырья».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-00900 и безвалютный международный обмен.

♦ **Рябков Юрий Иванович** – д.х.н., зав. лабораторией «Керамического материаловедения». Принял участие во II Международной инновационной ярмарке с инновационными разработками института с 20 по 24 декабря 2012 г. в г. Гуанчжоу (Китай).

Источник финансирования: средства программы РАН, средства принимающей стороны.

♦ **Хуршайнен Татьяна Владимировна** – к.х.н., старший научный сотрудник. Приняла участие в работе IV Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с 16 по 19 октября 2012 г. в г. Минск (Республика Беларусь). Представила устный доклад «Получение биологически активных препаратов из древесной зелени ели».

Источник финансирования: средства хоздоговора № 62-И-2011 от 7.10.2011 г. ФГБУ «НИИ фармакологии» СО РАН и безвалютный международный обмен.

♦ **Судариков Денис Владимирович** – к.х.н., научный сотрудник, принял участие в работе IV Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с 16 по 19 октября 2012 г. в г. Минск (Республика Беларусь). Представил два устных доклада «Асимметрический синтез и трансформации новых сульфениминов ментановой и борнмановой структуры», «Синтез оптически активных полифункциональных сульфоксидов – перспективных физиологически активных соединений».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-09444-моб_з и безвалютный международный обмен.

♦ **Буравлёв Евгений Владимирович** – к.х.н., научный сотрудник. Принял участие в работе IV Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с 16 по 19 октября 2012 г. в г. Минск (Республика Беларусь). Представил устный доклад «Производные изоборнилфенолов: синтез и биологические свойства».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-09496-моб_з и безвалютный международный обмен.

♦ **Чукичева Ирина Юрьевна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник. Приняла участие в работе IV Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с 16 по 19 октября 2012 г. в г. Минск (Республика Беларусь). Представила устный доклад «Синтез, биологическая и антиоксидантная активность терпенофенолов».

Источник финансирования: грант РФФИ №12-03-00900 и безвалютный международный обмен.

***Договора, проекты, соглашения,
контракты, индивидуальные
и общие гранты:***

♦ Договор о сотрудничестве в области научно-исследовательской работы между Институтом химии растительных веществ им. ак. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 8 июня 2010 г.

♦ Договор о сотрудничестве на создание научно-технической продукции между Институтом химии и Национальным техническим университетом «Харьковский политехнический институт» от 1 июля 2010 г.

Публикации

В 2012 г. сотрудниками Института были опубликованы: 1 монография, 62 статьи в научных журналах, из них 47 статей в рецензируемых российских журналах, 12 статей в зарубежных журналах, 41 статья в отечественных сборниках, 2 статьи в зарубежных сборниках, 119 тезисов.

Результаты исследований опубликованы в следующих журналах:

Зарубежные издания:

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений
2. Solid State Ionics
3. Helvetica Chimica Acta
4. International Journal of Applied Ceramic Technology
5. Synthetic Communications

Российские издания:

1. Polymer Science / Высокомолекулярные соединения
2. Биоорганическая химия / Russian Journal of Bioorganic Chemistry
3. Химия растительного сырья / Chemistry of Plant Raw Material
4. Журнал прикладной химии / Russian Journal of Applied Chemistry
5. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry
6. Журнал неорганической химии / Russian Journal of Inorganic Chemistry
7. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin
8. Известия ВУЗов. Лесной журнал
9. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry
10. Макрогетероциклы / Macroheterocycles
11. Бутлеровские сообщения / Butlerov Communications
12. Журнал физической химии / Russian Journal of Physical Chemistry

13. Физика и химия стекла / Glass Physics and Chemistry
14. Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry
15. Экспериментальная и клиническая фармакология
16. Биологические мембраны / Biochemistry. Membrane and Cell Biology
17. Биофизика / Biophysics
18. Морфология / Neuroscience and Behavioral Physiology
19. Энциклопедия инженера-химика
20. Химико-фармацевтический журнал / Pharmaceutical Chemistry Journal
21. Материаловедение / Inorganic Materials: Applied Research
22. Высокомолекулярные соединения / Polymer Science
23. Химия в интересах устойчивого развития / Chemistry for Sustainable Development
24. Известия Коми НЦ УрО РАН
25. Известия Уфимского НЦ РАН
26. Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика. Механика. Физика
27. Вестник Башкирского университета
28. Вестник Казанского технологического университета
29. Пчеловодство
30. Гавриш
31. Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Инновации

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Инновационная структура Института: созданы и работают малые предприятия – ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН» (ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН») (2007 г.), ООО «Композит - С» (2008 г.), ООО «Вэрва» (2012 г.).

Предприятие ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН» ведет работы по модернизации технологической линии по переработке растительного сырья: приобретение производственного оборудования и совершенствование приборной базы для научно-исследовательских работ. Поиск нового дополнительного оборудования, в том числе уникального, изготовленного по индивидуальному техническому заданию для создания мобильной технологической линии и внедрения ее в лесохимические производства.

Проводятся регистрационные испытания по препарату «Вэрва-Ель» Институтом агрохимии им. Прянишникова.

Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН ООО «Композит-С» совместно с Институтом химии разрабатывает инновационные проекты, для реализации которых проводятся совместные поисковые НИР:

- Новые композиционные конструкционные материалы на основе нано- и субмикродисперсных компонентов, поглощающих или пропускающих СВЧ излучения в регулируемом диапазоне частот (междисциплинарный проект с ИФМ УрО РАН).
- Разработка комплекса технологий изготовления высокоэффективных конструкционных изделий из экологически безопасных композитов (проект по программе «Арктика»).
- Организация производства рабочих элементов из эпоксидных композитов для строительных высоконагруженных конструкций (инициативный проект).
- Композиционный материал и изделия на основе эпоксиполимерных матриц и неорганических наполнителей (плановые поисковые НИР ИХ).

ООО «Композит-С» в 2012 г. оказало спонсорскую помощь сотрудникам, оплатив орг-

взносы за участие в научных конференциях на сумму 11300 руб.

ООО «Вэрва» занимается производством препаратов, разработанных институтом химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Правовая защита научных разработок

1.1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности 13 заявок на выдачу патента РФ на изобретения, в том числе 2 Международные заявки на изобретения:

- «Новые производные 2,6-диизоборнилфенола и способ их получения», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., заявка № 2012104990, приоритет 13.02.12.;
- «2,2'- и 4,4'-метиленисбифенолы с изоборнильными заместителями», авторы: Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., заявка № 2012104992, приоритет 13.02.12.;
- «Способ переработки древесной зелени пихты», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., заявка № 2012116170, приоритет 20.04.12. (совместная заявка с ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);
- «Способ получения титансодержащих целлюлозных материалов», авторы Кучин А.В., Фролова С.В., Кувшинова Л.А., заявка № 2012116172, приоритет 20.04.12.;
- «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., заявка № 2012117460, приоритет 26.04.12.;
- «Тетра-(мезо-арил)-порфирин с диизоборнилфенольными заместителями в макроцикле», авторы Белых Д.В., Рочева Т.К., Кучин А.В., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., заявка № 2012119767, приоритет 14.05.12.;
- «Способ получения диметилсульфона», авторы Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В., заявка № 2012125328, приоритет 18.06.12.;

▪ «Гидрофильный конъюгат гидроксиэтил-крахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола», авторы Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Буравлёв Е.В., Кучин А.В., Власов П.С., Сергеева О.Ю., Домнина Н.С., заявка № 2012126270, приоритет 22.06.12.;

▪ «Резиновая смесь на основе бутадиен-метилстирольного каучука», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Новаков И.А., Новопольцева О.М., Соловьева Ю.Д., заявка 2012 (совместно с ВолГГТУ);

▪ «3 α -гидрокси-10 β -пинанон-4 и способ его получения», авторы Фролова Л.Л., Кучин А.В., Попов А.В., заявка № 2012154488, приоритет 14.12.12.;

▪ Международная заявка «Производные 2,6-диизоборнилфенола», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., заявка № RU2012000533, дата международной подачи 27.06.12.;

▪ Международная заявка «2,6-диизоборнилфенолы», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.Ю., заявка № RU2012000534, дата международной подачи 27.06.12.

1.2. Получено шесть положительных решений на выдачу патента РФ на изобретение и одно решение о регистрации товарного знака:

▪ «Способ стимулирования роста и развития озимой пшеницы», авторы Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка № 2010142141, приоритет 13.10.10., решение о выдаче 10.01.12. (совместная заявка с ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);

▪ «Способ получения 2,6-диизоборнилбензохинона», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Чукичева И.Ю., заявка № 2011109639, приоритет 14.03.11., решение о выдаче 13.03.12.;

▪ «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., решение о выдаче 06.04.12.;

▪ «Способ сульфатирования карбоксиметилцеллюлозы», автор Торлопов М.А., заявка № 2011123243, приоритет 08.06.11., решение о выдаче 11.07.12.;

▪ «Способ получения порошковой целлюлозы», авторы Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В., заявка № 2011119751, приоритет 16.05.11., решение о выдаче 26.07.12.;

▪ «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., решение о выдаче 27.09.12.;

▪ «Товарный знак ДИБОРНОЛ», № 2011707336, приоритет 15.03.11., решение о выдаче 02.02.12.;

1.3. Получены восемь патентов РФ на изобретение и одно свидетельство на товарный знак:

▪ № 2438790 «Способ обогащения шунгитовых пород», авторы Голдин Б.А.Надуткин А.В., Филиппов В.Н., Рябков Ю.И., Назарова Л.Ю., приоритет 16.06.10., опубл. 10.01.12.;

▪ № 2440336 «Способ получения диметилсульфоксида», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Рубцова С.А., приоритет 11.06.10., опубл. 20.01.12.;

▪ № 2448119 «Способ получения полисахаридов из древесной зелени хвойных растений», авторы Макарова Е.Н., Шахматов Е.В., Патова О.А., приоритет 28.05.10., решение опубл. 20.04.12. (совместная заявка с Учреждением РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН);

▪ № 2448083 «Способ получения изоборниловых эфиров фенолов», авторы Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., приоритет 16.07.10., опубл. 20.04.12.;

▪ № 2448085 «Способ получения водорастворимых форм аминотерпенофенолов», авторы Торлопов М.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., приоритет 25.10.10., опубл. 20.04.12.;

- № 2453114 «Способ стимулирования роста и развития озимой пшеницы», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., приоритет 13.10.10., опубл. 20.06.12. (совместная заявка с ООО «НТП ИХ Коми НЦ УрО РАН»);
- № 2457196 «Способ получения 2,6-диизоборнилбензохинона», авторы Кучин А.В., Логинова И.В., Чукичева И.Ю., приоритет 14.03.11., опубл. 27.07.12.;
- № 2458901 «Способ получения 2,6-диизоборнил-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-она», авторы Логинова И.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В., приоритет 14.03.11., опубл. 20.08.12.;

- Свидетельство на товарный знак № 460780 «Диборнол», приоритет 15.03.11., опубл. 27.04.12.;

На конец 2012 г. поддерживается в силе **23 патента РФ, три свидетельства на товарный знак.**

Заключен один договор неисключительной лицензии с ООО «Вэрва». В качестве вклада в уставной капитал использовано исключительное право на ноу-хау «Способ получения препаратов для сельского хозяйства из древесной зелени хвойных пород», который создан в Институте химии и поставлен на учет согласно приказу №10 от 20.01.12 г.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

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

- ♦ Республиканская специализированная выставка «Инновация-2011» (10–11 ноября 2011 г., г. Сыктывкар, выставочный зал Центра Международной торговли).
- ♦ Республиканский конкурс «Золотой Меркурий-2011» по номинации «Инновация Республики Коми 2011». Получен диплом участника за выставленные на конкурс разработки:
 - *Новый полимерный композиционный материал на основе химически модифицированной лигноцеллюлозы травянистых растений;*
 - *Пектиновые полисахариды, выделенные из древесной зелени пихты сибирской.*
- ♦ XV Московский Международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед-2012» (Конгрессно-выставочный центр «Сокольники», 20–23 марта 2012 г., г. Москва). На конкурс были представлены и в последующем награждены разработки:
 - *Новый полимерный композиционный материал на основе химически модифицированной лигноцеллюлозы травянистых растений (Зо-*

лотая медаль, диплом Международного жюри);

- *Биополимерные порошковые материалы;*
- *Биологически активная кормовая добавка «Вэрва»;*
- *Пектиновые полисахариды, выделенные из древесной зелени пихты сибирской;*
- *Разработка технологии комплексной переработки сульфатного скипидара (Почетный диплом участника).*

- ♦ IV Харбинская международная выставка научно-технических достижений (15–19 июня 2012 г., г. Харбин, КНР). Получен диплом участника.

- *Биополимерные порошковые материалы;*
- *Новый полимерный композиционный материал, содержащий природные биополимеры;*
- *Карботермическая переработка оксидных кремний - содержащих материалов;*
- *Новые композиционные материалы на основе нано- и субмикродисперсных компонентов, прозрачных для СВЧ излучения в регулируемом диапазоне частот;*

➤ *Разработка технологии получения гибридных композиционных материалов (высоконаполненные, армированные, теплостойкие композиты).*

♦ III Уральская международная выставка и форум промышленности и инноваций «Иннопром - 2012». Получен диплом участника за все разработки (21), представленные Институтом химии Коми НЦ УрО РАН.

♦ Международная выставка-конференция инновационных решений для воспроизводства, функционирования и целесообразного развития живых организмов и среды их обитания «Биоиндустрия 2012» (11–13 октября, 2012 г., г. Санкт-Петербург, комплекс «Ленэкспо»). На конкурс были представлены и в последующем награждены разработки:

➤ *Субстанция лекарственного препарата ДИБОРНОЛTM (Золотая медаль);*

➤ *Технология модификации растительных полисахаридов для создания эффективных заменителей гепарина (Золотая медаль).*

♦ II Международная Инновационная Ярмарка (19–25 декабря 2012 г., г. Гуанчжоу, Китай).

➤ *Новые материалы на основе высокотехнологичных продуктов переработки оксидного сырья (титанового, алюминиевого, кремниевоего);*

➤ *Комплекс природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармакологии.*

Научно-организационная деятельность

СВЕДЕНИЯ О СВЯЗЯХ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКАМИ

Сотрудничество с научными организациями и ВУЗами:

1. Институт высокомолекулярных соединений РАН, лаборатория физической химии полимеров, г. Санкт-Петербург.
2. Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, лаборатория биоконверсии, г. Бийск.
3. Ухтинский государственный технический университет, кафедра водоснабжения и водоотведения.
4. Казанский государственный технологический университет, кафедра технологии синтетического каучука.
5. Институт физиологии Коми НЦ, лаборатория гликологии.
6. Институт биологии Коми НЦ, лаборатория биотехнологии.
7. Институт геологии Коми НЦ.
8. Институт геологии и геохимии УрО РАН.
9. Институт твердого тела УрО РАН.
10. Институт физики металлов УрО РАН.
11. Институт горного дела ДВО РАН.
12. Институт горного дела СО РАН.
13. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.
14. Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН.
15. Новосибирский институт органической химии СО РАН.
16. Институт химической кинетики и горения СО РАН.
17. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.
18. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.
19. Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН.
20. Вятский государственный гуманитарный университет.
21. Вятская государственная сельскохозяйственная академия.
22. Южно-Уральский государственный университет.
23. НИИ фармакологии СО РАМН, г. Томск.
24. Волгоградский государственный университет.
25. ФГУП «ВНИИ ХСЗР», г. Москва.

С зарубежными ВУЗами:

1. Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.
2. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

В 2012 г. продолжили работу две базовые кафедры, созданные в интеграции с ВУЗами:

1. Кафедра химии – Институт естественных наук Сыктывкарского государственного университета.
2. Кафедра целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии – Сыктывкарский лесной институт.

Работают пять научно - образовательных центра (НОЦ):

1. «Химия и технология наноматериалов»;
2. «Химия и технология новых материалов» (Институт химии, Сыктывкарский государственный университет);
3. «Технология новых материалов» (Институт химии, Ухтинский государственный технический университет);
4. «Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» (Институт химии, Кировская государственная академия);
5. Учебно-научный центр (УНЦ) «Физико-химическая биология» (Институт химии, Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкарский государственный университет).

В 2012 г. сотрудники Института вели преподавательскую деятельность: в Сыктывкарском государственном университете, Сыктывкарском лесном институте и Сыктывкарском филиале Вятской сельскохозяйственной академии.

В Сыктывкарском государственном университете:

- ✓ «Металлоорганическая химия», «Инструментальные методы анализа», «Супрамолекулярная химия» (с.н.с., к.х.н. Белых Д.В.);

- ✓ «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты» (в.н.с., к.х.н. Чукичева И.Ю.);
- ✓ «Химия терпенов» (с.н.с., к.х.н. Фролова Л.Л.).

В Сыктывкарском лесном институте:

- ✓ «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.);
- ✓ «Спектроскопическая идентификация органических соединений» (н.с., к.х.н. Логинова И.В.);
- ✓ «Процессы и аппараты» (м.н.с. Казакова Е.Г.);

- ✓ «Оборудование ЦБП», «Химия древесины», «Химия полимеров», «Технология целлюлозы», (г.н.с., д.х.н. Демин В.А.).

В Сыктывкарском филиале Вятской сельскохозяйственной академии:

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

В Институте химии в 2012 г. прошли дипломную практику и под руководством сотрудников Института подготовили 25 дипломных работ студенты СыктГУ и СЛИ.

**Сотрудники Института химии Коми НЦ приняли участие
в 56 конференциях различного уровня**

Конференции	Место проведения
Международные зарубежные	
III Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений»	Украина, г. Киев
Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Золь-гель-2012)	Украина, г. Севастополь
Семинар TS-2012 по использованию синхротронного излучения в физике и химии наноматериалов (PCnano).	Германия (г. Берлин, г. Гамбург, г. Мюнхен) и Франция (г. Гренобль)
53 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности»	Беларусь, г. Витебск
Международный конгресс «Materials Science and Engineering» (MSE - 2012)	Германия, г. Дармштадт
IV Международная конференция «Химия, структура и функция биомолекул»	Беларусь, г. Минск
II Международная инновационная ярмарка	Китай, г. Гуанчжоу
Международные в РФ	
Минералогический семинар с Международным участием «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры»	Россия, г. Сыктывкар
IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»	Россия, г. Плес
VIII Международный симпозиум «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты»	Россия, г. Москва
Международная заочная научно-практическая конференция «Научные достижения биологии, химии, физики»	Россия, г. Новосибирск
Международная конференция «Возобновляемые лесные ресурсы: инновационное развитие в лесном хозяйстве»	Россия, г. С.-Петербург
11 Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердых тел»	Россия, г. Черноголовка
15 Междисциплинарный, международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-15)»	Россия, г. Ростов-на-Дону
1 Международный междисциплинарный симпозиум «Бессвинцовая сегнетопъезо-керамика и родственные материалы: получение, свойства, применение (ретроспектива – современность – прогнозы) (LFFC-2012)»	Россия, г. Ростов-на-Дону
III Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»	Россия, г. Пермь
IV Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов»	Россия, г. Москва
Humboldt Colloquium «The Role of Fundamental Science in the Society». Представительство Фонда Александра фон Гумбольдта	Россия, г. Москва
III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы»	Россия, г. С.-Петербург

11-th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging	Россия, г. С.-Петербург
Международные в РФ молодежные	
XIII Международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех-2012»	Россия, г. Ухта
Международная молодежная научная школа «Химия порфиринов и родственных соединений»	Россия, г. Иваново
Международная молодежная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов»	Россия, г. Казань
Всероссийские	
Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы»	Россия, г. Екатеринбург
I Всероссийская Интернет-конференция «Грани науки-2012»	Россия, г. Казань
IV Съезд биофизиков России. III Симпозиум «Физика – медицине и экологии»	Россия, г. Н.-Новгород
IV Всероссийская конференция по химической технологии с Международным участием	Россия, г. Москва
V Всероссийская конференция «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»	Россия, г. Барнаул
Всероссийская конференция «Органический синтез: химия и технология»	Россия, г. Екатеринбург
Всероссийская конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений», посвященная 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР, академика АН КазССР Сагида Рауфовича Рафикова	Россия, г. Уфа
I Всероссийская конференция «Фундаментальная гликобиология»	Россия, г. Казань
III Всероссийская конференция «Физико-химия поверхностных явлений и адсорбции»	Россия, г. Плес
Всероссийский фестиваль науки	Россия, г. Сыктывкар
Общероссийская научная конференция с Международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии», посвященная 80-летию химического факультета Томского государственного университета»	Россия, г. Томск
Всероссийская научная конференция с Международным участием «Байкальский материаловедческий форум»	Россия, г. Улан-Удэ
Симпозиум «Идеи и наследие Н.Н. Зинина в современной химии», посвященный 200-летию со дня рождения Н.Н. Зинина	Россия, г. С.-Петербург
Научный форум, посвященный 25-летию УрО РАН, 80-летию науки Урала и 20-летию Демидовского научного фонда	Россия, г. Екатеринбург
Всероссийские молодежные	
IX Всероссийская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»	Россия, г. Москва
VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с Международным участием «Менделеев - 2012»	Россия, г. С.-Петербург
Всероссийская школа-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с Международным участием «Химия биологически активных веществ»	Россия, г. Саратов
V Молодежная конференция ИОХ РАН	Россия, г. Москва
Молодежная школа «Химия XXI века»	Россия, г. Екатеринбург

III Всероссийская Молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»	Россия, г. Москва
Всероссийская молодежная конференция «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений»	Россия, г. Уфа
Междисциплинарная конференция совета молодых ученых УрО РАН	Россия, г. Екатеринбург
II Научно-практическая конференция молодых ученых РАН «Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых. Успехи, перспективы, проблемы и пути их решения»	Россия, г. С.-Петербург
III Междисциплинарная молодежная научная конференция «Информационная школа молодого ученого»	Россия, г. Екатеринбург
V Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с Международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности»	Россия, г. Бийск
VIII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»	Россия, г. С-Петербург
VII Всероссийская молодежная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем»	Россия, г. Иваново
XV Молодежная школа-конференция по органической химии	Россия, г. Уфа
III Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию»	Россия, г. Сыктывкар
II Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	Россия, г. Сыктывкар
Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования»	Россия, г. Екатеринбург
Региональные	
Юбилейные Февральские чтения по итогам НИР	Россия, г. Сыктывкар
Региональные молодежные	
XXII Коми Республиканская научная конференция студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда»	Россия, г. Сыктывкар

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2012 ГОДА

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ НЕПОРОШКОВЫХ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2

П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс

Лаборатория керамического материаловедения

Введение

Керамические композиты на основе Ti_3SiC_2 известны как перспективные материалы, обладающие уникальным сочетанием характеристик: высокой трещиностойкостью, нечувствительностью к термоудару, а также хорошей механической обрабатываемостью [1]. Однако их промышленное освоение, несмотря на очевидный инновационный потенциал, сдерживается высокой стоимостью и технической сложностью известных способов получения [2, 3], в основе которых, как правило, лежат принципы традиционной керамической технологии, предполагающие использование порошковых смесей. В связи с этим актуален поиск альтернативных, возможно более эффективных, способов производства материалов на основе Ti_3SiC_2 . Перспективным подходом к решению этой задачи может стать применение методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием непорошковых реакционных композиций [4]. Очевидные преимущества такой технологии перед порошковыми методами проявляются, в частности, при производстве крупногабаритных изделий, когда необходимо, чтобы механическая прочность заготовок до спекания была достаточно высока для их транспортировки или хранения. Более того, применение непорошковых слоевых реакционных композиций открывает возможности для разработки технологических линий непрерывного получения листовых керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 . В настоящей работе нами предложен новый способ получения керамического композита $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--TiSi}_2\text{--SiC}$ путём СВС-компактирования слоевых реакционных композиций Ti--SiC--C , представляющих собой многослой-

ные пакеты регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных плёнок, содержащих дисперсные частицы карбида кремния и углерода.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались: титановая фольга ВТ 1-0 толщиной 55 и 100 μm ; полимерные плёнки, наполненные частицами SiC; полимерные плёнки, наполненные частицами SiC и активированного угля. В качестве основы полимерных плёнок применялись поливиниловый спирт (ПВС) или каучук; толщина плёнок варьировалась от 130 до 305 μm ; размеры частиц SiC и C составляли 20 и 90 мкм, соответственно; массовые доли SiC и C составляли 70 и 3,5%, соответственно. Образцы, сформированные путём многослойной чередующейся укладки реагентов, подвергались вакуумной термообработке под механической нагрузкой 0,2–3,5 МПа, как показано на рис. 1. Нагрев до $T=500^\circ\text{C}$ осуществлялся со скоростью $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ для обеспечения полного пиролиза полимерной основы плёнок; дальнейший нагрев до максимальной температуры $T=1340^\circ\text{C}$ проводился со скоростью $2000^\circ\text{C}/\text{ч}$, изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 15 мин.

Состав продуктов синтеза контролировался методами рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Для исследования микроструктуры применялся сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega3 SBU. Плотность материалов определялась методом Архимеда. Подробные условия получения и характеристики синтезированных образцов приведены в таблице.

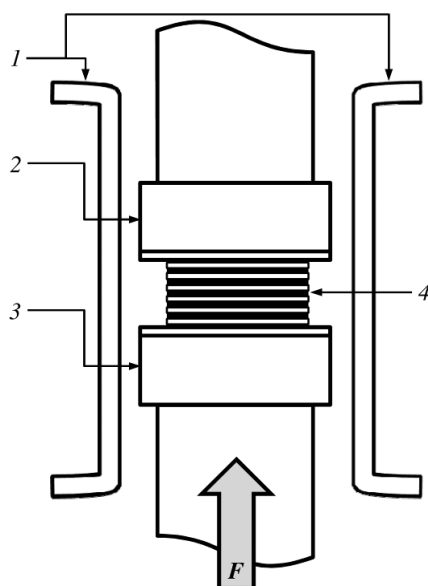


Рис. 1. Схема установки для СВС-компактирования.

1 – вольфрамовые нагреватели; 2 – неподвижный графитовый пуансон;
3 – подвижный графитовый пуансон; 4 – образец; F – направление нагружения.

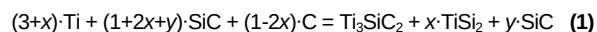
Исходные материалы, условия синтеза и характеристики продуктов

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6	Образец 7
<i>Толщина исходных материалов, Ti / SiC (мкм)</i>						
55/130	55/165	55/130	100/190	100/305	100/200	55/150
<i>Основа полимерной плёнки</i>						
ПВС	ПВС	ПВС	ПВС	ПВС	ПВС	каучук
<i>Состав наполнителя</i>						
SiC	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC + C	SiC
<i>Давление прессования (МПа)</i>						
0,2	1,0	2,0	3,5	3,5	3,5	3,5
<i>Фазовый состав продуктов в соответствии с уравнением (1), Ti_3SiC_2 / $TiSi_2$ / SiC (об. доли)</i>						
20/5/4	20/5/8	20/5/4	20/5/2	20/5/7	20/3/2	20/6/14
<i>Плотность материала (г/см³)</i>						
3,36	3,05	3,81	3,85	3,92	3,84	3,60
<i>Пористость материала (%)</i>						
>10	>10	10	2	<1	3	<1

Результаты и обсуждение

В результате проведённых экспериментов нами установлено, что в процессе термообработки слоевой композиции Ti-SiC-C при температуре $T=1330\text{--}1340^\circ\text{C}$ происходит инициирование реакции СВС, которая сопровождается саморазогревом образца до температур выше 1900°C . При этом компактирование образца, даже при сравнительно невысоких значениях давления, приводит к значительному уменьшению его размеров в направлении приложения нагрузки, в то время как планарные размеры изменяются незначительно. Данные, полученные нами ранее при исследовании поведения порошковых реакционных смесей Ti-SiC в условиях высоких температур [5, 6], позволяют связать наблюдаемый эффект уплотнения образца с образованием большого количества жидкой фазы в процессе СВС.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза обнаруживает присутствие фаз Ti_3SiC_2 , TiSi_2 и SiC, которые, как следует из фазовой диаграммы системы Ti-Si-C, представленной на рис. 2, находятся в равновесии как минимум до $T=1400^\circ\text{C}$. Таким образом, уравнение брутто-реакции в исследуемой системе может быть представлено в следующем виде:



При этом сценарий фазообразования включает несколько ключевых событий. Так, первичное взаимодействие исходных реагентов приводит к формированию TiC и $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Следы этих соединений обнаруживаются в отдельных образцах. Согласно диаграмме фазовых равновесий системы Ti-Si, представленной на рис. 3, образующийся силицид титана равновесно сосуществует с элементарным титаном до $T=1330\text{--}1340^\circ\text{C}$. Появление эвтектического расплава при этой температуре приводит к резкому ускорению химических реакций за счёт более интенсивного тепло- и массопереноса. Возникают условия для перехода процесса, протекавшего до этого по диффузионному механизму, в режим СВС. Расплав, образующийся при интенсивном плавлении титана, насыщается кремнием и углеродом за счёт растворения карбидных фаз, и при быстром охлаждении кристаллизуется в виде двухфазной композиции $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--TiSi}_2$. При этом необходимо отметить, что, исходя из уравнения реакции (1), доли SiC и TiSi_2 в конечном продукте определяются количеством избыточно введённого карбида кремния и количеством углеродной добавки, соответственно. Таким образом, состав синтезируемого материала изначально задаётся соотношением толщин исходных материалов, а также составом используемой (SiC,C) содержащей плёнки.

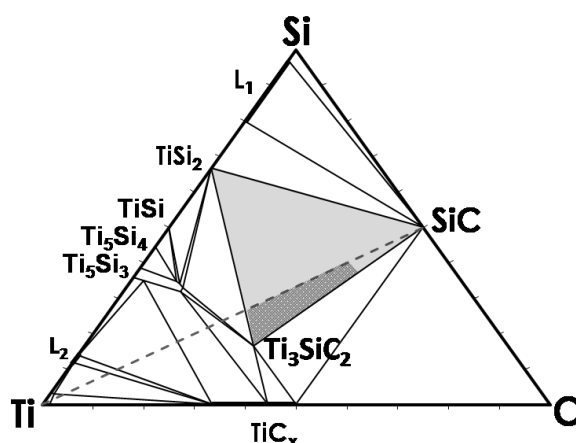


Рис. 2. Положение исходных составов реакционных композиций (тёмно-серая область) на изотермическом разрезе фазовой диаграммы системы Ti-Si-C при 1400°C [7].

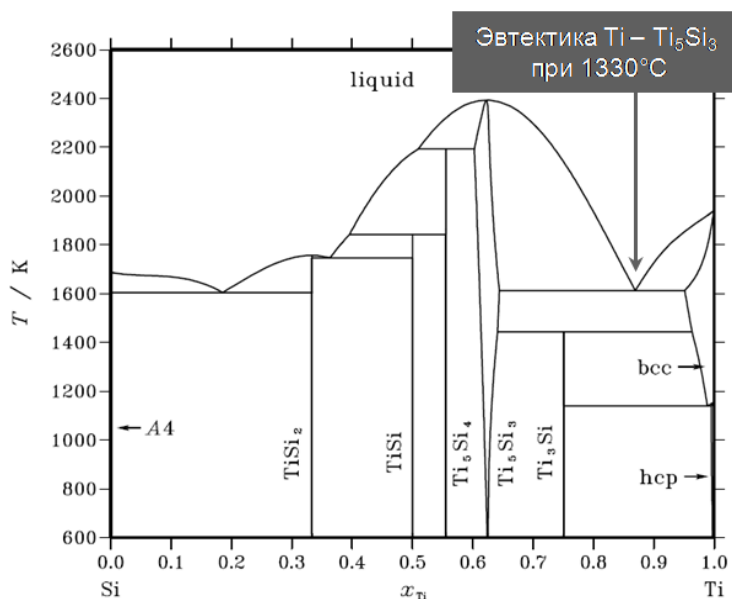


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti-Si [8].

Микроструктура синтезированных образцов представлена на рис. 4. Анализ изображений, полученных в режиме упруго отраженных электронов, показывает, что зёрна Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$ формируют непрерывную монолитную структуру, которая может быть интерпретирована как своего рода двухфазная керамическая матрица. Частицы SiC равномерно распределены в матрице Ti_3SiC_2 – $TiSi_2$, имеют достаточно хорошую адгезию с ней и, благодаря высокой твёрдости, могут рассматриваться как упрочняющий компонент. Пористость композиционных материалов, полученных в результате СВС-компактирования образцов при давлении прессования 0,2–2 МПа, составляет 10–15 %; увеличение давления прессования до 3,5 МПа приводит к существенному снижению пористости вплоть до значений, не превышающих 1%.

Исходя из особенностей фазообразования в системе Ti-SiC-C, можно утверждать, что микроструктура синтезированных материалов формируется, главным образом, в соответствии с процессами, последовательность которых схематично изображена на рис. 5. Титановый расплав, насыщенный кремнием и углеродом, образующийся во время СВС, пропитывает слои SiC, полностью заполняя межзёрненное пространство. На месте титановой фольги возникают крупные щелевидные пустоты, однако они легко удаляются при сравнительно невысоком

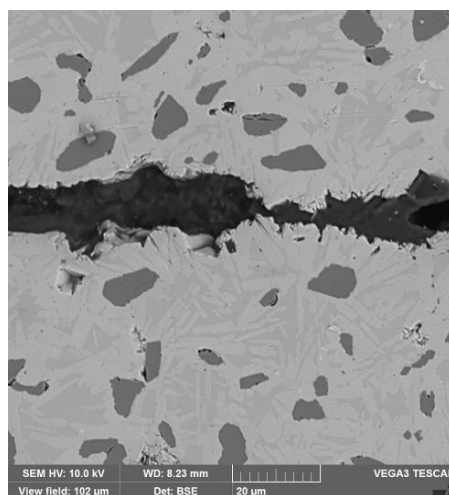
давлении прессования в момент СВС, когда образец сильно разогрет и размягчён. При охлаждении образца расплав, отвердевая, формирует двухфазную матрицу Ti_3SiC_2 – $TiSi_2$, армированную частицами SiC. При этом микроструктура такого композита не имеет выраженных признаков анизотропии, характерной для слоистой структуры исходных заготовок. В итоге, полученные материалы по микроструктурным характеристикам не уступают и, более того, в целом превосходят материалы, синтезированные в схожих условиях с использованием порошковых смесей.

Описанный метод имеет очевидные перспективы стать одним из наиболее конкурентоспособных способов синтеза керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 , поскольку применение непорошковых слоистых реакционных композиций открывает широкие возможности для разработки технологических решений промышленного получения крупногабаритных изделий. Примером тому, в частности, может служить прокатная линия, принцип действия которой схематично представлен на рис. 6. На базе такой установки, при условии равенства скорости подачи–вытягивания материала и скорости распространения волны СВС, возможна организация непрерывного производства листовых керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 .

Образец 1

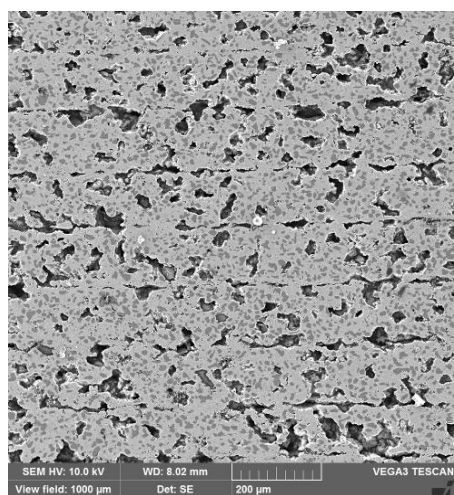


a

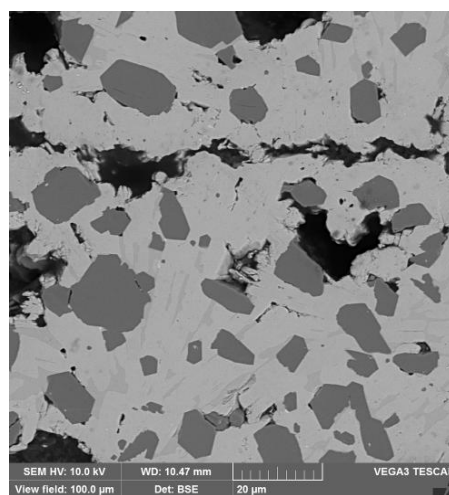


б

Образец 2

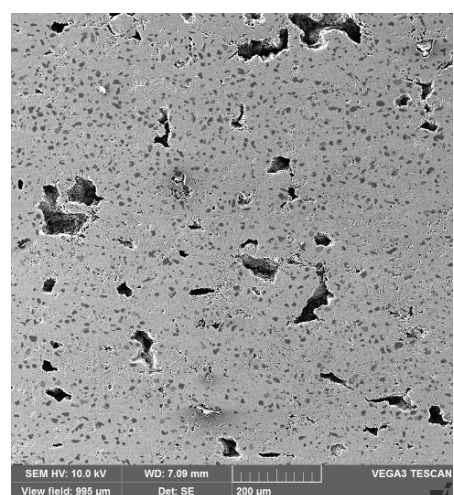


a

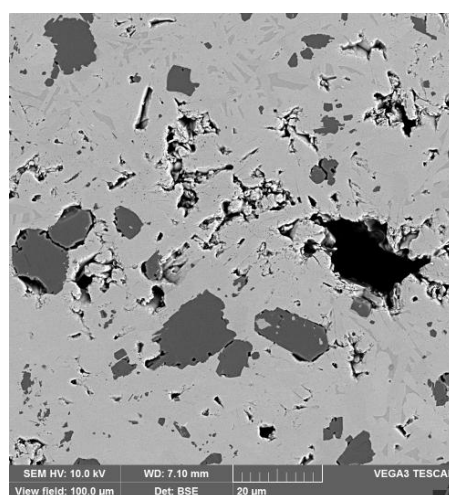


б

Образец 3



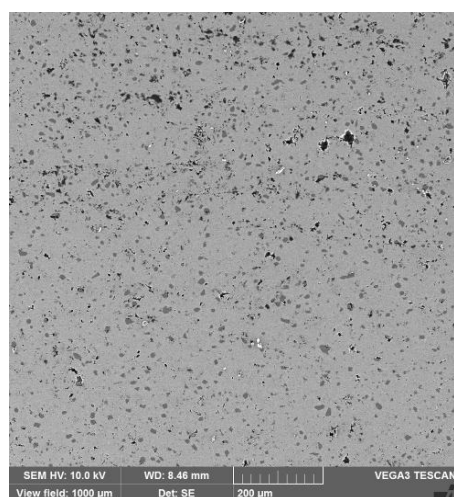
a



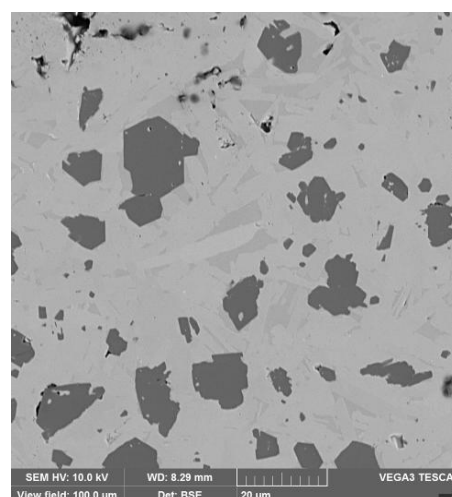
б

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры образцов, полученные при малом увеличении в режиме вторичных электронов (а) и при большом увеличении в режиме упруго отражённых электронов (б).

Образец 4

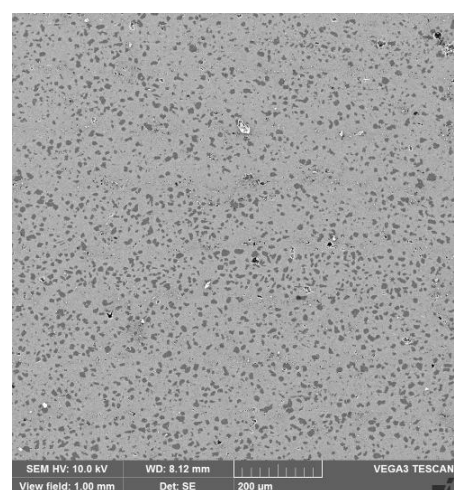


а

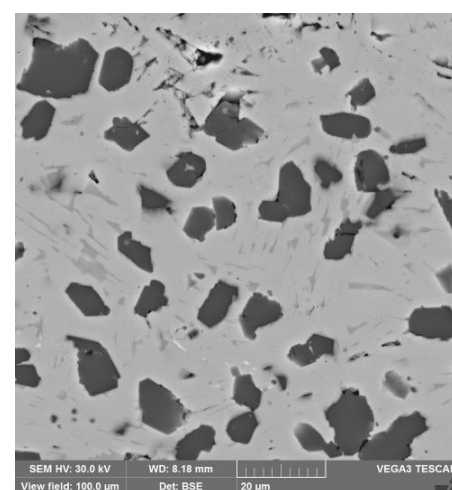


б

Образец 5



а

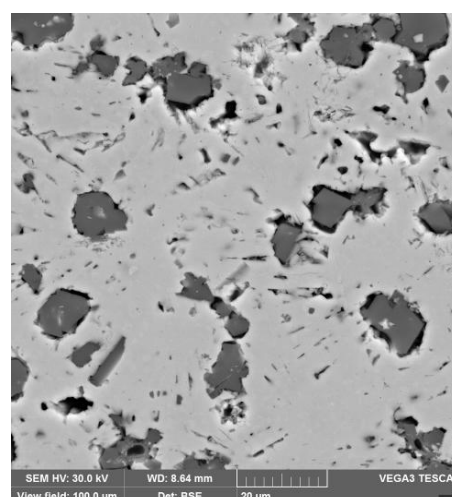


б

Образец 6



а



б

Рис. 4. (продолжение).

Образец 7

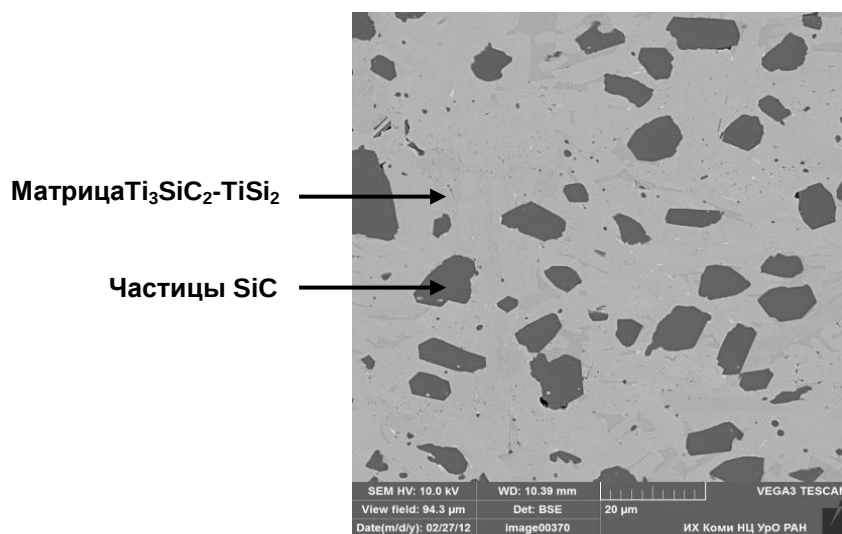


Рис. 4. (окончание).

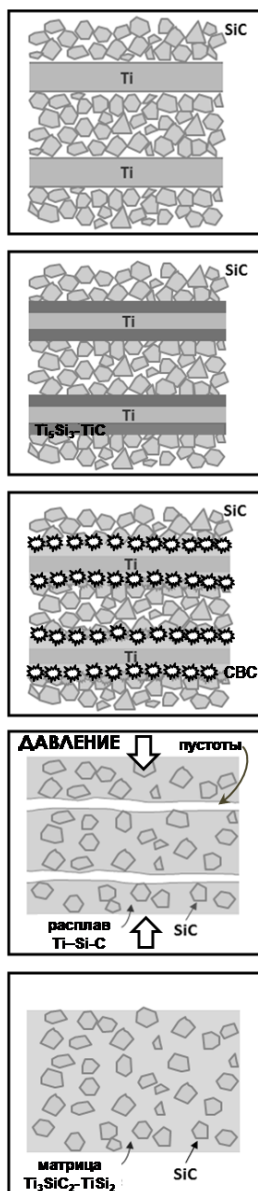


Рис. 5. Последовательность процессов при СВС-компактировании слоистых реакционных композиций Ti-SiC-C.

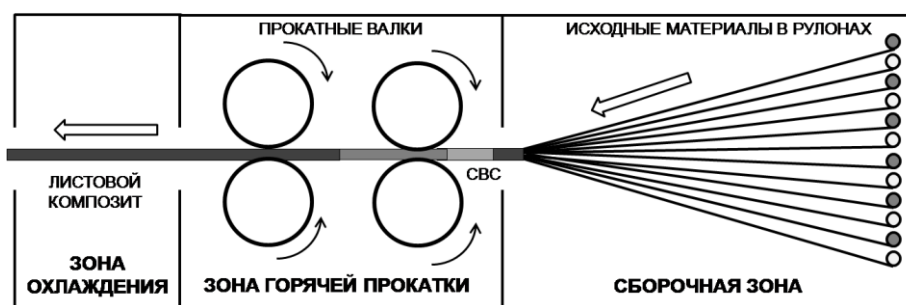


Рис. 6. Прокатная линия непрерывного получения листовых керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 .

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что при термообработке слоевых реакционных композиций Ti-SiC-C , представляющих собой многослойные пакеты регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных плёнок, содержащих дисперсные частицы карбида кремния и углерода, при температуре, близкой к 1330°C , соответствующей эвтектике бинарной системы Ti-Si , происходит инициирование СВС. Образующийся расплав титана, насыщенный кремнием и углеродом, пропитывает слои карбида кремния, и, застывая, формирует двухфазную матрицу $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiSi}_2$. В результате получается плотный керамический композит с матрицей $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiSi}_2$, армированной частицами SiC .

Экспериментально обосновано, что 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.

Полученные результаты показывают, что применение непорошковых форм реагентов может стать новым, инновационно-ёмким направлением керамического материаловедения, открывающим широкие возможности для разработки эффективных методов получения материалов, дизайна их микроструктуры и свойств.

Литература:

1. Barsoum M.W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid State Chem.*, 2000. 28. P. 201-281.

2. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 , a review // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2009. 25. P. 1-38.
3. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mater. Rev.*, 2011. 56. P. 143-166.
4. Истомин П.В., Надуткин А.В. Модифицирование карбидокремниевых изделий титаном // *Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар*, 2010. С. 66-71.
5. Истомин П.В., Надуткин А.В. Механизм образования Ti_3SiC_2 в реакциях с участием Ti и SiC // *Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар*, 2009. С. 52-57.
6. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E. Effect of heating schedule on fabrication of Ti_3SiC_2 -based composites from Ti-SiC powder mixture // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2012. 9. P. 991-997.
7. Materials Science International Team (MSIT), and Du Y., Huang B., Liu H., Liu Y., Pan Z., Xu H. C-Si-Ti (Carbon - Silicon - Titanium) / Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Vol. IV/11A4: Light Metal Systems, Part 4, eds., S. Ilyenko and G. Effenberg. Springer Materials – The Landolt-Börnstein Database. Berlin, New York, Springer-Verlag. 2006. P. 132-151.
8. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), and Franke P., Neuschütz D. Si – Ti (Silicon – Titanium) / Thermodynamic Properties of Inorganic Materials, Vol. IV/19B4: Binary Systems, Part 4, eds., P. Franke and D. Neuschütz. Springer Materials – The Landolt-Börnstein Database. Berlin, New York, Springer-Verlag, 2006.

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМООКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНП.В. Кривошапкин¹, Е.Ф. Кривошапкина²¹Лаборатория ультрадисперсных систем²Лаборатория физико-химических методов исследования**Введение**

Мембранные методы разделения жидкостных и газообразных смесей получили значительное развитие в последние годы и уже сегодня широко используются в технологических процессах. Ключевой проблемой при реализации мембранных процессов является улучшение характеристик существующих мембранных материалов, в частности, получение мембран с высокой селективностью, термической и химической стабильностью. Сегодня в промышленности в основном используются мембраны на основе полимерных материалов, серьезными ограничениями которых является низкая химическая и термическая стабильность, а также трудности при проведении регенерации. В связи с этим активно развивающейся областью мембранного материаловедения является создание неорганических мембранных материалов, которые обладают более высокой термической и химической стабильностью, а также большим сроком службы [1, 2].

Мембраны с асимметричной структурой имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 1–10 мкм (называемый активным или селективным), представляющий собой селективный барьер. Компоненты смеси разделяются именно этим слоем, располагаемым со стороны обрабатываемого раствора. Крупнопористый слой находится под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Мембраны с асимметричной структурой характеризуются высокой удельной производительностью, отсутствием закупорок пор в процессе эксплуатации. Срок службы этих мембран определяется главным образом химической устойчивостью материала в перерабатываемых средах. Для мембран с изотропной структурой характерно быстрое снижение проницаемости вследствие закупорок пор коллоидными или взвешенными частицами, часто содержащимися в разделяемых смесях.

На сегодняшний день для синтеза неорганических мембранных материалов используют различные подходы: спекание порошков, золь-гель технологию, нанесение селективных слоев путем осаждения из газовой фазы, а также

различные комбинации этих методов. Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев керамических мембран заключается в нанесении композиции, состоящей из золя определенного вещества, связующего, пластификатора, модифицирующих добавок, на пористую подложку фильтрующего элемента. Размер пор селективного слоя можно регулировать изменением размера частиц исходного золя, состава композиции, условий термической обработки. Кроме диаметра пор большое значение имеет толщина получаемых селективных слоев, которая должна быть минимальной, чтобы уменьшить гидравлическое сопротивление потоку фильтруемой среды, т.е. увеличить производительность мембран (на практике толщина селективного слоя 2–10 мкм). Регулировать толщину слоя можно изменением концентрации золя; pH среды (поддерживая золь в области максимальной устойчивости, получают наиболее плотную упаковку и самые тонкие слои с самыми мелкими порами); вязкости композиции [3]. Керамические мембраны с селективным слоем на основе наночастиц могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов.

Исследование асимметричных керамических мембран является сложной задачей в связи с трудностью изучения свойств как подложки, так и селективного слоя, резко отличающихся по своей микроструктуре [4]. Во многих случаях рационально изучение свойств отдельно как подложки, так и самого селективного слоя. В связи с этим необходимо получение бесподложковых пленок оксида алюминия – селективных слоев керамических мембран, для более подробного изучения их микроструктуры.

Экспериментальная часть

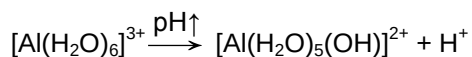
В представленной работе пористые мембраны на основе Al_2O_3 были изготовлены по золь-гель технологии. Синтез золя оксида алюминия проводили, используя реакцию гидролиза кристаллогидрата хлорида алюминия - $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии раствора аммиака.

Количество соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали, исходя из требуемого значения массовой доли дисперсной фазы в золе в пересчете на оксид алюминия. Гидролиз соли алюминия проводили при комнатной температуре, pH дисперсионной среды на конечной стадии гидролиза достигал значения 5,5. В качестве связующего материала в золи добавляли поливиниловый спирт и после проведения диализа отливали пленки. Полученные пленки полимера с частицами оксида алюминия сушили при комнатной температуре, массовая доля неорганического компонента составляла 15 %. Обжиг проводили в муфельной печи на воздухе до температуры 700°C . В результате термической обработки происходило удаление воды, выгорание связующего полимера и спекание частиц оксида алюминия. Синтезированные мембраны алюмооксидного состава представляют собой оптически прозрачные пленки.

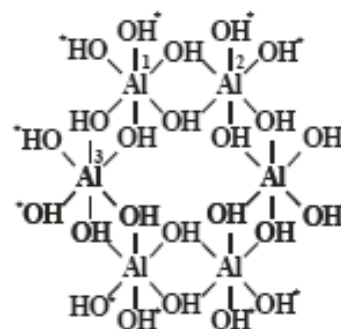
Полученные полимерные пленки были изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 409 PC со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Керамические мембраны алюмооксидного состава изучены методами электронной микроскопии на атомно-силовом микроскопе ARIS 3500 (Burleigh) и растровом электронном микроскопе Ultra 55 (Carl Zeiss), определение площади поверхности и анализ микро- и мезопор проводили на приборе ASAP 2400 V3.07, малоугловые исследования структуры проведены на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНЦ «Курчатовский институт».

Обсуждение результатов

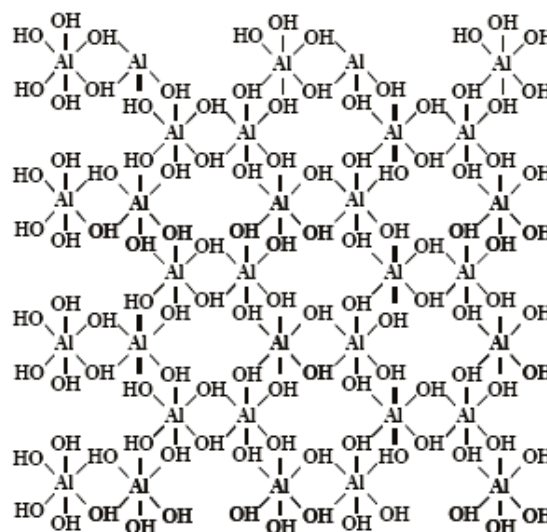
В процессе получения золя протекает установленный [5, 6] ряд химических превращений, приводящий к образованию первичных структур. В водном растворе при низких значениях pH катион существует в форме гексаакваалюминат-иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При увеличении значения pH раствора в результате добавления гидроксида аммония происходит образование мономерных продуктов гидролиза:



Далее на их основе образуются димерные, тетрамерные и циклические гексамерные продукты [5, 7]:



В определенном объеме реакционного пространства происходит одновременное формирование шестичленных колец, сопряженных с соседними такими же кольцами. Формируется пластина или пакет гидроксида алюминия или двумерный кристалл.



Таким образом, в процессе гидролиза в растворе образуются аквагидроксо- и акваоксигидроксокомплексы с брутто-формулой $[\text{Al}_q(\text{OH})_p]^{3q-p+}$, отвечающие ряду составов. Данные комплексы алюминия агрегируются посредством водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса, образуя трехмерные структуры кластерного типа, которые выступают в качестве зародышей дисперсной фазы [5]. По литературным данным, первичные нерастворимые структуры имеют размеры 1,8 – 2,4 нм, кото-

рые образуют рыхлые агломераты с брутто-формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2 \div 3$).

Полученный золь был охарактеризован по ряду параметров, указанных в таблице.

Характеристики золя гидратированного оксида алюминия

Массовая доля дисперсной фазы в золе		Динамическая вязкость	Средний размер частиц дисперсной фазы	Электрокинетический потенциал
$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) \pm \Delta, \%$	$\text{pH} \pm \Delta$	$\eta \cdot 10^3 \pm \Delta, \text{Па} \cdot \text{с}$	$d_{\text{ср}} \pm \Delta, \text{нм}$	$\zeta \pm \Delta, \text{В}$
$3,03 \pm 0,11$	$5,5 \pm 0,03$	$1,1723 \pm 0,0011$	10 ± 7	$0,044 \pm 0,007$

Получение керамической мембраны из оксида алюминия включает в себя несколько стадий: на первой – при добавлении к золю гидратированного оксида алюминия водорастворимого полимера – поливинилового спирта (ПВС) – образуется композиция, обладающая рядом свойств, позволяющих формировать композиционные пленки. Вторая стадия заключается в проведении диализа композиции через полупроницаемую мембрану, что позволяет убирать из исследуемой системы компоненты с небольшой молекулярной массой и элект-

ролиты, приводящих к расслоению и растрескиванию конечного продукта. Отливку и сушку на воздухе при комнатной температуре в течение суток полимерных композиций проводили в чашках Петри. В результате получали полимерные пленки, содержащие наноразмерные частицы оксида алюминия. Режим термической обработки полимерных пленок, содержащих наноразмерные частицы оксида алюминия, подбирали, исходя из результатов исследования систем методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (рис. 1).

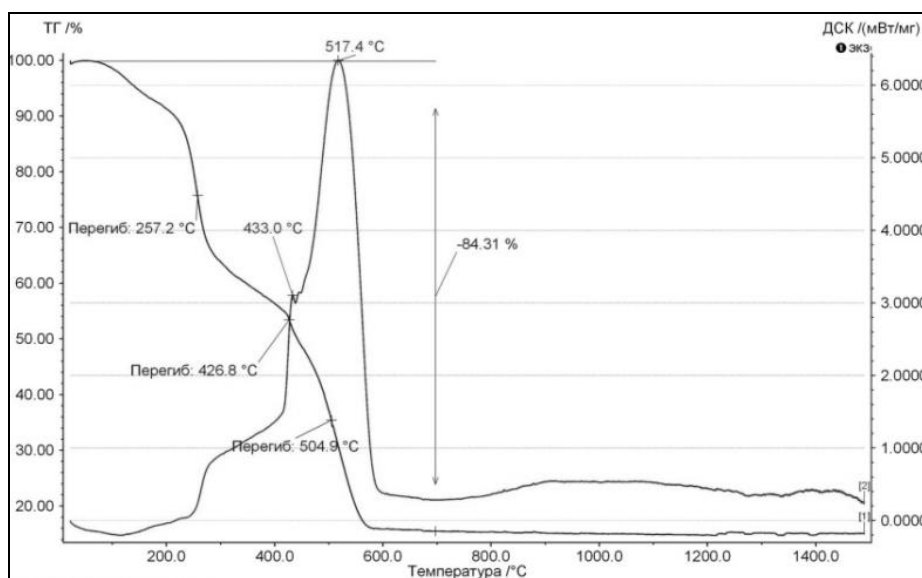


Рис. 1. ДСК пленки ПВС, содержащей частицы оксида алюминия.

Процессы, протекающие в результате обжига, можно описать следующим образом: до 180°C наблюдается эффект, соответствующий удалению физически адсорбированной воды. При температуре 430°C наблюдаемый эффект связан с разложением поливинилового спирта

с образованием углерода на поверхности частиц оксида алюминия, а также удаления химически адсорбированной воды. При 520°C наблюдается выгорание органического связующего, далее – спекание частиц оксида алюминия. Основные превращения оксида алюминия

в процессе термической обработки представлены следующей схемой:

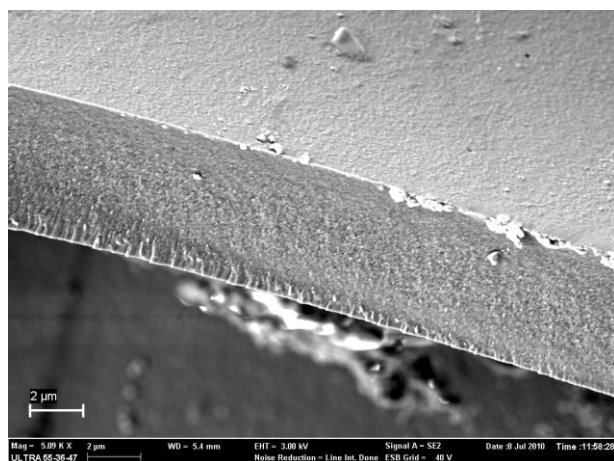


Характерной чертой работ, выполняемых в области нанотехнологии, являются трудности, связанные с изучением физико-химических характеристик нанобъектов. Для их решения применяют ряд весьма сложных в аппаратном отношении физических методов. Поэтому особую привлекательность имеет использование методов, распространенных в практике научных и производственных лабораторий [8].

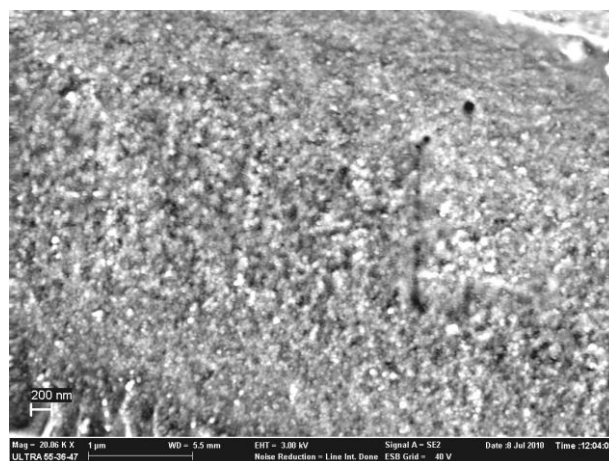
Наиболее информативными при определении характеристик структур как кристаллических, так и аморфных наноматериалов, становятся дифракционные методы, использующие электроны и рентгеновские лучи, так как длина их волн варьируется от единиц до тысячных долей нанометров. Сканирующая электронная микроскопия – это универсальный метод изу-

чения объектов в микро- и наноскопическом диапазонах размеров. Современные приборы сочетают высочайшее пространственное разрешение с возможностью локального химического анализа [9]. Исследование образцов селективных слоев проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Ultra 55 (Carl Zeiss) (ЦКП «Порошковое материаловедение и наноматериалы», г. Пермь), который представляет собой комплекс для изучения поверхности и химического состава веществ при разрешающей способности не менее 4 нм. Прибор предназначен для изучения материалов с наномасштабными структурными элементами.

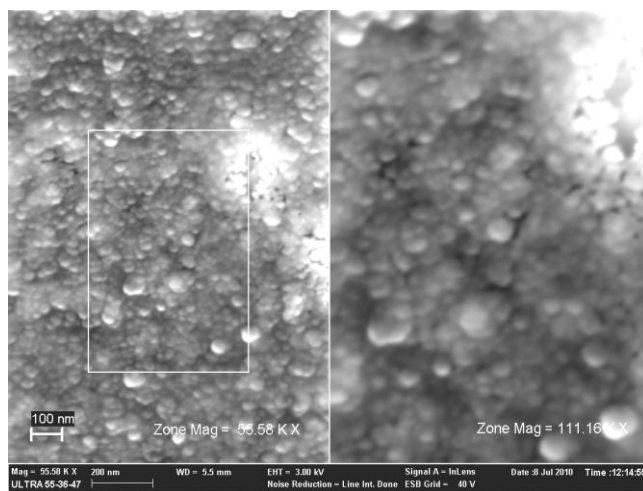
Исследования микроструктуры мембран из наночастиц оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии (рис. 2) показали, что толщина слоев составляет 5 мкм, размеры частиц варьируются от 15 до 40 нм. Метод атомно-силовой микроскопии подтверждает полученные результаты.



a



b



B

Рис. 2. Микрофотографии поперечного скола керамической мембраны из наночастиц оксида алюминия (SEM).

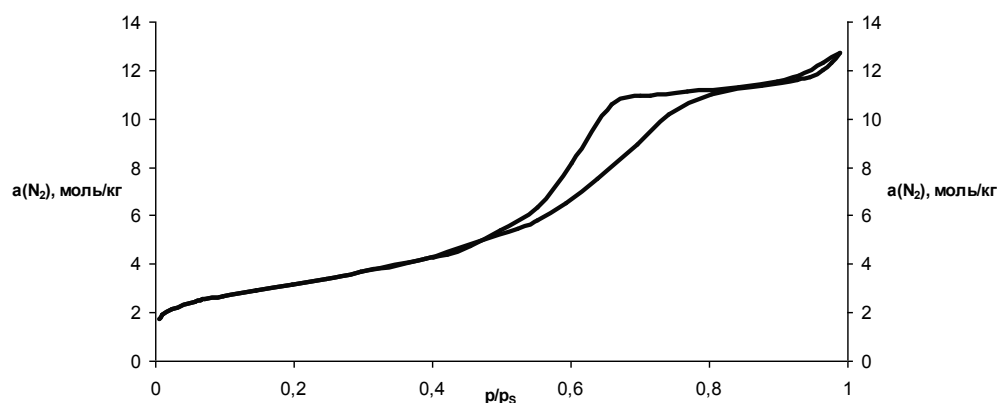


Рис. 3. Изотерма сорбции азота (77 К) на пленке Al_2O_3 .

Анализ площади поверхности и изучение пористой структуры материалов с применением методов физической сорбции азота позволяют провести полный анализ микро- и мезопор, их распределения по размерам и определение площади поверхности. Пленки из наночастиц оксида алюминия были исследованы на приборе ASAP 2400 V3.07, который представляет собой полностью автоматизированную систему для определения площади поверхности и анализа микро- и мезопор. Диапазон измерения диаметра пор от 1,7 до 300 нм. Для расчета удельной поверхности селективных слоев наиболее универсальным методом является теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот как общепринятый стандартный адсорбат. Расчет удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $p/p_s = 0,05 \dots 0,30$ с помощью метода БЭТ (по изотерме сорбции). При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принималась равной $0,162 \text{ нм}^2$. Погрешность измерения величины $S_{\text{БЭТ}}$ составляет $\pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$ [10].

Для получения распределения мезопор по размеру изотерма десорбции адсорбента предпочтительнее изотермы адсорбции. Десорбционная ветвь изотермы для того же объема газа представляет меньшее относительное давление, т.е. используются меньшие энергии. Таким образом, изотерма десорбции ближе к истинному термодинамическому равновесию [11].

По данным прибора строили изотерму сорбции – зависимость удельной адсорбции $a(\text{N}_2)$ [моль/кг] от относительного давления p/p_s (рис. 3). Значение удельной адсорбции рассчитывали по формуле:

$$a_i = \frac{V_i}{V_m^{\text{жс}}(\text{N}_2)} \quad (1)$$

где V_i – объем адсорбата в порах (данные прибора в пересчете на стандартные условия), $\text{м}^3/\text{кг}$;

$V_m^{\text{жс}}(\text{N}_2) = 0,02239 \text{ м}^3/\text{моль}$ – молярный объем азота в стандартных условиях.

Изотерма сорбции по форме относится к IV типу, характерному для мезопористых тел, поры имеют цилиндрическую или трубчатую форму с узкими открытыми концами и сужениями [12]. Схема пористой структуры представлена на рис. 4.

Для определения удельной поверхности адсорбента строили зависимость

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = f(p/p_s)$$

в соответствии с линейной формой уравнения полимолекулярной адсорбции БЭТ (рис. 5):

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_s \quad (2)$$

где C – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое.

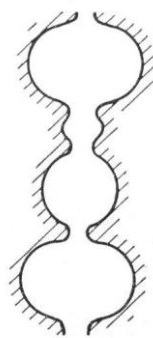


Рис. 4. Схема цилиндрической поры с узкими открытыми концами и сужениями.

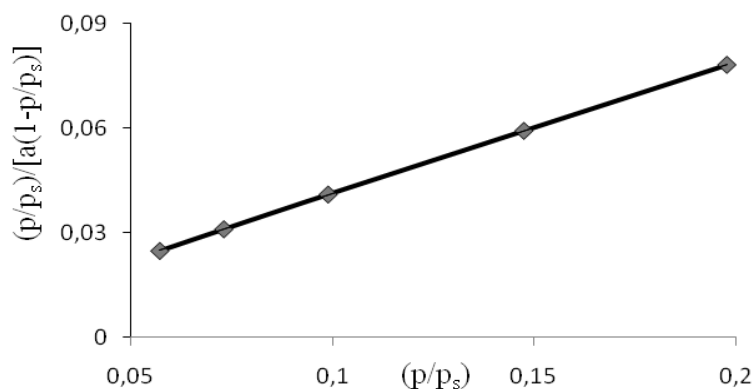


Рис. 5. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

Решая систему
$$\begin{cases} \frac{1}{a_m C} = 0,0035 \\ \frac{C-1}{a_m C} = 0,3771 \end{cases}$$
 нашли значение

ние $a_m = 2,62$ моль/кг и $C = 112,3$. Далее рассчитывали удельную площадь адсорбента $S_{БЭТ}$ по формуле:

$$S_{БЭТ} = a_m \cdot N_A \cdot S_0 \quad (3)$$

где $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность образца, м²/г;
 a_m – предельная адсорбционная емкость монослоя, моль/г;

S_0 – площадь занимаемая одной молекулой адсорбента, м²;

N_A – число Авогадро.

Удельная площадь поверхности селективного слоя составляет 255 м²/г.

Для построения интегральной и дифференциальной кривой распределения пор по размерам рассчитывали радиус пор по формуле [13]:

$$r_n = r_k + t \quad (4)$$

где r_n – радиус пор;

r_k – радиус цилиндрического мениска (коры), м;

t – толщина полимолекулярной пленки, м.

Радиус пор рассчитывался по формуле Кельвина – Томпсона:

$$r_k = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_s)} \quad (5)$$

где $\sigma = 8,85 \cdot 10^{-3}$ Н/м – поверхностное натяжение жидкого азота;

$V_m = 34,7 \cdot 10^{-6}$ м³/моль – молярный объем жидкого азота.

Толщина полимолекулярной пленки рассчитывалась по формуле:

$$t = \left(\frac{16,7853}{0,0659 - \lg(p/p_s)} \right)^{0,465} \cdot 10^{-10} \quad (6)$$

В координатах $\frac{\Delta V}{\Delta r} = f(r_n)$ строили дифференциальную кривую распределения пор по размерам (рис. 6). Средний диаметр пор, рассчитанный по ветви десорбции, составляет 5,3 нм.

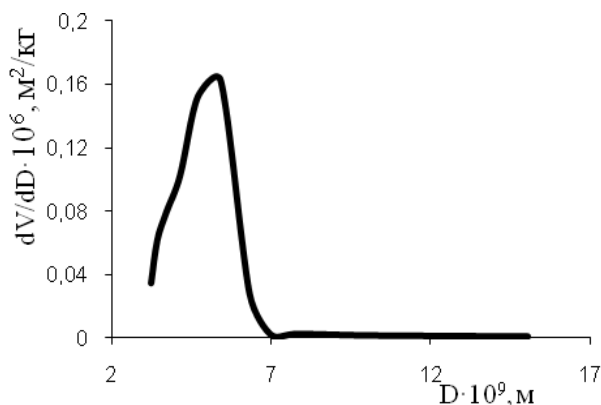


Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам, рассчитанная по ветви десорбции.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов – метод, который широко используется для изучения надатомной структуры вещества и решения самых разных фундаментальных и прикладных задач [14]. Малоугловые исследования структуры проведены на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва. Использовался монохроматор в виде «бабочки» с двукратным отражением от поверхности монокристалла Si, совпадающей с плоскостью (111). В результате монохроматизации на образец падало излучение с длиной волны $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$. Угловое рас-

пределение рассеянного излучения регистрировалось линейным детектором в интервале вектора рассеяния s от $2,36 \cdot 10^{-5}$ до $0,23317 \text{ \AA}^{-1}$ с шагом $8 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$.

На рис. 7 представлена экспериментальная зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния. Интенсивность выражена в абсолютных электронных единицах. В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло. В проведенных экспериментах возможна регистрация неоднородностей размером (δ) от 27 до $266 \cdot 10^3 \text{ \AA}$. Кривая на рис. 7 состоит из экспериментальных точек, обработанных по методике [14].

Падение интенсивности заканчивается участком с тангенсом угла наклона, равным 4, что соответствует области Порода. Перед этим участком присутствует интервал с углом наклона 2,7.

Кривая на рис. 7 формируется рассеянием излучения на системе, состоящей из смеси частиц твердой фазы и пор. Большинство высокодисперсных неорганических материалов можно представить в виде матрицы, содержащей частицы коллоидных размеров. В пористых материалах частицами являются поры.

Важной характеристикой таких систем является функция распределения пор по размерам. В работе численным методом построено распределение по радиусам инерции (R_m) [15]:

$$D(R_m) = \frac{s^4 I(s)}{\ln(2s/s_1)}, R_m = \frac{2}{s}, s > s_1, \quad (7)$$

где S_1 – значение вектора рассеяния, при котором величина $S^4 \cdot I(s)$ на порядок меньше её максимального значения. Радиус сферических пор связан с радиусом инерции формулой:

$$R = (5/3)^2 R_m, \quad (8)$$

Максимум построенного распределения на рис. 8 находится в точке $R_m = 2,1 \text{ нм}$, что указывает на преобладание пор диаметром $D = 2R = 5,4 \text{ нм}$.

Перед областью Порода имеется интервал, в котором интенсивность рассеяния спадает по степенному закону: $I(s) = \text{const} \cdot s^D$. Величина степени $D = 2,7$ (рис. 7) указывает на шероховатую поверхность пор [16].

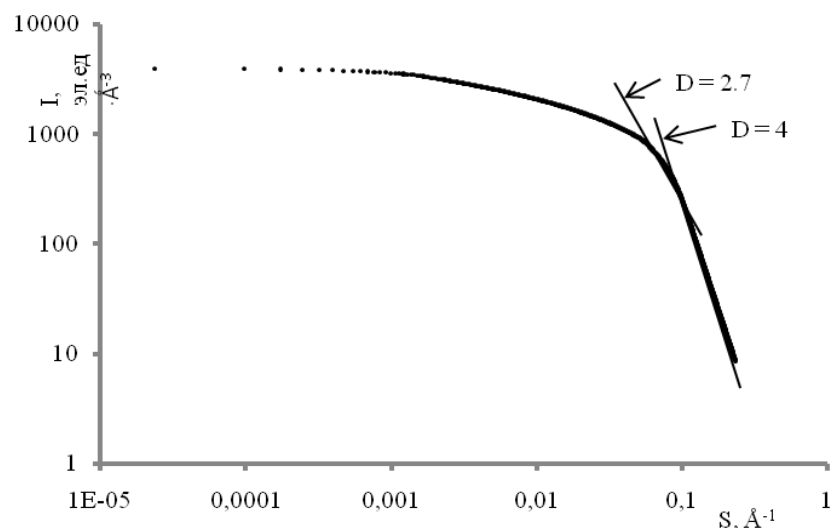


Рис. 7. Зависимость интенсивности рассеяния I от волнового вектора S .
 D – тангенс угла наклона.

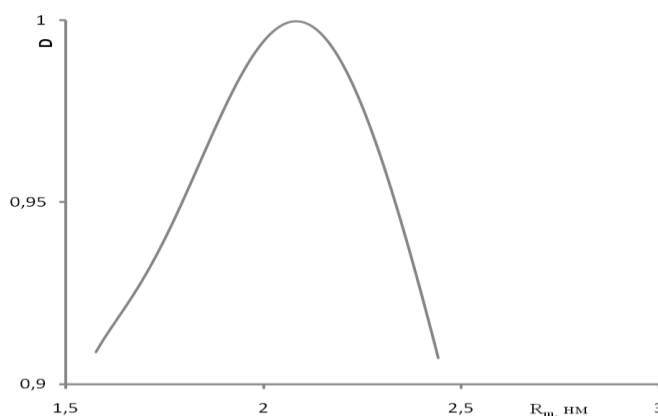


Рис. 8. Распределение пор по радиусам инерции.

Площадь удельной поверхности раздела фаз определялась по соотношению Порода [17] $S/V = 4w/L_{cor}$, где w – объемная доля твердой фазы, L_{cor} – корреляционная длина, определяемая по формуле:

$$L_{cor} = \frac{\pi \int_0^{\infty} s I(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} \quad (9)$$

В приведенной формуле интегрирование ведется от 0 до ∞ , экспериментально определяется зависимость $I(s)$ в ограниченном интервале $a < s < b$. В случае присутствия области

Порода, приведенные выше интегралы вычисляются численным интегрированием:

$$\int_0^{\infty} s I(s) ds = \int_a^b s I(s) ds + \frac{[I(a)a^2]}{2} - \frac{I_p b^2}{2} + \frac{C_4}{2b^2},$$

$$\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \int_a^b s^2 I(s) ds + \frac{[I(a)a^3]}{3} - \frac{I_p b^3}{3} + \frac{C_4}{b}.$$

Значения I_p и C_4 находятся по углу наклона прямой на зависимость $s^4 I$ от s^4 и точкой пересечения ее с вертикальной осью соответственно [17].

Удельная поверхность раздела твердой фазы и пор составила $264 \text{ м}^2/\text{г}$, что находится в хорошем соответствии с данными по сорбции азота ($255 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таким образом, проведено исследование структуры алюмооксидных мембран методами физической сорбции азота и малоуглового рассеяния синхротронного излучения. Полученные данные подтверждают и дополняют друг друга [18]. Установлено, что мембраны обладают мезопористой корпускулярной структурой, образованной наноразмерными алюмооксидными частицами, структура пор преимущественно представлена цилиндрической формой с узкими открытыми концами и сужениями.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Петракову А.П. (Сыктывкарский государственный университет), к.х.н. Зубавичусу Я.В. (РНЦ «Курчатовский Институт»), к.х.н. Мельгунову М.С. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-У-3-1014.

Литература:

1. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9. С. 27–32.
2. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: Учебное пособие, 2006. 170 с.
3. Каграманов Г.Г., Назаров В.В., Чупис Р.А. Получение и свойства ультрафильтрационных керамических мембран // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 3. С. 22–25.
4. Fernando J.A., Chung D.D.L. Pore structure and permeability of an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration // J. Por. Mater. 2002. № 9. P. 211–219.
5. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
6. Чураев Н.В., Соболев В.Д. Поверхностные силы в нанодисперсиях // Современные проблемы физической химии. 2006. № 2. С. 345–349.
7. Водоподготовка: методические указания к проведению лабораторных работ. С-Пб.: СЗГУ, 2003. 28 с.
8. Толстой В.П. Методы УВИ- и ИК - спектроскопии нанослоев. С-Пб.: Изд-во С-Пб. университета, 1998. 224 с.
9. Пушин В.Г. Просвечивающая и растровая аналитическая электронная микроскопия, методы, аппаратные средства // Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии. Функциональные наноматериалы: Тез. лекций и докладов IV школы. Новосибирск, 2011. С. 28.
10. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. С. 101–104.
11. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: Методическая разработка. М.: МГУ, 2011. 65 с.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
13. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
15. Плавник Г.М. Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 210–214.
16. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 2. С. 339–357.
17. Василевская Т.Н., Антропова Т.В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 12. С. 2386–2393.
18. Krivoschapkina E.F., Petrakov A.P., Krivoschapkin P.V., Zubavichus Y.V., Melgunov M.S. Small – angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol., DOI 10.1007/s10971-012-2945-x, 2013.

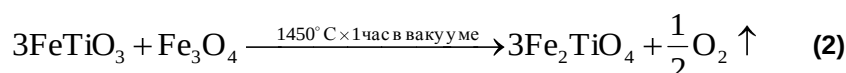
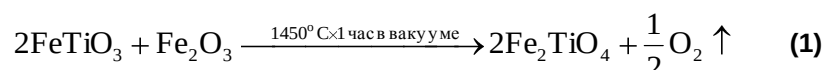
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ЖЕЛЕЗОТИТАНОВОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Секушин Н.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Назарова Л.Ю.

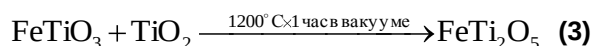
Лаборатория керамического материаловедения

В данной работе представлены результаты исследования материалов, полученных из ильменита Кусинского месторождения (Челябинская область) и ильменит-лейкоксенового концентрата Пижемского месторождения (Республика Коми).

Поскольку природный ильменит Кусинского месторождения FeTiO_3 имеет добавки в виде гематита Fe_2O_3 или магнетита Fe_3O_4 , то при вакуумном обжиге возможны две следующие реакции, в результате которых образуется ульвошпинель Fe_2TiO_5 :



В ильменит-лейкоксеновом концентрате Пижемского месторождения имеется избыток оксида титана. В этом случае термообработка в вакууме приводит к образованию ферропсевдобрукита Fe_2TiO_4 [1]:



В работах [1–3] были осуществлены синтезы в соответствии с реакциями (1–3) и получены практически однофазные материалы с доминирующей фазой ульвошпинели и ферропсевдобрукита. Первый материал мы в дальнейшем назовем ульвошпинелевой керамикой (УШК), а второй – ферропсевдобрукитовой керамикой (ФПБК). В настоящей работе приведены электронно-микроскопические изображения и результаты изучения электрических свойств УШК и ФПБК с помощью гармонических сигналов в интервале температур от 20 до 620°C.

Экспериментальная часть

Синтез, структура и химический состав исследуемых материалов подробно описаны в работах [1–3]. Вместе с тем электрические свойства этих материалов в цитируемых работах освещены достаточно кратко. Известно, что процесс переноса зарядов зависит не только от электрофизических свойств доминирующей фазы, но также и от процессов на межзеренных границах (МЗГ) [4–6]. Для изучения МЗГ нами использована электронная микроскопия. На рис. 1 (А, В, С) приведены элек-

тронно-микроскопические изображения аншлифа ФПБК. На рис. 1 (D) приведен снимок скола ФПБ керамики, на котором видна огранка кристаллов. Основными элементами микроструктуры являются ферропсевдобрукитовые зёрна, размер которых достигает 10 мкм, и силикатная фаза темного цвета, равномерно заполняющая межзёрненное пространство. Следует отметить, что на стадии подготовки шихты в ильменит-лейкоксеновый концентрат были введены спекающие добавки: 6 масс. % MgO и 0,5 масс. % $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$. Это привело к образованию стеклофазы, которая заняла приблизительно 30% объема. На рис. 1 (В) видна крупная пора диаметром около 20 мкм. На рис. 1 (С) изображена область стеклофазы, внутри которой присутствуют наночастицы кварца. Открытая пористость материала, измеренная гидростатическим методом, не превышает 10%, однако уровень закрытой пористости значительно выше. Кажущаяся плотность материала составляет 3,33 г/см³.

На рис. 2 (А) приведены электронно-микроскопические изображения УШК, синтезированной со спекающими добавками: 6 масс. % MgO и 0,5 масс. % $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$. На рис. 2 (В) приведено электронно-микроскопическое изображение внутренней части крупной поры в УШК, приготовленной непосредственно из природного сырья без спекающих добавок. Введение спекающих добавок приводит к увеличению объема стеклофазы в 2 – 3 раза, к увеличению размера зерна в 2 раза, к уменьшению пористости. При спекании силикатная составляющая переходит в жидкое состояние, обволакивает растущие

зерна ульвошпинели и тем самым оказывает сильное влияние на МЗГ.

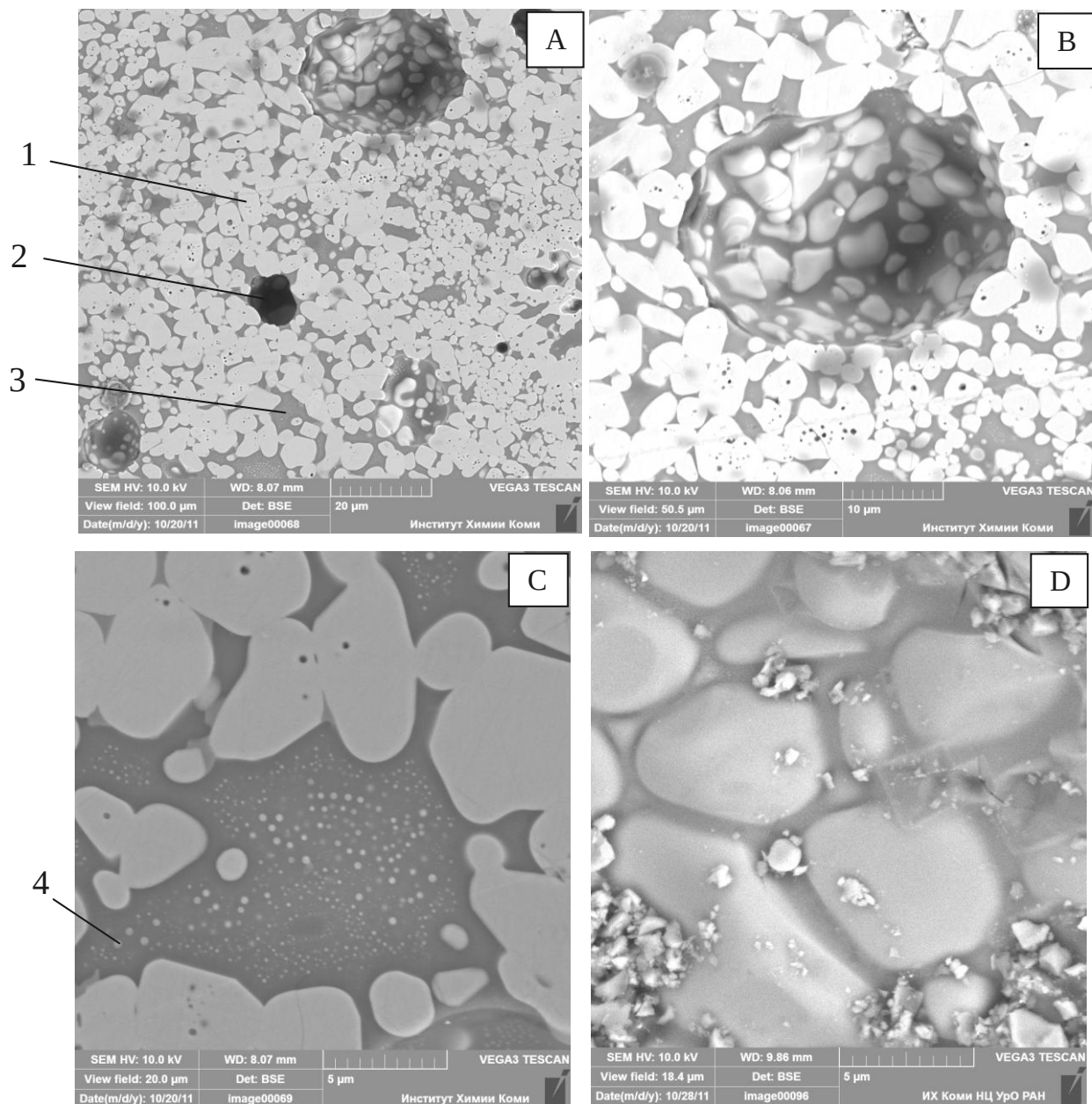


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (VEGA3 TESCAN) микроструктуры материала, полученного в результате вакуум-термической обработки ИЛК:
1 – зерна ферропсевдобрукита; 2 – глубокая мезопора; 3 – силикатная фаза;
4 – нанокристаллы кварца в стеклофазе.

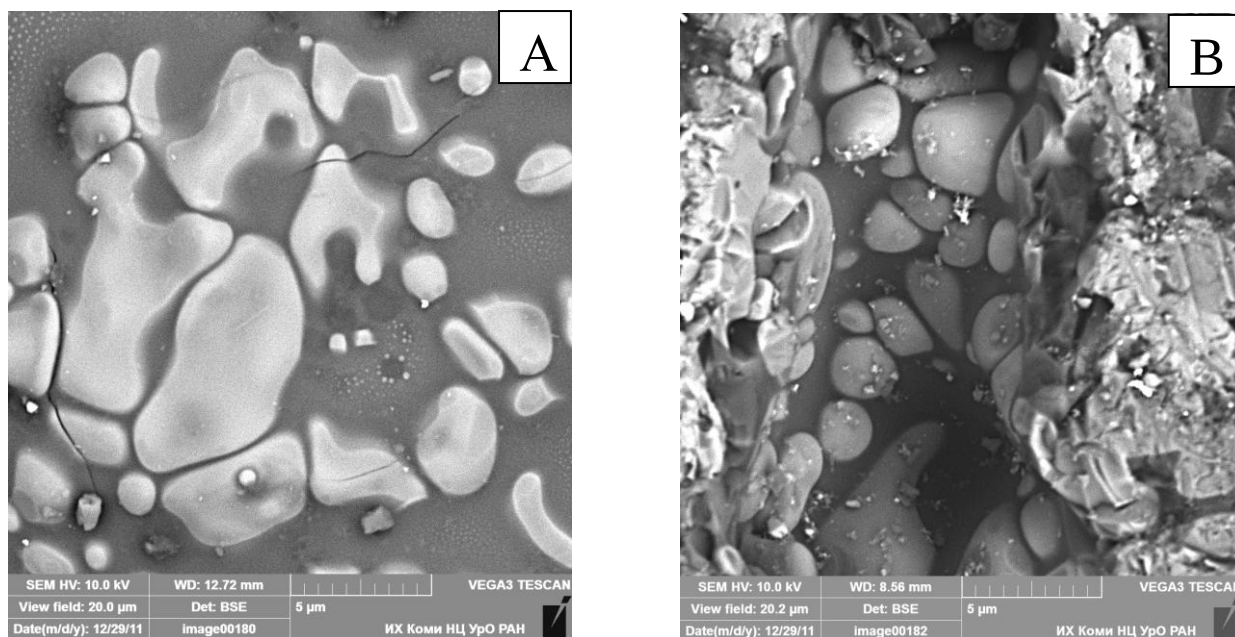


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения ульвошпинелевой керамики, синтезированной со спекающими добавками (А) и без спекающих добавок (В):
1 – зерна ульвошпинели; 2 – стеклофаза; 3 – нанокристаллы кварца в стеклофазе.

Электрические свойства ФБК и УШК были исследованы с помощью моста переменного тока МТ4090 на частотах 0,1; 0,12; 1; 10; 100 и 200 кГц в температурном диапазоне 0 – 620°C. Также проведены измерения термо - ЭДС в интервале температур 20 – 200°C. Регистрация осуществлялась вольтметром В7-34А. Для изучения электрических свойств на таблетки диаметром 19 мм и толщиной 4 мм были нанесены серебряные электроды методом вжигания пасты KB-Leitsilber. Отдельные измерения выполнены с платиновыми электродами, которые готовили путем нанесения суспензии платины с последующей ее сушкой. Достоверная точность моста составляла четыре знака ($\pm 0,1\%$), а точность удержания температуры – $\pm 1^\circ\text{C}$.

По результатам исследования термо - ЭДС установлена принадлежность как ФБК, так и УШК, к полупроводникам *n*-типа. Коэффициент Зеебека при температурах 100 – 200°C – отрицателен и по абсолютной величине для ФБК равен $0,41 \pm 0,09$ мВ/К. Проводимость ФБК зависит как от частоты тока, так и от температуры [1]. Энергия активации составляет 0,206 – 0,216 эВ при температурах ниже 250°C и 0,429 – 0,435 эВ – в области более высоких температур, что хорошо согласуется с литературными данными по монокристаллическому

ФПБ [7]. Температурные зависимости проводимости УШК также подчиняются закону Аррениуса. Необычность этих материалов заключается в том, что энергия активации их проводимости существенно зависит от частоты (см. таблицу).

Керамика, полученная обжигом в вакууме, имеет дефицит кислорода. Вследствие этого такие материалы обладают смешанной электронно-кислородной проводимостью. Кислородные вакансии в процессе роста зерен концентрируются на МЗГ. При выносе таких образцов на воздух идет медленный процесс захвата вакансиями атмосферного кислорода, что влияет на электрические характеристики образцов. Вследствие этого диэлектрическая проницаемость падает в два раза за первые 10 – 15 сут. хранения материалов на воздухе [8]. При этом проводимость также снижается, но значительно медленнее. При хранении образцов в вакууме электрические характеристики ФБК и УШК не изменяются. Установлено, что термическое воздействие в условиях воздушной атмосферы приводит к окислению поверхностного слоя как ФБК, так и УШК, это приводит к появлению на поверхности бурого оттенка [1].

Энергия активации E и величина предэкспоненциального множителя σ_0 , входящего в закон Аррениуса, для УШК (без спекающих добавок)

Частота, кГц	$\ln(\sigma_0)$, см	E , эВ
0,1	$14,38 \pm 0,21$	$0,592 \pm 0,009$
0,12	$14,427 \pm 0,19$	$0,594 \pm 0,009$
1	$14,261 \pm 0,14$	$0,583 \pm 0,009$
10	$13,651 \pm 0,17$	$0,544 \pm 0,008$
100	$12,893 \pm 0,08$	$0,491 \pm 0,004$
200	$12,58 \pm 0,1$	$0,469 \pm 0,005$

Еще одной примечательной особенностью рассматриваемых материалов является их температурная память, что приводит к появлению гистерезисов на температурных зависимостях емкости, измеряемых в режиме нагревание – охлаждение [9]. У сегнетоэлектриков температурный гистерезис на кривой емкости связан с явлением спонтанной поляризации [10]. У УШК, синтезированной без спекающих добавок, температурная память проявляется особенно сильно. Исследование температурной памяти проводили в вакууме, так как на импеданс образцов может повлиять кислород и другие газы из атмосферы. Результаты этого исследования представлены на рис. 3. Процесс осуществлялся при постоянной скорости нагрева $200^\circ\text{C}/\text{ч}$. После первого измерения зависимости емкости от температуры (кривые 1 на рис. 3) установку выключали и выжидали около 3 ч. За это время образец и все элементы установки приобретали комнатную температуру. Затем производили второе измерение емкости (кривая 2 на рис. 3), при котором поддерживалась скорость нагрева такая же, как и при первом измерении. Полученные вторые зависимости $C_u(T)$ существенно отличаются от первых, что указывает на наличие температурной памяти. Выдержка образцов при комнатной температуре приводит к частичному восстановлению начальных электрических свойств. Следует также отметить, что на температурных зависимостях действительной проводимости эффект температурной памяти отсутствует.

Наиболее вероятная причина температурной памяти связана с тем, что изучаемые материалы являются неоднородными. При нагревании происходит термическое расширение кристаллических зерен, погруженных в стеклофазу, которая при высоких температурах приобретает текучесть. Этот процесс сопровождается значительным изменением геомет-

рических параметров межзеренных границ (МЗГ). При охлаждении поликристаллический материал не успевает полностью вернуться в исходное состояние, это ведет к изменению его электрических свойств. После термического воздействия такие материалы, вероятно, имеют значительные внутренние механические напряжения, которые постепенно релаксируют, что приводит к частичному восстановлению их электрофизических характеристик.

С помощью моста МТ4090 были получены частотные зависимости действительной емкости C_u и действительной проводимости σ_u для различных температур. Полученные результаты представлены на рис. 4–6 в виде $C\sigma$ -диаграмм. Следует отметить сильную дисперсию емкости на низких частотах и слабую дисперсию проводимости. Кроме этого наблюдается необычно большое значение емкости на низких частотах. Это явление известно в литературе как «гигантская диэлектрическая проницаемость». Таким образом, экспериментальные данные на рис. 4–6 нуждаются в более детальном анализе.

Теоретическая часть

Конечной стадией исследования электрических свойств материала является построение эквивалентной схемы. Необходимо сказать, что такая схема должна отражать всю совокупность физико-химических процессов в объекте, связанных с электрическими токами и потенциалами. Для изучения этих процессов необходимо привлекать не только ИС, но и многие другие методы. Только в результате комплексного изучения возможно создание математической модели, которую можно затем трансформировать в эквивалентную схему. Если эквивалентная схема известна, то с помощью импеданс-спектроскопии можно определить параметры ЭС.

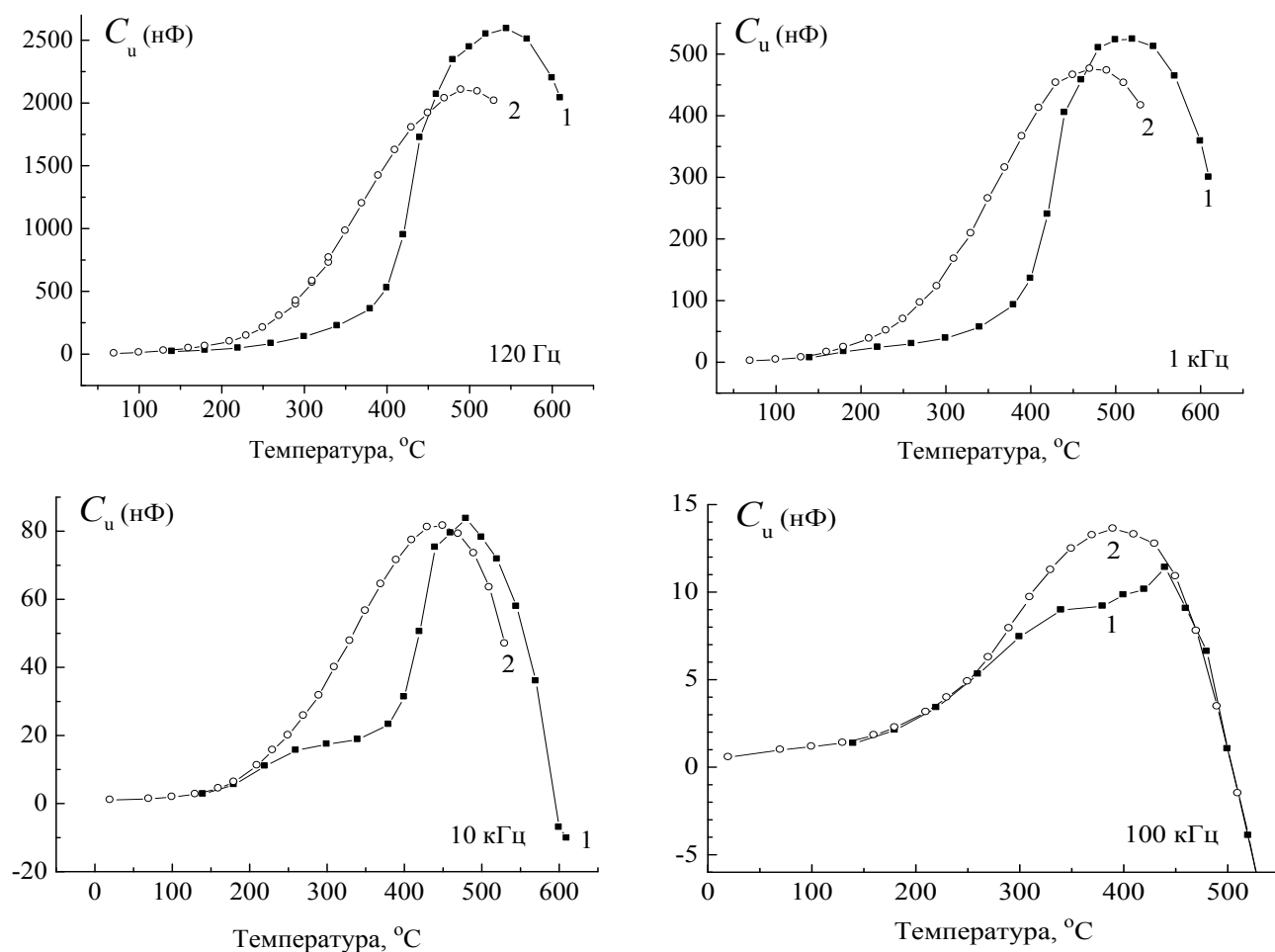


Рис. 3. Зависимости емкости C_u УШК от температуры, измеренные на частотах 120 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц. 1 – для свежеприготовленного образца; 2 – спустя 3 ч. после снятия первой кривой.

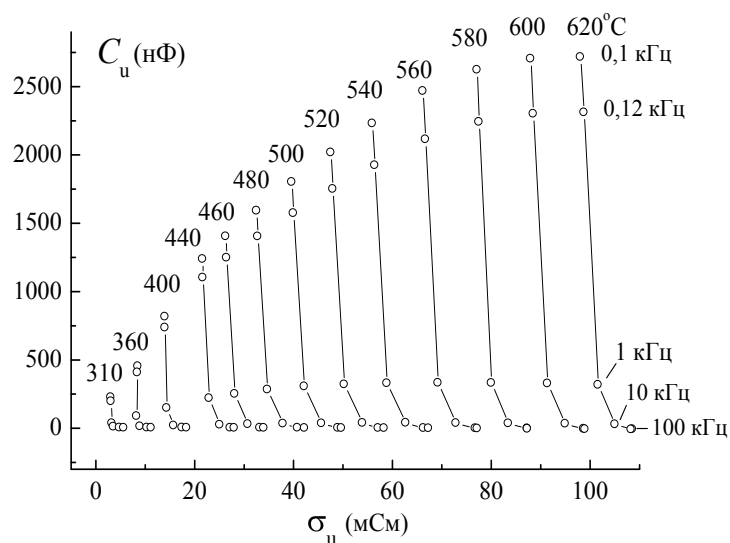


Рис. 4. C - σ -диаграммы свежеприготовленной ФПК (со спекающими добавками) в температурном диапазоне 310 – 620°C.

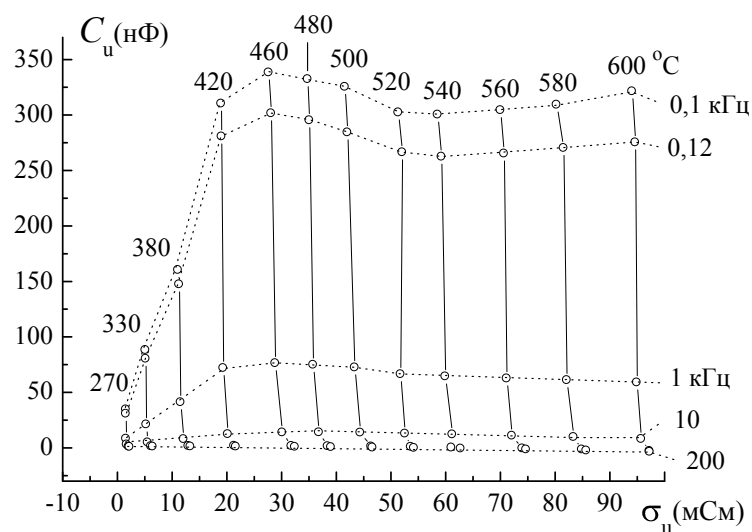


Рис. 5. $C\sigma$ -диаграммы УШК (со спекающими добавками) в интервале температур 270 – 600°C.

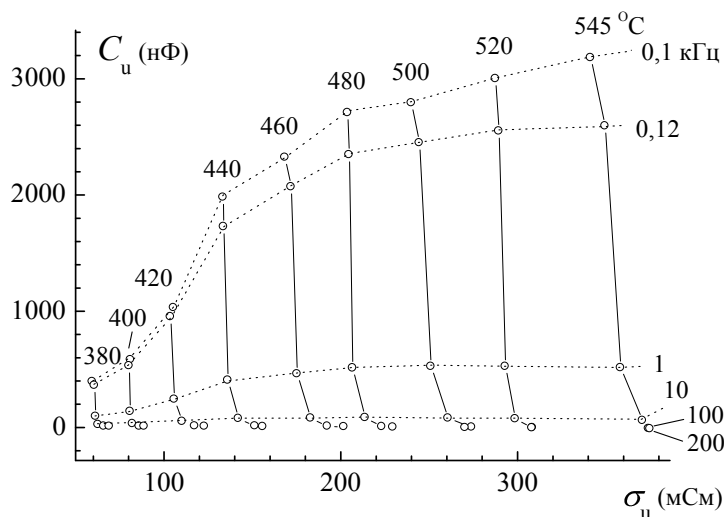


Рис. 6. $C\sigma$ -диаграммы УШК (без спекающих добавок) в интервале температур 380 – 545°C.

Что касается ФПБК и УШК, то в настоящее время мы не располагаем достаточной информацией для построения полной ЭС. В таком случае полезно провести формальный анализ данных ИС, который позволяет, в частности, зарегистрировать присутствие индуктивной составляющей в импедансе образцов. В работе [11] было показано, что материалы, как правило, являются резисторно (R) - конденсаторными (C) системами. При пропускании через эти образцы электрического тока, изменяющегося во времени по гармоническому закону, ток будет опережать напряжение по фазе на угол

от 0° до $+90^\circ$. Вместе с тем, могут присутствовать процессы, при которых ток отстает от напряжения по фазе на угол от 0° до -90° . Наиболее известной причиной отрицательных фазовых сдвигов является присутствие магнитных полей, что учитывают в эквивалентных схемах введением индуктивности (L). Однако отрицательные фазовые сдвиги могут возникать и по другим причинам, не связанными с магнитным полем [12]. При формальном анализе все процессы, при которых фаза тока отрицательна, мы будем называть индуктивными.

В работе [13] сформулированы три признака присутствия индуктивной составляющей в импедансе образца:

1. Инверсия знака емкости C_u (появление отрицательных емкостей).

2. Нарушение принципа монотонности: в RC -системах при увеличении частоты C_u монотонно падает, а σ_u – монотонно растет.

3. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе образца, который можно использовать, если принцип монотонности соблюдается. В этом случае необходимо провести измерение импеданса на двух достаточно близких частотах: ω_1 и ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$). Пусть для параллельной схемы замещения получены следующие величины: C_{1u}, σ_{1u} – для низкой частоты и C_{2u}, σ_{2u} – для высокой. Далее необходимо рассчитать параметр α по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{1u} - C_{2u})(\omega_2^2 C_{2u} - \omega_1^2 C_{1u})}{(\sigma_{2u} - \sigma_{1u})^2} \quad (4)$$

Если $\alpha < 1$, то в импедансе образца присутствует индуктивная составляющая. В этом случае никакой RC эквивалентной схемой нельзя точно описать данные импеданс-спектроскопии.

В работе [13] установлен физический смысл критерия (4). В RC -системах с увеличением частоты, емкость не может слишком быстро уменьшаться, а проводимость – слишком быстро расти.

Анализ экспериментальных данных на рис. 4–6 показывает, что принцип монотонности соблюдается. Однако общий вид $S\sigma$ -диаграмм свидетельствует о возможном присутствии индуктивной составляющей на низких частотах. Нами был проведен расчет параметра α для ФПБК по измерениям емкости и проводимости на частотах 100 и 120 Гц в температурном интервале от 25 до 620°C (рис. 7).

При частоте около 100 Гц, как это следует из рис. 7, надежно регистрируется $\alpha < 1$ для температуры выше 300°C у свежеприготовленного образца (рис. 7А). После 72 ч. выдержки ФПБК на воздухе пограничная температура составляет около 400°C (рис. 7В). После хране-

ния на воздухе в течение 144 ч. $\alpha > 1$ (рис. 7С). Таким образом, индуктивная составляющая импеданса регистрируется только у свежеприготовленной ФПБК и при повышенных температурах.

На рис. 8А приведены результаты расчета α для свежеприготовленного образца УШК (без спекающих добавок) для низких (1), средних (2) и высоких (3) частот. На рис. 8В показано, как термическое воздействие на воздухе влияет на температурную зависимость α УШК (без спекающих добавок). На рис. 9 приведены результаты расчета α для УШК со спекающими добавками.

Из рис. 8 и 9 можно сделать следующий вывод: электрические свойства данных материалов нельзя точно смоделировать эквивалентной схемой, состоящей только из резисторов и конденсаторов. Особенно это относится к области низких частот. В исследуемых полупроводниковых материалах на обычный RC -процесс заряда и разряда накладывается некоторый дополнительный процесс индуктивного типа, приводящий к отставанию тока по фазе относительно напряжения. Это явление наблюдается только у свежеприготовленных образцов. При пассивном хранении или термообработке на воздухе влияние этого неизвестного процесса на импеданс снижается (рис. 8В), а при повышении температуры – усиливается (рис. 8А и 9).

Индуктивный процесс отмечается также и в области высоких частот (кривая 3 на рис. 8А). При высоких температурах можно наблюдать инверсию знака емкости, измеренной на частотах выше 100 кГц. Это явление связано главным образом с индуктивностью подводящих проводов.

Необычные свойства в низкочастотном электрическом поле исследованных полупроводниковых материалов определяются, вероятно, межзеренными границами (МЗГ). В работе [4] для описания электрических свойств МЗГ бикристалла кремния была предложена модель «транзистора на ловушках», которую мы используем для интерпретации экспериментальных данных. Ниже приведено краткое описание теории МЗГ.

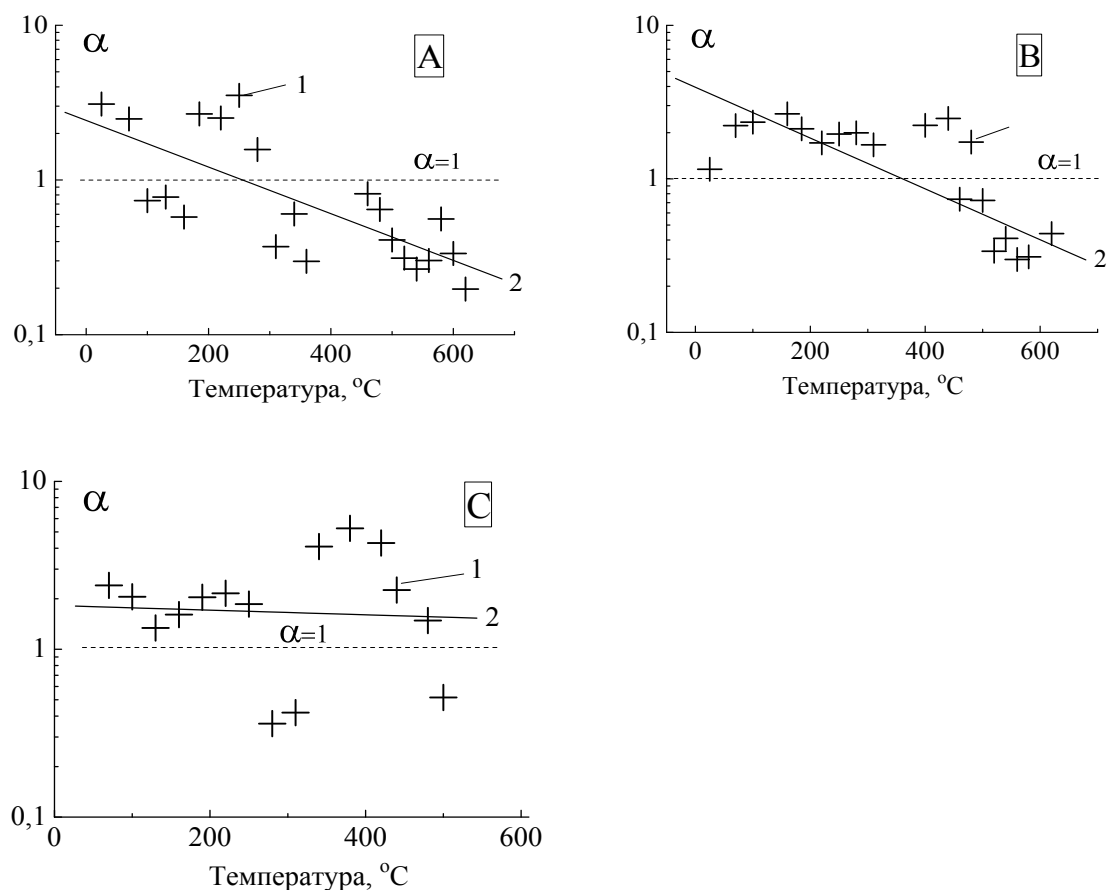


Рис. 7. Результаты расчета температурных зависимостей параметра α у ФПБК на частотах 100 и 120 Гц: 1 – значения параметра α ; 2 – аппроксимация прямой линией, построенной по методу наименьших квадратов; А – свежеприготовленный образец; Б – после выдержки на воздухе 72 ч.; В – после выдержки на воздухе 144 ч.

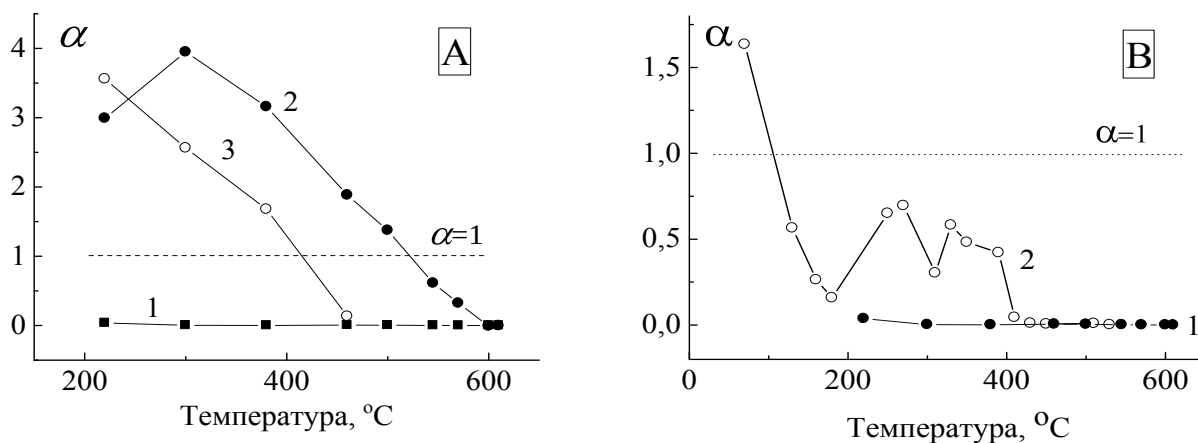


Рис. 8 А. Зависимости коэффициента α от температуры T для УШК (без спекающих добавок). Расчет проведен по частотам: 100/120 Гц (1); 1/10 кГц (2) и 100/200 кГц (3).

Рис. 8 В. Зависимости $\alpha(T)$, полученные по измерениям импеданса на частотах 100 и 120 Гц для свежеприготовленного УШК (1) и после кратковременной термообработки на воздухе (2).

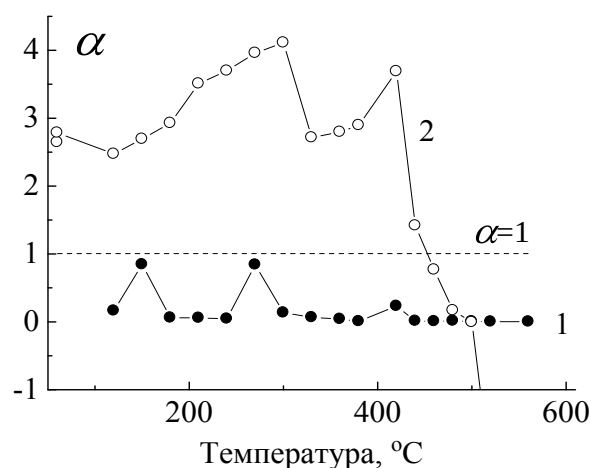


Рис. 9. Зависимости $\alpha(T)$ для свежеприготовленного УШК (со спекающими добавками), полученные по измерениям импеданса на частотах: 100/120 Гц (1) и 100/200 кГц (2).

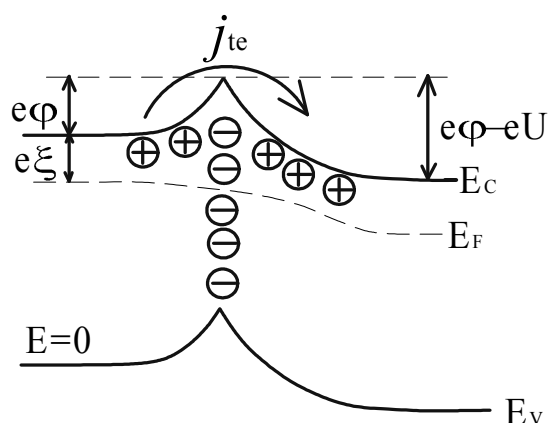


Рис. 10. Зонная диаграмма заряженной МЗГ в полупроводниках n -типа.

На рис. 10 приведена зонная диаграмма заряженной МЗГ для полупроводника n -типа (E_C и E_V – энергетические уровни дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, соответственно; U – приложенное на МЗГ напряжение смещения; $e\varphi$ – высота потенциального барьера; $e\xi$ – положение уровня Ферми E_F в запрещенной зоне). Оборванные химические связи на МЗГ формируют систему локализованных квантовых состояний, которые в литературных источниках называются ловушками. Если контактируют полупроводниковые зерна с n -типом проводимости, то глубокие ловушки на МЗГ с энергией ниже уровня Ферми E_F заняты электронами, которые на рис. 10 обозначены символом $\ominus$. При высоких температурах может

происходить эмиссия электронов из ловушек в зону проводимости и захвата свободными ловушками электронов из зоны проводимости. Электронейтральность всей системы обеспечивается тем, что по обе стороны от МЗГ возникают области объемного заряда, которые сформированы ионизованными донорами, обозначенными на рис. 10 символами $\oplus$. Поэтому рассматриваемую модель называют двойным потенциальным барьером типа Шотки [6]. При отсутствии разности потенциалов на МЗГ распределение положительных зарядов по обе стороны от МЗГ симметрично. Если подать на МЗГ напряжение смещения U , то возникнет небольшой электронный ток прыжкового характера через ловушки. Этот ток прохо-

дит, в сущности, сквозь барьер и является относительно небольшим, так что в расчетах им пренебрегают.

Основной ток связан с термоэлектронной эмиссией, при которой наиболее «горячие» электроны перепрыгивают через потенциальный барьер $e\phi$. Потенциальный барьер на МЗГ обладает двумя свойствами, влияющими на импеданс: во-первых, высота барьера зависит от напряжения смещения U . Это связано с известным эффектом Пула–Френкеля [14], согласно которому внешнее электрическое поле ускоряет эмиссию электронов из ловушек. Вследствие этого средняя «населенность» ловушек на МЗГ в присутствии поляризующего поля U уменьшается. Следовательно, уменьшается заряд МЗГ, что приводит к снижению потенциального барьера. Во-вторых, процесс эмиссии электронов из ловушек требует достаточно большого времени. Это связано с тем, что волновые функции ловушек практически не перекрываются, что делает невозможным туннелирование электронов с одного квантового состояния на другое. Поэтому эмиссия из ловушек осуществляется по прыжковому механизму в результате флуктуаций энергии электронов. Этот процесс можно охарактеризовать временем оседлой жизни электрона τ . Таким образом, при ступенчатом изменении напряжения смещения на величину ΔU высота потенциального барьера на МЗГ будет достаточно медленно уменьшаться, пока не примет свое равновесное значение. Такой барьер можно было бы назвать «запаздывающим барьером». В теории технических систем используют звено чистого запаздывания, имеющее передаточную функцию:

$$W = \exp(-\tau p) \quad [15]$$

где τ – время запаздывания;

p – переменная Лапласа.

Это звено пропускает сигналы без искажений, но задерживает их на время τ . Рассмотрим «идеальный запаздывающий барьер», в котором в пространстве изображений [15] связь между током $I(p)$ и напряжением $U(p)$ имеет следующий вид:

$$I(p) = K e^{-\tau p} U(p) \quad (5)$$

где K – константа с размерностью проводимости.

Из (5) находим выражение для операторного адмиттанса (ОА) «идеального запаздывающего барьера»:

$$Y(p) = \frac{I(p)}{U(p)} = \frac{K}{\exp(\tau p)} \quad (6)$$

Далее необходимо найти максимально простой двухполюсник, с помощью которого можно было бы моделировать «запаздывающий барьер» в области низких частот (для малых значений p). С этой целью разложим экспоненту в (6) в степенной ряд, оставив в нем два первых элемента. В результате получаем следующее выражение для ОА:

$$Y(p) = \frac{K}{1 + \tau p} \quad (7)$$

Формула (7) полностью соответствует операторному адмиттансу двухполюсника, который состоит из последовательно соединенных резистора R_1 и индуктивности L (рис. 11).

В этом случае $\tau = \frac{L}{R_1}$, $K = \frac{1}{R_1}$.

В импедансе МЗГ также присутствует емкостная составляющая, связанная с объемными зарядами, которые нейтрализуют отрицательный заряд МЗГ. При воздействии на МЗГ переменным напряжением возникают токи связанных зарядов (или токи смещения), которые приводят к изменению протяженности области пространственных зарядов. По одну сторону от МЗГ эта область уменьшается, а по другую – увеличивается при одной полярности напряжения. Как только полярность подаваемого напряжения изменяется на обратную, области объемных зарядов претерпевают обратные изменения. В работе [4] эта часть импеданса была охарактеризована идеальной (частотно независимой) емкостью $C_{\text{нф}}$. Однако, в природе не существует идеальных емкостей. Поэтому указанный процесс было бы более правильно моделировать емкостью с диэлектрическими потерями. Следовательно, для учета рассматриваемого емкостного процесс в эквивалентную схему необходимо ввести последовательно соединенные емкость C и резистор R_2

(рис. 11). Постоянная времени емкостного процесса $\tau_2 = R_2 C$ зависит от постоянной времени индуктивного процесса τ_1 , поскольку изменение заряда МЗГ влияет на суммарный объемный заряд ионизованных доноров, что вытекает из условия электронейтральности системы.

Последний процесс, который необходимо учесть в эквивалентной схеме – это сквозная (низкочастотная) проводимость. При постоянном напряжении смещения через МЗГ будет проходить постоянный ток термоэлектронной эмиссии, который можно учесть в эквивалентной схеме введением резистора R_3 (рис. 11).

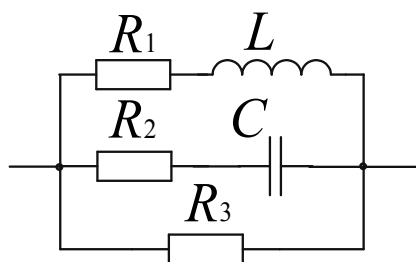


Рис. 11. Эквивалентная схема МЗГ.

Заключение

Модель межзеренных границ позволяет непротиворечиво интерпретировать всю совокупность электрических свойств исследованных материалов. Присутствие индуктивной составляющей в импедансе образцов объяснено моделью «запаздывающего барьера». Влияние кислорода на импеданс связано с уменьшением концентрации ловушек на МЗГ вследствие процесса окисления. Температурная память обусловлена частично необратимым термическим расширением зерен, что влияет на геометрические характеристики МЗГ. Впервые построена эквивалентная схема МЗГ, в которой присутствует индуктивность. Приведено оригинальное обоснование необходимости введения этого элемента для учета запаздывающего эффекта на МЗГ.

Литература:

1. Грасс В.Э., Секушин Н.А., Голдин Б.А. Термохимические превращения ильменит-лейкоксового концентрата // Стекло и керамика. 2010. № 2. С. 15–18.
2. Голдин Б.А., Секушин Н.А., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И. Композиционные материалы на основе железо-титанового минерального сырья для поглощения высокочастотного электромагнитного излучения // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 1–2. С. 36–40.
3. Голдин Б.А., Грасс В.Э., Истомин П.В., Секушин Н.А., Рябков Ю.И. Разработка наноструктурированных керамических композитов // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 1. С. 16–23.
4. Вернер Ю. Электронные свойства межзеренных границ // Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Под. ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. С. 116–144.
5. Бронятовский А. Электронные состояния на межзеренных границах в полупроводниках // Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Под. ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. С. 145–173.
6. Блатер Г., Грютер Ф. Электрические свойства межзеренных границ в присутствии глубоких объемных ловушек // Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Под. ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. С. 175–200.
7. Pandey R.K., Padmini P., Schad R., Dou J., Stern H., Wilkins R., Dwivedi R., Geerts W.J., O'Brien C. Novel magnetic-semiconductors in modified iron titanates for radhard electronics // J. Electroceram. 2009. Vol. 22. № 1–3. P. 334–341.
8. Секушин Н.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Электрические свойства керамики, синтезированной из ильменитсодержащего природного сырья // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 2(10). С. 20–28.
9. Salvi S.V., Karande A.H., Madare M.A., Gurav S.S. Dielectric Hysteresis in Fe_2TiO_5 on Substi-

- tution of Titanium by Tin // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 323. № 1. P. 97–106.
10. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1975. 391с.
 11. Секушин Н.А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс-спектроскопии // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 11. С. 1403–1408.
 12. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application*. Wiley – Interscience, 2005. 606 с.
 13. Секушин Н.А. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе электрохимической ячейки // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 3. С. 362–370.
 14. Frenkel J. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors. *Phys. Rev.* 1938. Vol. 54. № 8. P. 647–648.
 15. Бесекерский В.А., Попов Е.П. *Теория систем автоматического регулирования*. М.: Наука, 1975. 768 с.

НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

СИНТЕЗ ХЛОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИСТОГО СУЛЬФУРИЛА В СРЕДЕ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДАТорлопов М.А.¹, Тарабукин Д.В.²¹Лаборатория химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН**Введение**

Галогендезоксипроизводные полисахаридов представляют интерес в качестве исходных соединений для получения новых материалов. Они могут быть использованы для разнообразных химических превращений, происходящих с участием атома галогена. В ряду галогендезоксипроизводных полисахаридов наибольшее распространение получили хлордезоксипроизводные. Хотя в сравнении с бромидами, йодидами, а также тозилатами в реакциях нуклеофильного замещения хлорпроизводные, как правило, менее активны, хлордезоксиполисахариды доступны, устойчивы и при подборе соответствующих условий могут быть использованы в качестве промежуточного продукта при получении полисахаридов, содержащих amino-, тиольные [1, 2] и другие функциональные группы. В последнее время хлордезоксиполисахариды применяются для конъюгирования с фрагментами лекарственных соединений [3, 4].

Большая часть разработанных методов синтеза хлордезоксиполисахаридов использована в химии целлюлозы – наиболее распространённого и востребованного растительного полисахарида. Синтез хлордезоксиполисахаридов может быть осуществлён несколькими путями, наиболее старые и известные из которых заключаются в действии на полисахарид хлористого тионила или оксохлорида фосфора в присутствии пиридина [5]. Сегодня предпочтение отдаётся более эффективным методам синтеза, обеспечивающим, с одной стороны, мягкие условия реакции для предотвращения деструкции полимера, а с другой – позволяющим ввести атом хлора в заданное положение элементарного звена и получить целевое соединение с высоким выходом. Главным условием выполнения этих требований является необходимость обеспечить протекание реак-

ции в гомогенной среде. Таким требованиям удовлетворяет метод синтеза хлордезоксиполисахаридов действием трифенилфосфина в смеси с *N*-хлорсукцинимидом или тетрачлоридом углерода, в результате чего получают 6-хлор-6-дезоксиполисахариды. В качестве реакционной среды для этого синтеза используют систему *N,N*-диметилацетамид – хлорид лития или, в самое последнее время, ионные жидкости, в которых целлюлоза хорошо растворима [6, 7]. Однако высокая стоимость используемых в данных случаях реагентов и растворителей пока ещё ограничивает их массовое внедрение для переработки полисахаридов. Более простые и менее затратные методы синтеза 6-хлор-6-дезоксиполисахаридов состоят в действии метансульфохлаорида или хлористого тионила на полисахарид в среде *N,N*-диметилацетамид [3, 8, 9]. Эти методы требуют большого избытка хлорирующих реагентов, повышенной температуры и значительной продолжительности для полного завершения реакции.

Одним из наиболее мягких и эффективных методов синтеза хлордезоксипроизводных целлюлозы является действие хлористого сульфурита в присутствии пиридина в среде хлороформа [10]. Этот метод позволяет получать хлордезоксипроизводные целлюлозы с высокой степенью замещения при комнатной температуре, несмотря на гетерогенные условия реакции. Действие хлористого сульфурита на целлюлозу сопровождается побочными реакциями этерификации с получением *O*-сульфатных групп, которые могут быть легко удалены обработкой разбавленными кислотами. В зависимости от соотношения реагентов получены производные с различной степенью замещения, однако использование этого метода для синтеза региоселективно замещённых производных хлордезоксиполисахаридов требует подбора условий реакции. Позднее хлористый

сульфурил был использован также для синтеза хлордезоксихитина в системе *N,N*-диметилацетамид – хлорид лития. В этих условиях на атом хлора может быть замещена только первичная спиртовая группа и получен 6-хлор-6-дезоксихитин [11]. Известно использование хлористого сульфурила для модификации лигноцеллюлозных материалов [12].

Цель данной работы – исследование действия хлористого сульфурила на целлюлозу в среде *N,N*-диметилформамида при различных условиях, в присутствии органических оснований или солей лития, так и без них. Предложен новый практически применимый метод синтеза региоселективно замещённой хлордезоксицеллюлозы с высоким выходом в мягких условиях, изучены некоторые свойства полученной хлордезоксицеллюлозы, влияющие на процессы её использования, переработки и утилизации.

Экспериментальная часть

Методы анализа

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе «Bruker Avance II 300» (рабочая частота 75 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, $\text{DMSO}-d_6/\text{LiCl}$ (концентрация соли 5 % масс.). ИК - спектры образцов записаны на спектрометре «Prestige-21» (Shimadzu), в таблетках KBr в области 700–4000 см^{-1} . Определение хлора и серы в производных целлюлозы осуществляли по методу [13] с титриметрическим окончанием. Количественное определение ацетатных групп в полисахаридах проводили по методу [14]. Время истечения растворов определяли с помощью вискозиметра Оствальда, диаметр капилляра 0,73 мм при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Значения приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}}$) рассчитывали, используя выражение:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/C,$$

где $\eta_{\text{уд}} = (t_i - t_0)/t_0$,

C – концентрация полимера (г/дл);

t_0 – время истечения чистого растворителя (с);

t_i – время истечения раствора полимера (с).

Ферментативный гидролиз МКЦ и ее хлорпроизводных проводили при 50°C в 10 см^3 0,02 М ацетатного буфера (рН 4,7) в закрытых бюксах. Источником целлюлаз служил ферментный препарат отечественного производства (Сиббиофарм) «Целлолюкс-Ф» (целлюлазная активность 2000 ед/г). Масса навески для гидролиза – 100 мг. Оценку эффективности ферментативного гидролиза вели по динамике

накопления восстанавливающих сахаров (ВС) в реакционной смеси. Содержание ВС определяли по методу Шомоди-Нельсона [15].

Материалы

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ, получена кислотным гидролизом хлопкового волокна) со средней степенью полимеризации 220 (определение по вязкости в кадоксене), степенью кристалличности 0,86 (РФА). МКЦ перед использованием сушили в вакууме при 103°C . Пиридин, ДМФА, диметилацетамид, 1,4-диоксан, хлороформ перед использованием осушали и перегоняли, согласно [16]. Хлористый литий предварительно сушили 12 ч в вакууме при 110°C . Хлористый сульфурил (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Методы синтеза

1. *Обработка МКЦ хлористым сульфурилом в среде хлороформа.*

500 мг МКЦ (3,1 ммоль) вносили в смесь 5 см^3 хлороформа и пиридина (6 или 10 экв. пиридина на ангидроглюкозную единицу – АГЕ) и оставляли на 12 ч при 25°C . В полученную гетерогенную смесь при охлаждении и перемешивании вносили по каплям в течение 15–20 мин хлористый сульфурил 1,25 или 2,09 г (3 или 5 экв. АГЕ). После этого температуру повышали до 25°C и оставляли реакционную смесь при перемешивании на 6 ч. Для выделения и очистки полисахарида гетерогенную смесь отфильтровывали, осадок промывали последовательно хлороформом, этиловым спиртом, водой и переносили его в раствор концентрированного водного аммиака в этаноле (1:5 об. дол.), где выдерживали сутки при 25°C . Затем осадок отделяли, промывали последовательно водой до нейтральной реакции, этанолом и сушили в вакууме.

2. *Обработку МКЦ хлористым сульфурилом в среде диоксана* проводили аналогично методу 1.

3. *Обработка МКЦ хлористым сульфурилом в среде ДМФА.*

500 мг МКЦ (3,1 ммоль) суспендировали в 10 см^3 ДМФА и оставляли на 12 ч при 25°C . К полученной гетерогенной смеси при охлаждении и перемешивании вносили по каплям в течение 15–20 мин хлористый сульфурил. По окончании прибавления хлорирующего агента целлюлоза сильно набухала, но не растворя-

лась. После этого температуру изменяли, оставляя реакционную смесь при перемешивании на заданное время. Для выделения и очистки полисахарида реакционную смесь переносили в ледяную воду и нейтрализовали Na_2CO_3 по фенолфталеину. Полисахарид очищали методом диализа, осаждали прибавлением этанола, отделяя осадок центрифугированием. После чего осадок промывали этанолом и сушили в вакууме при 60°C .

4. Обработка МКЦ хлористым сульфуром в среде ДМФА в присутствии LiCl.

500 мг МКЦ (3,1 ммоль) вводили в 10 см^3 раствора хлорида лития в ДМФА и оставляли на 12 ч при 25°C . К полученной гетерогенной смеси с частично набухшим полимером при охлаждении и перемешивании вносили по каплям в течение 15–20 мин хлористый сульфур. После этого температуру изменяли, оставляя реакционную смесь при перемешивании на заданное время. Выделение и очистку полисахарида осуществляли, согласно методу 3.

5. Обработка МКЦ хлористым сульфуром в среде ДМФА в присутствии органических оснований.

500 мг МКЦ (3,1 ммоль) вносили в смесь 10 см^3 ДМФА и пиридина или триэтиламина, оставляли на 12 ч при 25°C . К полученной гетерогенной смеси при охлаждении и перемешивании вводили по каплям в течение 15–20 мин хлористый сульфур. По окончании прибавления хлористого сульфурита реакционная смесь гомогенизировалась. После этого температуру изменяли, оставляя реакционную смесь при перемешивании на заданное время. Для выделения и очистки полисахарида гомогенный раствор переносили в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом, и переносили в раствор концентрированного водного аммиака в этаноле (1:5 об. дол.), где выдерживали сутки при 25°C . Осадок отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали этанолом и сушили в вакууме при 40°C .

6. Синтез 6-хлор-6-дезоксиглюкозы (рис. 1) осуществляли по методу 5 со следующими условиями: в качестве основания использовали пиридин, соотношение реагентов ($\text{AGE}:\text{SO}_2\text{Cl}_2:\text{Py}$) 1:5:10, продолжительность реакции 6 ч при 25°C . Полученные образцы подвергали кислотному гидролизу для удаления сульфатных групп. Кислотный гидролиз проводили в 3 н водном растворе HCl при 65°C в те-

чение 5 ч. После чего полимер отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали этанолом и сушили в вакууме при 40°C . Остаточное содержание серы не более 0,3 % масс., содержание хлора 18,2 % масс. Для 6-хлор-6-дезоксиглюкозы ($\text{C}_{3\text{Cl}}=0,95$): ИК (KBr) см^{-1} : 3408 (ν_{ac} OH), 2899 (CH_2), 709, 752 (ν_{ac} C-Cl). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6/\text{LiCl}$), δ , м.д. (l, Гц): 102.17 (C1), 76-68 (C4-C5), 45.3 (CH_2Cl).

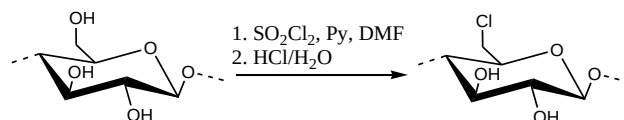


Рис. 1. Схема синтеза 6-хлор-6-дезоксиглюкозы.

7. Ацетилирование хлордезоксиглюкозы.

400 мг хлордезоксиглюкозы со $\text{C}_{3\text{Cl}}=0,90$ растворяли в 10 см^3 5 %-ного раствора LiCl в N,N -диметилацетамиде, вносили пиридин (10 моль избытка), затем по каплям при охлаждении и перемешивании 10 моль избытка хлористого ацетила. Раствор выдерживали 8 ч при 60°C и перемешивании. Для выделения и очистки полисахарида гомогенный раствор переносили в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и переосаждали из ДМСО прибавлением этилового спирта. Затем сушили в вакууме при 60°C . Получили 353 мг светло-коричневого порошка, растворимого в ДМСО и хлороформе, нерастворимого в воде и этаноле. Степень ацетилирования составила 1,6.

ИК (KBr): 3475 см^{-1} (ν_{ac} OH), 2945, 2940 (CH_2), 1753 (OAc) 709, 752 (ν_{ac} C-Cl). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д. (l, Гц): 173.5 ($\text{C}3\text{C}=\text{O}$), 172.1 ($\text{C}2\text{C}=\text{O}$), 170.69 ($\text{C}6\text{C}=\text{O}$) 99.6 (C1), 80-72 (C2-C5), 63.1 (C6), 44.8 (CH_2Cl), 21.0-20.5 (CH_3).

Обсуждение результатов

Реакция между спиртами и хлористым сульфуром в зависимости от условий приводит к получению нескольких возможных продуктов – соответствующих хлоридов, сульфохлоридов, сульфатов и диалкилсульфатов [17]. При взаимодействии хлористого сульфурита с целлюлозой авторами исследования [10] была получена хлордезоксиглюкоза, содержащая сульфатные группы или, при синтезе в определенных условиях, хлорсульфатные группы. Нами осуществлена обработка целлюлозы

хлористым сульфуром в среде различных растворителей в присутствии пиридина и найдено, что наиболее высокая степень замещения гидроксильных групп на атомы хлора достигается в среде ДМФА (табл. 1).

В отличие от хлороформа и 1,4-диоксана взаимодействие целлюлозы с хлористым сульфуром в среде ДМФА происходит в гомогенной среде, образующейся в результате быстрого растворения полисахарида при внесении хлорирующего агента. В данном случае проявляется эффект «модифицирующего растворителя», сходный с процессами растворения целлюлозы в муравьиной кислоте или смеси ДМФА-хлорсульфоновая кислота [18]. Растворение целлюлозы обуславливает высокую доступность её реакционных центров, более активное взаимодействие с хлористым сульфуром. В работе [10] достигнута степень со-

держания хлора в целлюлозе при гетерогенной реакции в среде хлороформа до 30%, что, скорее всего, объясняется использованием другого исходного материала – целлюлозы, регенерированной из ацетилцеллюлозы, отличающейся низкой степенью кристалличности. Для МКЦ, характеризующейся высоким содержанием упорядоченной части, в гетерогенных условиях реакционная способность гораздо ниже (табл. 1, образцы **1а–г**). В результате взаимодействия с хлористым сульфуром помимо хлорирования происходит и сульфатирование целлюлозы. Содержание сульфатной серы также максимально для образцов, полученных при обработке в ДМФА.

В табл. 2 представлены результаты взаимодействия хлористого сульфурала с целлюлозой в ДМФА и влияние на состав продуктов реакции добавки органического основания.

Таблица 1

Результаты обработки МКЦ хлористым сульфуром в присутствии пиридина в различных растворителях при 25°C в течение 6 ч

Образец	Растворитель	Соотношение, моль АГЕ:SO ₂ Cl ₂ :Py	Содержание хлора, %	Содержание серы, %
1а	CHCl ₃	1:3:6	7,9	1,1
1б	CHCl ₃	1:5:10	9,4	1,5
1в	1,4-Диоксан	1:3:6	3,1	2,8
1г	1,4-Диоксан	1:5:10	5,2	3,1
1д	ДМФА	1:3:6	15,4	3,5
1е	ДМФА	1:5:10	16,0	4,8

Таблица 2

Результаты обработки МКЦ хлористым сульфуром в ДМФА в течение 6 ч в присутствии различных дополнительных реагентов

Образец	Дополнительный реагент Y	Соотношение, моль АГЗ:SO ₂ Cl ₂ :Y	Темпера- тура синте- за, °C	Содержание хлора, %	Содержание серы, %
2а	Триэтиламин	1:5:10	25	3,6	1,6
2б	LiCl	1:3:3	25	6,4	1,9
2в	LiCl	1:5:5	25	6,5	2,1
2г	Без реагента	1:3:0	50	0,7	1,2
2д	Без реагента	1:5:0	50	2,3	8,0

Образцы **1д, е** получены в присутствии пиридина; образец **2а** – в присутствии триэтиламина; образцы **2г, д** – в смеси ДМФА – хлористый сульфурил в отсутствии органических оснований. Низкое содержание хлора в образце **2а** в сравнении с образцами, полученными в присутствии пиридина, вероятно, объясняется различием в структуре и силе этих оснований (pK_b в воде пиридина и триэтиламина соответственно 8,82 и 4,3 [19]). В присутствии пиридина образуется хлоргидрат пиридина, более активно участвующий в нуклеофильном замещении моно- и диалкилсульфатных групп, способных образовываться при реакции спиртов с хлористым сульфурилом. Подобную функцию выполняет и LiCl, поскольку его добавление (образцы **2б, в**) повышает содержание хлора и понижает содержание сульфатной серы в сравнении с образцами, полученными без дополнительных реагентов (**2г, д**). В целом, присутствие хлорида лития приводит к повышению

содержания хлора в полисахариде в большей степени, чем присутствие триэтиламина, но в меньшей, чем – пиридина.

Для оптимизации синтеза хлордезоксигелюлозы нами исследовано влияние температуры, продолжительности и соотношения реагентов (табл. 3, рис. 2).

Как следует из результатов, представленных в табл. 3, содержание хлора в образцах, полученных при температурном интервале от 2 до 50°C, имеет близкое значение, но с учетом большего содержания сульфатных групп в образце **3б**, следует заключить, что процесс хлорирования и одновременно сульфатирования эффективнее протекает при температуре 25°C.

Влияние продолжительности реакции и соотношение реагентов на содержание хлора в образцах иллюстрируют гистограммы, представленные на рис. 2 А, Б.

Таблица 3

Результаты обработки МКЦ хлористым сульфурилом в ДМФА в присутствии пиридина, в течение 6 ч при различной температуре (соотношение, моль АГЗ:SO₂Cl₂:Py 1:3:6)

Образец	Температура синтеза, °С	Содержание хлора, %	Содержание серы, %
3а	2	13,5	1,1
3б	25	13,7	3,5
3г	50	13,7	2,1

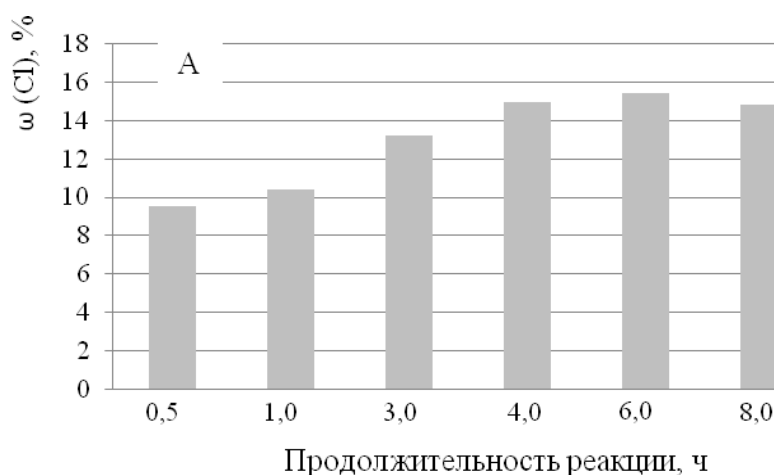


Рис. 2. Влияние условий реакции на содержание хлора в целлюлозе (содержание хлора после гидролиза сульфатных групп).

А – Влияние продолжительности реакции. Условия: растворитель ДМФА, соотношение реагентов, моль АГЗ:SO₂Cl₂:Py 1:3:6, 25°C.

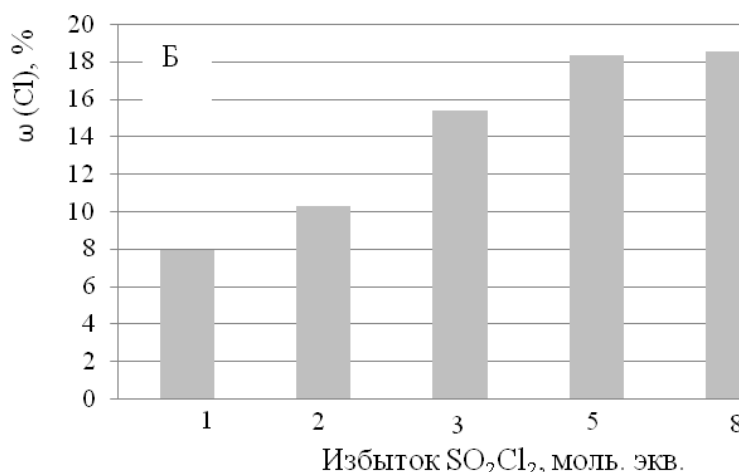


Рис. 2 (окончание)

Б – Влияние соотношения реагентов. Условия: растворитель ДМФА, 25°C соотношение реагентов, моль АГЗ:SO₂Cl₂:Пу 1:n:2n, где n – моль. экв. SO₂Cl₂.

Из представленных на гистограммах результатов следует, что содержание хлора в образцах достигает максимума после 6 ч реакции (рис. 2А), а оптимальный избыток хлористого сульфурила составляет 5 моль. экв. на ангидроглюкозное звено, при 10 моль. экв. избытка пиридина (рис. 2Б). В этих условиях при комнатной температуре, после гидролиза сульфатных групп, получали производное с содержанием хлора около 18 % масс., что соответствует степени замещения близкой к 1. Дальнейшее увеличение вводимого избытка хлористого сульфурила или повышение температуры реакции не приводили к существенному росту степени замещения.

В ЯМР ¹³C - спектрах хлордезоксиглюкозы со $\text{C3}_{\text{Cl}}=0,95$, полученной после обработки МКЦ хлористым сульфуром в ДМФА в присутствии пиридина с последующим кислотным гидролизом сульфатных групп, присутствует сигнал в области 45,4 м.д. для CH_2Cl . Сигнал для атома углерода C1 в области 102,17 м.д., согласно работе [10], указывает на преобладание в полимере остатков 6-хлор-6-дезоксиглюкозы. В области 76–68 м.д. располагается группа сигналов, относящаяся к незамещённым C2-C5 атомам ангидроглюкозного звена. Сигнал в области 61,4 м.д., который соотносится с незамещённым C6 атомам в спектре образца отсутствует. В ЯМР-спектре ацетилированного образца 6-хлор-6-дезоксиглюкозы со $\text{C3}_{\text{Cl}}=0,88$ наблюдается группа сигналов в

области 172–166 м.д. для карбонильного атома углерода ацетатных групп, в области 99,6 м.д. сигнал, принадлежащий атому C1, в области 45,4 м.д. для CH_2Cl группы. Таким образом, на основании данных ЯМР - спектроскопии можно сделать вывод, что в указанных условиях синтеза замещению на хлор подвергается гидроксильная группа при C6 атоме элементарного звена, вероятно, через промежуточную стадию формирования иминиевых солей [9, 20]. Соответственно, гидроксильные группы при C2 и C3 атомах доступны для этерификации производными серной кислоты, находящимися в реакционной среде.

В связи с присутствием стадии кислотного гидролиза в рассматриваемом методе синтеза хлордезоксиглюкозы, для оценки возможности деструкции полимера минеральными кислотами, было проведено измерение вязкости растворов 6-хлор-6-дезоксиглюкозы до и после обработки 3 н водным раствором соляной кислоты при 90°C в течение 6 ч. Поскольку полученная 6-хлор-6-дезоксиглюкоза не растворима в воде и обычных органических растворителях, вискозиметрическое исследование проводили в смеси ДМСО-LiCl (концентрация соли 5 % масс.). Так, $\eta_{\text{пр}}$ для 1%-ного раствора хлордезоксиглюкозы со $\text{C3}_{\text{Cl}}=0,82$ составила 0,36 дл/г до обработки и 0,35 дл/г после обработки полимера водным раствором соляной кислоты. Для образца 6-хлор-6-дезоксиглюкозы со $\text{C3}_{\text{Cl}}=0,95$ значение $\eta_{\text{пр}}$

после обработки кислотой не изменялось, оставаясь равным 0,35. Таким образом, препараты 6-хлор-6-дезоксиглюкозы устойчивы к воздействию разбавленных растворов минеральных кислот при высоких температурах. В случае более низкосамещённых препаратов, вероятно, возможен гидролиз гликозидной связи между звеньями с незамещёнными гидроксильными группами.

Схожие результаты получены в ходе исследования ферментативного гидролиза полученных соединений. Для образцов хлордезоксиглюкозы в процессе ферментативного гидролиза отмечена наиболее значительная скорость накопления ВС в начальный период реакции по сравнению с исходной немодифицированной МКЦ (рис. 3), что, возможно, обусловлено разрушением нативной надмолекулярной структуры хлоропроизводных целлюлозы и остаточным содержанием немодифицированных звеньев МКЦ, которые быстро атакуются целлюлазами. Однако после 2 ч от начала реакции скорость накопления продуктов ферментативного гидролиза практически не изменялась, что говорит о существенной модификации остальных глюкопиранозных звеньев и утративанию биодеструктурирующей способности данных производных целлюлозы. Можно заключить, что устойчивость к биодеструкции для

6-хлор-6-дезоксиглюкозы усиливается с увеличением степени замещения.

Таким образом, использование хлористого сульфурита в среде ДМФА и в присутствии пиридина позволяет в мягких условиях с высоким выходом получать хлордезоксиглюкозные целлюлозы с региоселективным замещением гидроксильной группы при С6 атоме ангидроглюкозного звена. Эффективность метода обусловлена быстрым растворением целлюлозы под действием хлористого сульфурита в присутствии органического основания и последующего протекания основной реакции в гомогенной среде. Нерегулярный полисахарид, содержащий хлордезоксиглюкозные и сульфатные группы, получаемый в качестве промежуточного продукта, вызывает интерес, особенно как потенциальный полимер для конъюгирования с низкомолекулярными соединениями и их транспорта. В процессе нашего исследования получены подобные гидрофильные полимеры с относительно низкой степенью сульфатирования. Синтез такого водорастворимого высокосульфатированного полисахарида, содержащего 6-хлор-6-дезоксиглюкозные звенья, скорее всего, возможен при действии хлористого сульфурита в растворе ДМФА без дополнительных реагентов.

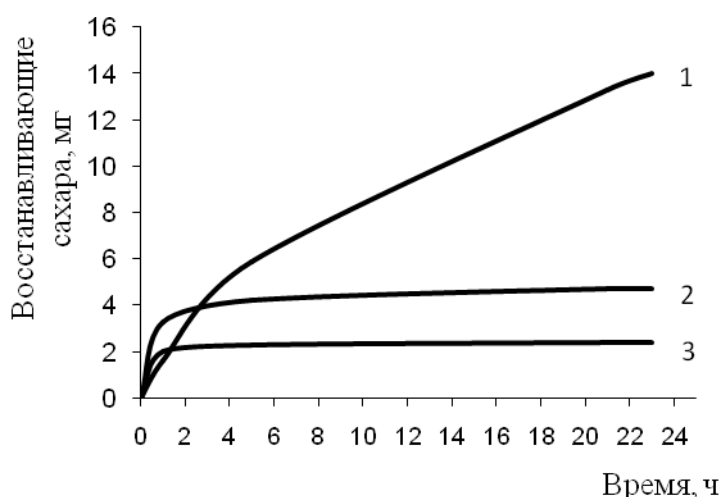


Рис. 3. Накопление восстанавливающих сахаров (ВС) в реакционном объеме при ферментативном гидролизе МКЦ (кривая 1) и хлордезоксиглюкозы (кривая 2 – для образца с $C_{3Cl}=0,82$ и 3 – для образца с $C_{3Cl}=0,95$).

Литература:

1. Tashiro T., Shimura Y. Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives // *Journal of Applied Polymer Science*. 1982. Vol. 22. № 7. P. 747–756.
2. Silva E.F., Melo J.P., Airoldi C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid liquid interface // *Carbohydrate Research*. 2006. Vol. 341. № 17. P. 2842–2850.
3. Marchetti F., Bergamin M., Bosi S., Khan R., Murano E., Norbedo S. Synthesis of 6-deoxy-6-chloro and 6-deoxy-6-bromo derivatives of scleroglucan as intermediates for conjugation with methotrexate and other carboxylate containing compounds // *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 75. № 4. P. 670–676.
4. Norbedo S., Dinon F., Bergamin M., Bosi S., Aroulmoji V., Khan R., Murano E. Synthesis of 6-amino-6-deoxyhyaluronan as an intermediate for conjugation with carboxylate-containing compounds: application to hyaluronan–camptothecin conjugates // *Carbohydrate Research*. 2009. Vol. 344. № 1. P. 98–104.
5. Boehm R.L. Chlorination of Cellulose with Thionyl Chloride in a Pyridine Medium // *J. Org. Chem*. 1958. Vol. 23. № 11. P. 1716–1720.
6. Furuhata K., Chang H., Aoki N., Sakamoto M. Chlorination of cellulose with *N*-chlorosuccinimide-triphenylphosphine under homogeneous conditions in lithium chloride-*N,N*-dimethylacetamide // *Carbohydrate Research*. 1992. Vol. 230. № 1. P. 151–164.
7. Granstrom M. Mormann W., Frank P. Method of chlorinating polysaccharides or oligosaccharides // Патент US 2011017502; опублик. 11.01.2011.
8. Kasuya N., Suzuki T., Sawatari A. Studies on the thermal properties and structures of deoxyhalocelluloses // *J. Wood science*. 1999. Vol. 45. № 1. P. 161–163.
9. Khan A.R., D'Souza V.T. Synthesis of 6-Deoxychlorocyclodextrin via Vilsmeier-Haack-Type Complexes // *J. Org. Chem*. 1994. Vol. 59. № 4. P. 7492–7495.
10. Крылова Р.Г., Усов А.И., Шашков А.С. Новый синтез хлордезоксипроизводных целлюлозы и установление их строения по спектрам ^{13}C ЯМР // *Биоорг. хим.* 1981. Т. 7. № 10. С. 1586–1593.
11. Tseng H., Takechi K., Furuhata K. Chlorination of chitin with sulfuryl chloride under homogeneous conditions // *Carbohydrate Polymers*. 1997. Vol. 33. № 1. P. 13–18.
12. Нифантьев Э.Е., Коротеев М.П., Казиев Г.З., Телешев А.Т., Матросов Е.И., Бодрин Г.В. Продукты химического модифицирования кавитированной древесины лиственницы // *Химия растительного сырья*. 2010. № 2. С. 37–42.
13. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для ВУЗов. М.: Экология, 1991. 320 с.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Перевод на русский язык Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 544 с.
16. Польшалина Г.В., Чередниченко В.С. Римарева Л.В. Определение активности ферментов. Справочник. М.: ДеЛи принт, 2003. С. 321.
17. Brown H.C. Sulfuryl Chloride in Organic Chemistry // *Industrial and engineering chemistry*. 1944. Vol. 36. № 9. P. 785–791.
18. Торлопов М.А. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы с использованием ультразвуковой активации в среде *N,N*-диметилформамида // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. № 19. С. 555–559.
19. Артеменко А.И., Тискунова В.И., Малеваный В.А. Справочное руководство по химии / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 2003. 367 с.
20. Buncl E. Chlorosulfates // *Chemical Reviews*. 1970. Vol. 70. № 3. P. 23–337.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ АМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОТЕРПЕНОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ИНДУКТОРОВ

Судариков Д.В., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Лаборатория химии окислительных процессов

Исследования в области применения терпеновых субстратов в асимметрическом синтезе хиральных азотсодержащих соединений обусловлены, прежде всего, практической значимостью получаемых соединений и сложностью их выделения в индивидуальном виде. Анализ современного состояния рынка лекарственных препаратов позволяет заметить, что большинство соединений представлены так или иначе аминами чаще синтетического происхождения, которые находят применение в медицине для лечения болезни Альцгеймера (ривастигмин) [1], туберкулеза (этамбутол) [2], сахарного диабета (репаглинид) [3] и пр. Современные методы разделения энантиомерно чистых аминов зачастую основаны на взаимодействии их с хиральными альдегидами с последующей раскристаллизацией оснований Шиффа, которые, как известно, не всегда отличаются высокой стабильностью по отношению к влаге, свету и температуре. Использование терпенов, как источников хиральности, позволяет разрабатывать новые направленные способы получения хиральных энантиомерно чистых аминов с заданной конфигурацией стереоцентров. Наиболее удобным из таких методов, по видимому, является метод, основанный на химической трансформации терпеновых сульфениминов. Сульфенимины более устойчивы по сравнению с основаниями Шиффа по отношению к влаге и свету из-за наличия дополнительной резонансной стабилизации двойной связи со стороны сульфенильной группы, что приводит не только к увеличению стабильности сульфениминов, но и повышению их реакционной способности [4]. Кроме того, сама сульфенильная группа является также хорошим хиральным индуктором, позволяющим осуществлять асимметрические трансформации близлежащих прохиральных центров субстрата. Поэтому разработка удобных методов синтеза хиральных сульфениминов и их химическая трансформация для получения аминоксодержащих соединений остается актуальной.

В данной работе предложено использование хирального неоментантиола в качестве

стартового реагента для получения серии диастереомерно чистых *S*- и *N*-содержащих соединений, а именно сульфениминов, сульфениминов, *N*-замещенных сульфенимидов. Впервые диастереомерно чистые сульфенимины с неоментановым фрагментом применены для синтеза α -разветвленных хиральных оптически чистых аминов.

На первом этапе работы был осуществлен синтез серии сульфениминов по реакции неоментантиола с некоторыми карбонильными соединениями. Получение исходного неоментантиола описано в работе [5]. Известно, что при действии хлорамина на тиолы происходит отрыв протона SH-группы и замена его на NH₂-группу с образованием аминоксидов сульфеновых кислот [6]. Так, при действии на неоментантиол **1** хлорамином, полученным *in situ* по реакции *N*-хлорсукцинимидом (NCS) с жидким NH₃, сначала образуется неустойчивый неоментилсульфенимид **2** (схема 1), который использовали для конденсации с карбонильными соединениями без выделения из реакционной смеси.

В качестве карбонильных соединений были выбраны салициловый альдегид и его производные. Такой выбор альдегидов был обусловлен, во-первых, наличием биологической (фунгицидной, противомикробной) активности у салицилового альдегида и его производных, во-вторых, с использованием их в органическом синтезе лекарственных препаратов (хелатирующие агенты) и, в-третьих, совместное присутствие OH-группы в *o*-положении от $\text{C}=\text{O}$ с иминогруппой позволяет ожидать увеличение хелатирующей способности салицилиминов по сравнению с салициловым альдегидом и использовать такие соединения в качестве лигандов в комплексообразовании с *d*-переходными металлами. Производные бензойного альдегида были выбраны в связи с их хорошей кристаллизацией для определения абсолютной конфигурации соединений.

Таким образом, впервые применив данный метод синтеза для терпеновых производных, получены оптически активные неоментилсульфенимины **3–10** с выходами, представленными

на схеме 1, из данных которой видна зависимость выхода сульфенимина от природы альдегида. Выход сульфениминов **6**, **10** при использовании альдегидов с электронодонорными заместителями снижаются, и наоборот,

электроноакцепторные заместители в структуре альдегида увеличивают его реакционную способность и, соответственно, выход целевого сульфенимина.

— 78 °C

Схема 1

Строение полученных сульфениминов установлено методами ЯМР-, ИК - спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа. В ЯМР-спектрах сульфениминов **3–10** присутствуют характерные сигналы СН-группы при двойной связи с гетероатомом (в ^1H ЯМР-спектре в виде синглета при 8,4–8,7 м.д., в ^{13}C -спектре в виде отдельного сигнала в слабом поле в интервале 158–162 м.д.). В спектрах ЯМР ^1H сульфениминов **3–37** присутствуют сигналы протона ОН-группы при 11,6–12,6 м.д.

Наличие основных функциональных групп в составе молекул сульфениминов **3–10** подтверждено методом ИК-спектроскопии. Присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ -связи в интервале частот 1571–1608 cm^{-1} , узкие интенсивные полосы поглощения $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OH}$ -группы при 1249–1276 cm^{-1} .

Все синтезированные сульфенимины были окислены до соответствующих сульфинильных производных, и проведено их разделение на индивидуальные стереоизомеры методом колоночной хроматографии.

В качестве окислителей использовались *m*-CPBA и $\text{TBHP}/\text{VO}(\text{acac})_2$. Использование *m*-CPBA в качестве окислителя позволило синтезировать сульфенимины **11–18** с выходами от 84

до 86 % и *de* 16–18 % с преобладанием в смеси (*R*)-диастереомера. Система $\text{TBHP}/\text{VO}(\text{acac})_2$ окисляет сульфенимины **11–18** с выходами 80–82 % и *de* 25–26 % также с преобладанием в смеси (*R*)-изомера (схема 2).

Строение сульфениминов доказано методами ЯМР-, ИК - спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа. Абсолютную конфигурацию устанавливали методом PCA.

В спектрах ЯМР ^{13}C (*R*)- и (*S*)-диастереомерных сульфениминов практически нет различий в химических сдвигах сигналов атомов углерода, принадлежащих бензольному кольцу, но имеется существенное различие в химических сдвигах сигналов атомов углерода неоментанового фрагмента. Это связано с тем, что $\text{S}=\text{O}$ -группа связана непосредственно с циклогексановым кольцом неоментанового фрагмента, и изменение конфигурации на атоме серы влияет на изменение молекулярных токов только внутри неоментанового фрагмента. В спектрах ЯМР ^1H **11–18** сигналы протонов СН-группы при двойной связи с гетероатомом находятся в интервале δ 8,4–8,7 м.д. в виде синглетов. Сигналы протонов ОН-групп, содержащихся в сульфениминах **11–16**, наблюдаются в интервале 11,0–12,0 м.д.

Для монокристаллов, полученных для сульфениминов (*S*)- и (*R*)-**17**, удалось получить данные РСА, согласно которым соединения (*R*)- и (*S*)-**17** кристаллизуются в хиральной пространственной группе симметрии моноклинной сингонии.

Общий вид молекул и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведена на рис. 1.



Схема 2

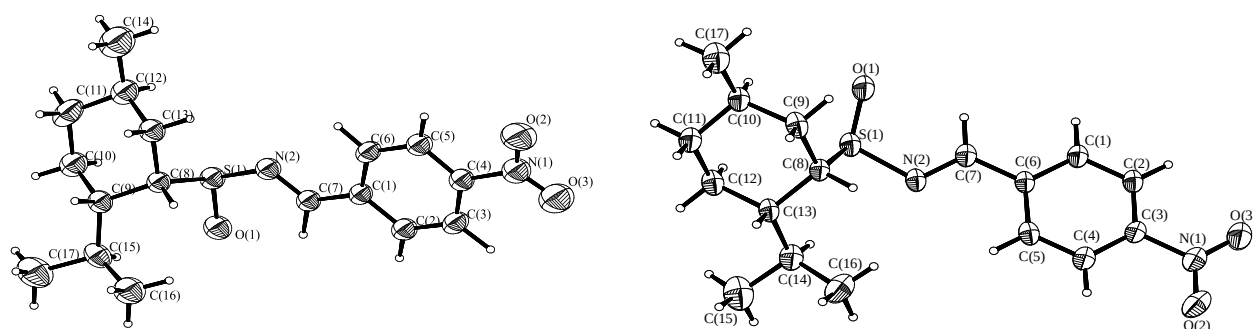


Рис. 1. Общий вид молекул (*S*)-**17** (а) и (*R*)-**17** (б), по данным РСА.

Наличие S=O-группы в структуре сульфениминов **11–18** доказано методом ИК-спектроскопии по наличию сильных полос поглощения, характерных для валентных колебаний S=O-группы в области 1070–1091 см⁻¹.

Восстановление сульфениминов в зависимости от условий может протекать по C=N, S–N или S=O-группе. При пониженных температурах протекает восстановление только C=N-связи. Для восстановления сульфениминов с неоментановой структурой использовали LiAlH₄. Показано, что восстановление, как правило, протекает с высокими выходами исключительно по C=N-связи.

Сульфенимины **11–18** восстанавливали после их разделения на индивидуальные диастереомеры. Полное восстановление неоментилсульфениминов протекает за 5–10 мин и не затрагивает терпеновый фрагмент. Выходы восстановленных сульфениминов лежат в пределах 75–95%.

Структуры *N*-замещенных сульфенимидов **19–26** доказаны методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа. В спектрах ЯМР ¹³C *N*-замещенных сульфенимидов исчезают сигналы атома углерода C^{1'}, и появляются сигналы атома углерода CH₂-группы в более сильном

поле в области 40–50 м.д. В спектрах ЯМР ^1H появляются мультиплеты CH_2 -протонов в виде дублета дублетов в интервале 3,8–4,6 м.д. у *N*-замещенных сульфинамидов, производных салицилового альдегида, и в виде мультиплета в области с центром 4,2 м.д. у *N*-сульфинамидов, производных бензойного альдегида. Появляются сигналы NH -протонов в интервале от 3 до 5 м.д. Наличие интенсивных полос поглощения валентных колебаний NH -группы в ИК-спектрах в интервале частот 3100–3300 cm^{-1} доказывает наличие NH -протона в соединениях **19–26**. Сохранение $\text{S}=\text{O}$ -группы подтверждено сохранением полос поглощения в ИК-спектрах в области 1030–1090 cm^{-1} .

Для выяснения возможности синтеза хиральных аминов на основе сульфинильных производных монотерпеновых тиолов исполь-

зовали синтезированный нами (1*S*, 2*S*, 5*R*, *E*)-*N*-(2-гидрокси-5-бромбензилиден)-2-изопропил-5-метилциклогексансульфинамид **16**.

Хиральные *N*-сульфиниламины получали на основе диастереомерно чистых соединений (*R*)- и (*S*)-**16** путем нуклеофильного присоединения по двойной $\text{C}=\text{N}$ -связи реагентов Гриньяра: MeMgI , EtMgBr , PhMgBr (схема 3).

Синтезы проводили при комнатной температуре, с использованием в качестве растворителя CH_2Cl_2 . Выбор растворителя обусловлен отсутствием координирующей способности с сульфинимидами, приводящей к повышению выходов *N*-сульфиниламинов и повышению диастереоселективности.

Результаты присоединения реагентов Гриньяра приведены в табл. 1.

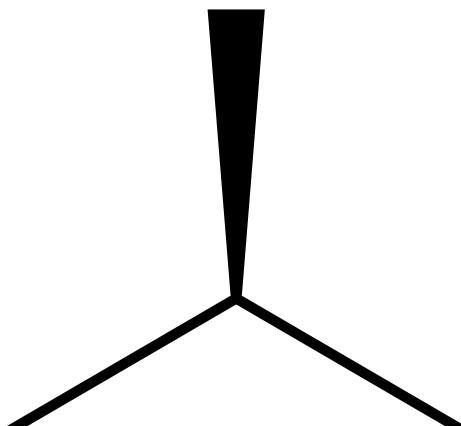


Схема 3.

Таблица 1

Присоединение реагентов Гриньяра к неоментилсульфинимину **16**

Субстрат	Нуклеофил	Выход продуктов, %	<i>de</i> , %	Преобладающий диастереомер
(<i>S</i>)- 16	PhMgBr	90	53	Не определен
(<i>R</i>)- 16	EtMgBr	76	48	(<i>R_S S</i>)
(<i>S</i>)- 16	EtMgBr	92	36	(<i>S_S S</i>)
(<i>R</i>)- 16	MeMgI	72	7	(<i>R_S S</i>)
(<i>S</i>)- 16	MeMgI	84	5	(<i>S_S S</i>)
8	EtMgBr	74	0	–

Установлено, что диастереоселективность присоединения зависит от типа реагента Гриньяра. Чем больше заместитель R' (схема 3), тем выше диастереоселективность. Наибольшей диастереоселективности присоединения удалось добиться при использовании PhMgBr, однако при наличии двух одинаковых по размеру заместителей у хирального центра C^{1'} затрудняется их разделение методом колоночной хроматографии [7]. Нами отмечено, что чем больше разница в объеме заместителей при C^{1'}, тем сильнее диастереомеры различаются по хроматографической подвижности.

Присоединение MeMgI протекает неселективно с образованием *N*-сульфиниминов с низкой величиной *de*. Диастереоселективность присоединения выше при использовании (*R*)-сульфиниминов. Вероятно, это связано со стерическими эффектами и лучшей координацией реагентов Гриньяра на S=O-группе. Для доказательства наличия хиральной индукции S=O-группы и терпенового фрагмента, их влияния на диастереоселективность проведено присоединение EtMgBr к сульфенимину **8**. Отсутствие S=O-группы в структуре субстрата **8** понижает скорость реакции и протекает неселективно, что также говорит об отсутствии влияния хиральной индукции терпенового фрагмента из-за его удаленности от C=N-связи (схема 4).

Структуры всех полученных соединений установлены методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, PCA, состав – данными элементного анализа.

По данным ИК-спектроскопии, доказано присутствие S=O- и NH-групп в *N*-сульфиниминах по наличию полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям S=O-групп в области 1000–1033 м.д. и NH-групп в области 3145–3292 м.д.

В ¹³C ЯМР-спектрах соединений **28–29** исчезают сигналы атома углерода группы –N=CH–, и появляется новый сигнал CH-группы в более сильном поле в области 55–65 м.д. У (*R*_S)-, (*S*_S)-**28** появляется дополнительный сигнал атома углерода Me-группы при 10–22 м.д., а у (*R*_S)-, (*S*_S)-**29** еще и дополнительный сигнал атома углерода CH₂-группы при ~30 м.д. В ¹H ЯМР-

спектрах соединений **28** и **29** имеется мультиплет в области 4–5 м.д., принадлежащий C^{1'}H-протону, и сигналы NH-протона при 3,0–5,5 м.д. Сигналы протонов CH₂-группы соединений (*R*_S)-, (*S*_S)-**29** лежат в интервале 1,5–2,0 м.д. в виде мультиплетов, перекрывающихся с сигналами протонов неоментанового фрагмента.

Однозначно определить абсолютную конфигурацию всех хиральных центров с помощью PCA удалось только для соединений (*R*_S*S*)-**28** и (*S*_S*R*)-**78**. Общий вид молекул и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведена на рис. 2.

Энантиомерно чистые амины **31** и **32** получены в результате кислотного гидролиза (*R*_S*S*)-**28**, **29** и (*R*_S*R*)-**28**, **29** (схема 5). Структура аминов доказана методами ЯМР-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа. Полученные амины имеют противоположные углы оптического вращения +0,6 (с 0,10, MeOH) для (*R*)-**31**, –0,5 (с 0,08, MeOH) для (*S*)-**31**, +100,4 (с 0,10, ацетон) для (*R*)-**32** и –100,0 (с 0,10, ацетон) для (*S*)-**32**. При гидролизе также образуется диастереомерная смесь сульфидных эфиров **33**.

Таким образом, впервые на основе неоментилсульфиниминов синтезированы α-разветвленные хиральные амины, являющиеся субстратами для получения первичных энантиомерно чистых хиральных аминов. Впервые произведено присоединение реагентов Гриньяра к сульфениминам неоментановой структуры. Показано, что неоментилсульфинимины могут быть использованы для направленного синтеза аминов и других азотсодержащих соединений. Наличие хиральной индукции терпенового фрагмента не оказывает влияния на диастереоселективность присоединения реагентов Гриньяра к сульфениминам из-за его удаленности от реакционного центра, а присоединение реагентов Гриньяра к сульфениминам протекает под стереоконтролем только сульфидной группы. Наличие хиральной индукции со стороны терпенового фрагмента позволило провести количественное разделение всех диастереомеров, описанных в данной работе.

Схема 4.

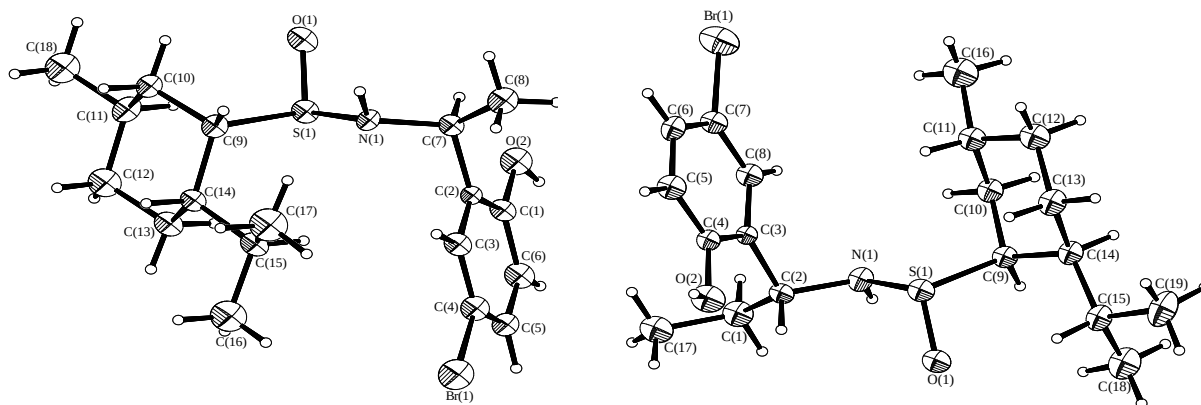
Рис. 2. Общий вид молекулы ($R_S S$)-28 (а) и ($S_S R$)-29 (б), по данным PCA.

Схема 5.

Литература:

1. Bar-On P., Millard C.B., Harel M., Dvir H., Enz A., Sussman J.L., Silman I., Biochemistry. 2002. 41. 3555.
2. Trost B.M., Bunt R.C., Lemoine R.C., Calkins T.L., J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 5968.
3. Bao Y., Zhao T., Wang X., Qiu Y., Su M., Jia W., J. Proteome Res. 2009. 8. 1623.
4. Raiford L.C., Hazlet S.E., J. Am. Chem. Soc. 1935. 57. 2172.
5. Измestьев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Слепухин П.А., Кучин А.В. // Журнал органической химии. 2012. 48 (2). 197.
6. Craine L., Raban M., Chem. Rev. 1989. 89. 599.
7. Cogan D.A., Liu G., Ellman J., Tetrahedron. 1999. 55. 8883.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УРО РАН
ПО ИТОГАМ 2012 ГОДА**

**ПОЛУЧЕНИЕ Ti_3SiC_2 СИЛИЦИРОВАНИЕМ ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА
ГАЗООБРАЗНЫМ МОНООКСИДОМ КРЕМНИЯ**

Истомина Е.И.

Лаборатория ультрадисперсных систем

Материалы на основе Ti_3SiC_2 привлекают всеобщее внимание благодаря наноламинатному строению зёрен. Слоистая кристаллическая структура Ti_3SiC_2 допускает локальные деформации зёрен в виде их расслаивания и сминания, которые не приводят к макроскопическому разрушению материала. Это обеспечивает материалам на основе Ti_3SiC_2 высокую прочность, хорошую трещиностойкость, легкообрабатываемость и нечувствительность к термудару. Поэтому можно надеяться, что такие материалы уже в скором времени смогут найти применение в различных областях техники.

Ранее, в работах [1] установлено, что Ti_3SiC_2 может образовываться в достаточно больших количествах (50–70 масс.%) при совместном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния активированным углем. Было выдвинуто предположение, что формирование Ti_3SiC_2 является результатом химического взаимодействия между промежуточными продуктами карботермического процесса, а именно, между карбидом титана TiC и газообразным SiO . Это взаимодействие подробно изучено нами в работах [2,3], где показано, что силицирование карбидов титана может приводить к образованию только бескислородных фаз Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2 и TiSi_2 . При этом состав продуктов существенно зависит от стехиометрии исходного карбида. С другой стороны, известно, что при карботермическом восстановлении TiO_2 могут образовываться оксикарбиды титана TiC_xO_y , изоструктурные TiC . Следует ожидать, что оксикарбиды также могут активно взаимодействовать с SiO , образуя кремнийсодержащие фазы. Ранее этот процесс никем не исследовался, поэтому целью данной работы являлось изучение силицирования парами SiO оксикарбидов титана различного состава.

Оксикарбиды титана различной стехиометрии для дальнейшего силицирования получали

вакуумной термической обработкой порошковых смесей диоксида титана TiO_2 (ОСЧ) и активированного угля марки БАУ-А (содержание углерода в минеральной части не менее 99%). По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА), все синтезированные оксикарбиды титана, за исключением ОКТО, были однофазны. В образце ОКТО, помимо фазы TiC_xO_y , присутствует 35 об.% Ti_2O_3 .

Для создания газовой атмосферы SiO использовалась компактированная реакционная смесь $\text{Si} + \text{SiO}_2$. Реакционная пара $\text{Si} - \text{SiO}_2$, согласно многочисленным экспериментальным данным [4], является эффективным источником паров SiO с практически полным отсутствием других компонентов в газовой фазе. Температурная зависимость парциального давления SiO над системой $\text{Si} - \text{SiO}_2$ описывается уравнением:

$$\lg P_{\text{SiO}} = 13,613 - 17850/T, [\text{Па}] ; \\ (1270 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}) [4].$$

Согласно этим данным, при 1350°C парциальное давление SiO над системой $\text{Si} - \text{SiO}_2$ составляет примерно 400 Па.

Эксперименты по силицированию оксикарбидов титана проводили в условиях динамического вакуума при остаточном давлении в вакуумной камере $10^{-3} \div 10^{-2}$ Па. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Режим термообработки включал в себя: нагрев со скоростью $500^\circ\text{C}/\text{час}$; изотермическую выдержку при 1350°C в течение 60 мин; охлаждение со скоростью $1000^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры 700°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью. Масса загрузки оксикарида титана составляла 0,48 – 0,50 г. Во всех экспериментах контролировалось изменение массы образцов после термической обработки (табл. 2).

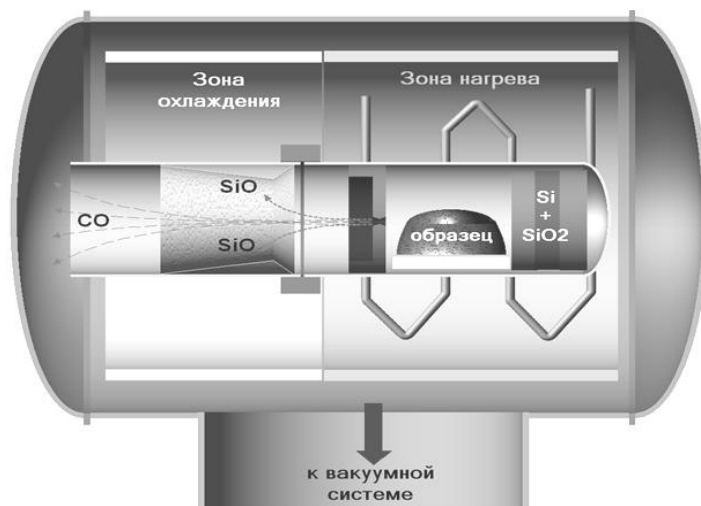


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Фазовый состав образцов исследовали методом РФА на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по дифракционным данным с помощью программы Powder Cell 2.4 [5]. Для определения параметра кристаллической решётки оксикарбидов титана съёмку образцов проводили в присутствии внутреннего стандарта, в качестве которого использовался кремний. Параметр решетки TiC $_x$ O $_y$ рассчитывали по рефлексу (422) с коррекцией его положения относительно рефлекса (620) для кремния. Углерод в образцах количественно определяли на CHNS-анализаторе Vario Microcube (Elementar). Термогравиметрический анализ образцов (ТГА) проводили на приборе NETZSCH STA 409 PS/PG. Содержание углерода и кислорода в оксикаридах титана рассчитывали по данным весового анализа и CHNS-анализа. Элементное содержание кремния и титана в продуктах силицирования определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре Horiba MESA 500. Количественно степень силицирования (z) оценивалась как атомное отношение кремния к титану $z = \text{Si/Ti}$, [ат.%/ат.%]. Образцы оксикаридов титана до и после силицирования исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU в режиме упругоотражённых электронов (BSE) и электронном микроскопе JEOL JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром (EDX). Характеристики полученных образцов оксикаридов титана

представлены в табл. 1., характеристики продуктов силицирования – в табл. 2.

В результате высокотемпературной обработки парами SiO при 1350°C происходит силицирование оксикаридов титана. Присутствие кремния в продуктах подтверждается данными рентгенофлуоресцентного анализа. Степень силицирования возрастает с увеличением содержания углерода в исходных образцах (табл. 2). Также в результате силицирования наблюдается заметная прибавка массы образцов, значения которой хорошо коррелируют со степенью силицирования.

По данным РФА, в продуктах силицирования оксикаридов титана обнаружены только бескислородные кристаллические фазы Ti $_5$ Si $_3$, Ti $_3$ SiC $_2$, TiSi $_2$ (табл. 2). Для образцов с низким содержанием углерода ($x < 0,70$) единственной кремнийсодержащей фазой является Ti $_5$ Si $_3$. С увеличением количества углерода в исходных образцах доля этой фазы в продуктах силицирования возрастает. Так, для образца ОКТ0 содержание Ti $_5$ Si $_3$ составляет около 12 об.%, для образца ОКТ5 – 15 об.% Ti $_5$ Si $_3$, а для ОКТ8 уже 61 об.% (табл. 2). Для образца ОКТ9, характеризующегося более высоким содержанием углерода ($x = 0,79$), фаза Ti $_5$ Si $_3$ по-прежнему остаётся основным продуктом силицирования. Её содержание в образце составляет 62 об.%. Однако наряду с Ti $_5$ Si $_3$ в образце присутствует Ti $_3$ SiC $_2$ в количестве 11 об.%, наличие которого подтверждается рентгеновскими пиками при $2\theta = 39,53^\circ$ и $34,04^\circ$ (рис. 2). Для образца ОКТ10 с еще более высоким содержанием уг-

лерода ($x = 0,85$) наряду с фазами Ti_5Si_3 и Ti_3SiC_2 в продуктах появляется силицид титана $TiSi_2$ (~13 об.%) (рис. 3). Следует отметить, что количество фазы Ti_5Si_3 для этого образца зна-

чительно меньше, чем для силицированных образцов ОКТ8 и ОКТ9 (табл. 2).

Таблица 1

Составы шихты и характеристики полученных оксикарбидов титана

Образец	Состав шихты до обжига	Кол-во углерода (элемент. анализ), %	Прибавка массы при окислении (ТГА), %	Брутто – формула, (ТГА и элемент. анализ)	Фазовый состав (РФА), об.%		Параметр ячейки TiC_xO_y , нм
					TiC_xO_y	Ti_2O_3	
ОКТ0	$TiO_2 + C$	1,6	20,10	$TiC_{0,09}O_{1,07}$	65	35	0,421
ОКТ5	$TiO_2 + 2C$	8,5	30,72	$TiC_{0,43}O_{0,50}$	100	–	0,429
ОКТ8	$TiO_2 + 2,6C$	13,7	33,98	$TiC_{0,68}O_{0,22}$	100	–	0,432
ОКТ9	$TiO_2 + 2,8C$	15,6	34,34	$TiC_{0,77}O_{0,14}$	100	–	0,432
ОКТ10	$TiO_2 + 3C$	17,2	34,66	$TiC_{0,85}O_{0,08}$	100	–	0,433

Таблица 2

Данные весового, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов для силицированных образцов оксикарбидов титана

Исходный карбид титана	Прибавка массы, %		Степень силицирования, $z = Si/Ti$, [ат.%/ат.%]	Фазовый состав (по данным РФА), об.%				
	экспериментальная	теоретическая по реакции (1)		TiC_xO_y	Ti_5Si_3	Ti_3SiC_2	$TiSi_2$	Ti_2O_3
ОКТ0	8,8	5,8	0,24	43	13	–	–	44
ОКТ5	9,2	6,8	0,26	85	15	–	–	–
ОКТ8	10,7	9,4	0,35	39	61	–	–	–
ОКТ9	13,3	13,5	0,50	27	62	11	–	–
ОКТ10	13,3	14,8	0,55	25	42	22	13	–

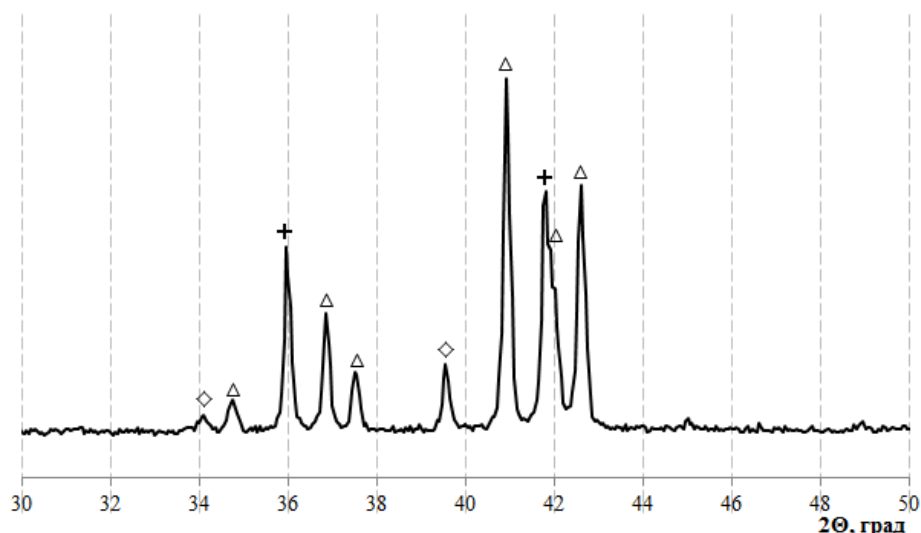


Рис. 2. Рентгенограмма силицированного образца ОКТ9.

+ – TiC_xO_y ; Δ – Ti_5Si_3 ; $\diamond$ – Ti_3SiC_2 .

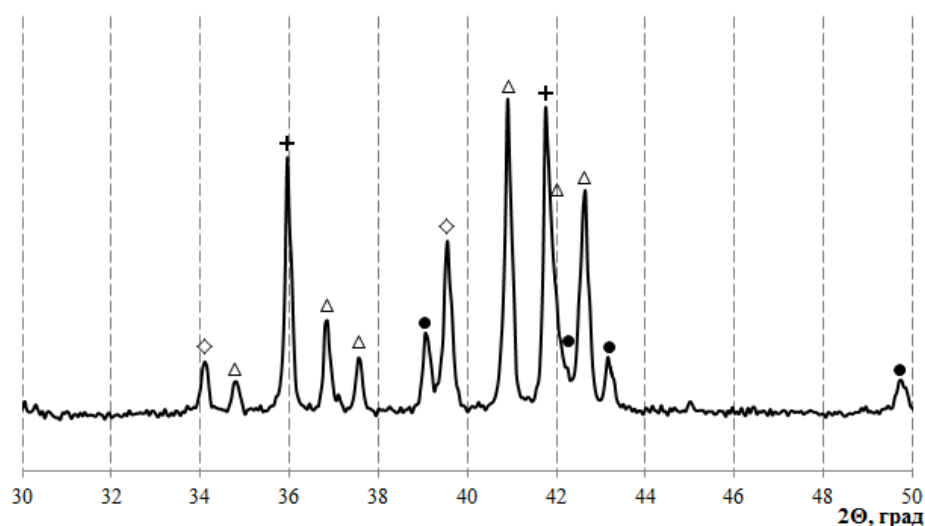


Рис. 3. Рентгенограмма силицированного образца ОКТ10.

+ – TiC_xO_y ; Δ – Ti_5Si_3 ; $\diamond$ – Ti_3SiC_2 ; $\bullet$ – TiSi_2 .

При исследовании образцов методом СЭМ в режиме BSE, который дает информацию о локальном составе по композиционному контрасту, фаза Ti_5Si_3 обнаруживается в виде светлых кристаллов микронного размера, образовавшихся на поверхности исходных фаз, имеющих в режиме BSE более темный оттенок (рис. 4 а). EDX-анализ этих кристаллов показал соответствие фазе Ti_5Si_3 . Количество кристаллов Ti_5Si_3 на поверхности возрастает с увеличением содержания углерода в исходных образцах, и в

случае силицированного образца TiC_xO_y ($x = 0,75$) кристаллы Ti_5Si_3 образуют плотный слой, который покрывает всю поверхность. Слой Ti_5Si_3 присутствует также в силицированном TiC_xO_y ($x = 0,86$), однако в этом образце он занимает лишь часть поверхности (рис. 4 б). Остальная часть поверхности образца покрыта фазой с более крупными зернами (~ 10 мкм), содержание кремния в которых, по данным EDX-анализа, составляет 43 – 45 масс. %, а титана 45–47 масс.%, что соответствует TiSi_2 .

Фаза Ti_3SiC_2 , выявленная методом РФА в значительных количествах для силицированных образцов TiC_xO_y (при $x \geq 0,75$) не обнаруживается методом СЭМ. Это связано с тем, что поверхность образцов находится в контакте с газообразным силицирующим агентом SiO , и на ней концентрируются фазы с наибольшим содержанием кремния, т.е. Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Присутствие Ti_3SiC_2 в образцах следовало ожидать под слоем этих продуктов. В самом деле, по-

сле дробления в агатовой ступке силицированных TiC_xO_y ($x \geq 0,75$) фаза Ti_3SiC_2 становится хорошо видна на поверхности скола этих образцов в виде слоистых кристаллов (рис. 4 в). Несмотря на то, что для этих образцов не был проведён EDX-анализ, слоистые кристаллы на микрофотографиях можно уверенно идентифицировать как Ti_3SiC_2 , поскольку наноламинатное строение является характерным отличительным признаком зёрен Ti_3SiC_2 .

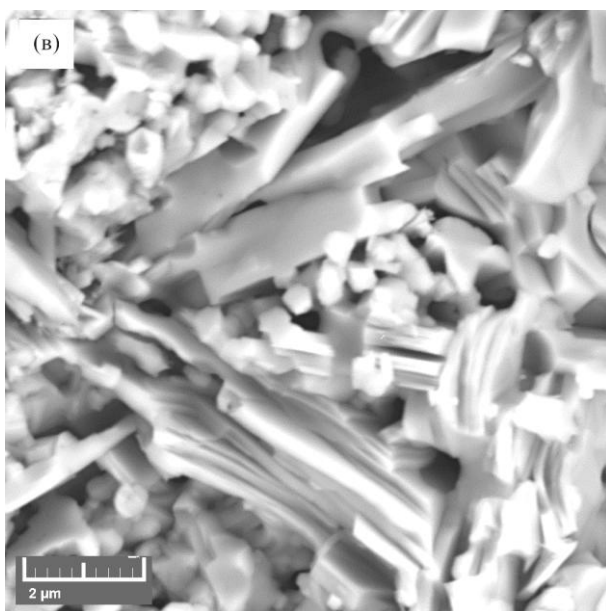
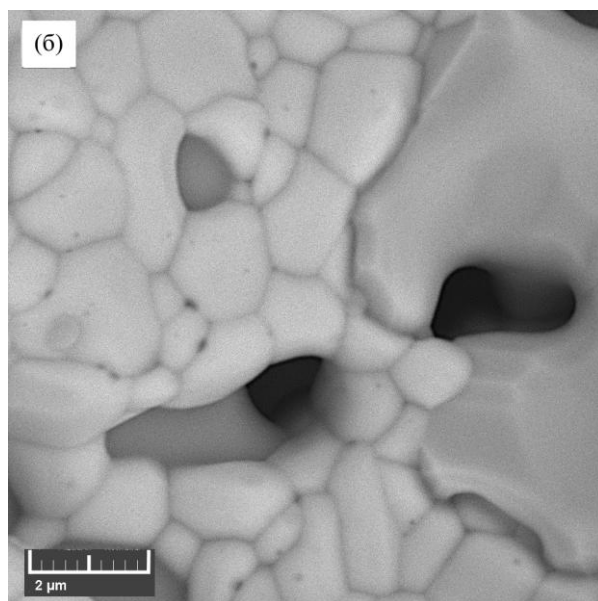
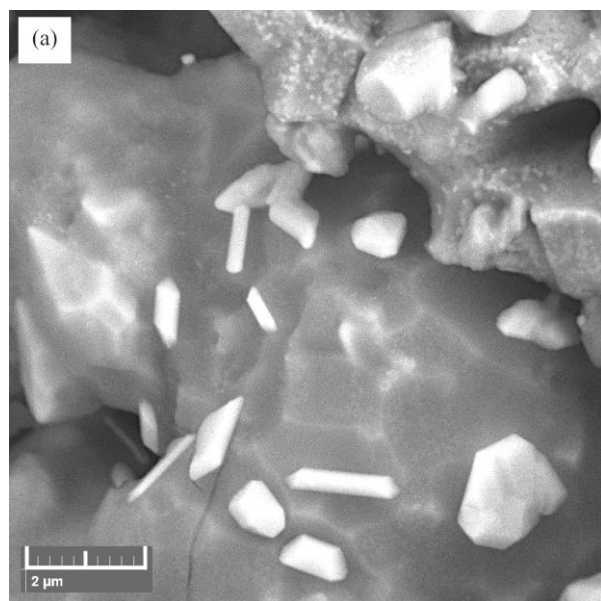


Рис. 4. Микрофотографии зерен силицированных образцов:
а – ОКТ0; б – ОКТ10; в – ОКТ10 после дробления в агатовой ступке.

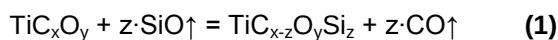
Процесс силицирования оксикарбидов титана сопровождается образованием газообразных продуктов, что приводит к росту давления

в вакуумной камере. Это подтверждают барограммы, полученные в ходе термической обработки образцов (рис. 5). Кривая (а) соответ-

вует холостому эксперименту без загрузки оксикарида титана, в котором термообработке подвергалась только реакционная смесь $\text{SiO}_2 + \text{Si}$. Кривая (б) получена в ходе эксперимента по силицированию образца ОКТ5 (содержание углерода $x = 0,43$), а кривая (в) – в ходе эксперимента по силицированию ОКТ10 (содержание углерода $x = 0,85$). Давления, измеренные в ходе экспериментов по силицированию, существенно превышают давление в холостом эксперименте. С увеличением содержания углерода в силицируемых образцах превышение давления относительно холостого эксперимента возрастает. Так, для образца ОКТ5 максимальная разница давлений составляет 3,5 мПа, а для ОКТ10 – 6,5 мПа. Таким образом, обнаруживается чёткая корреляция между количеством углерода в твёрдофазном реагенте и количеством газообразного продукта, образовавшегося в результате взаимодействия между оксикаридом титана и SiO . С учётом того, что изучаемое взаимодействие протекает в условиях высокого вакуума, газообразным продуктом реакции силицирования, по-видимому, является CO .

Очевидно, что силицирование оксикаридов титана происходит преимущественно по об-

менному механизму с заменой углерода в твёрдой фазе на кремний. В общем виде силицирование может быть описано суммарной реакцией:



Рассчитанные в соответствии с этим уравнением значения прибавки массы удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, особенно для образцов с высоким содержанием углерода (табл. 2).

Брутто-формула $\text{TiC}_{x-z}\text{O}_y\text{Si}_z$ в уравнении реакции (1) представляет собой смесь фаз Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2 , TiSi_2 и $\text{TiC}_{x1}\text{O}_{y1}$. Следует отметить, что состав оксикаридной фазы после силицирования отличается от состава исходного оксикарида более высоким содержанием кислорода в анионной подрешётке. Это проявляется в некотором уменьшении параметра элементарной ячейки. На рис. 6 представлены рентгенограммы образца ОКТ5 до и после силицирования, где хорошо видно смещение пика (422) на 0,50 град в сторону больших углов, что соответствует уменьшению параметра решетки TiC_xO_y с 0,429 нм в исходном образце до 0,428 нм в образце после силицирования.

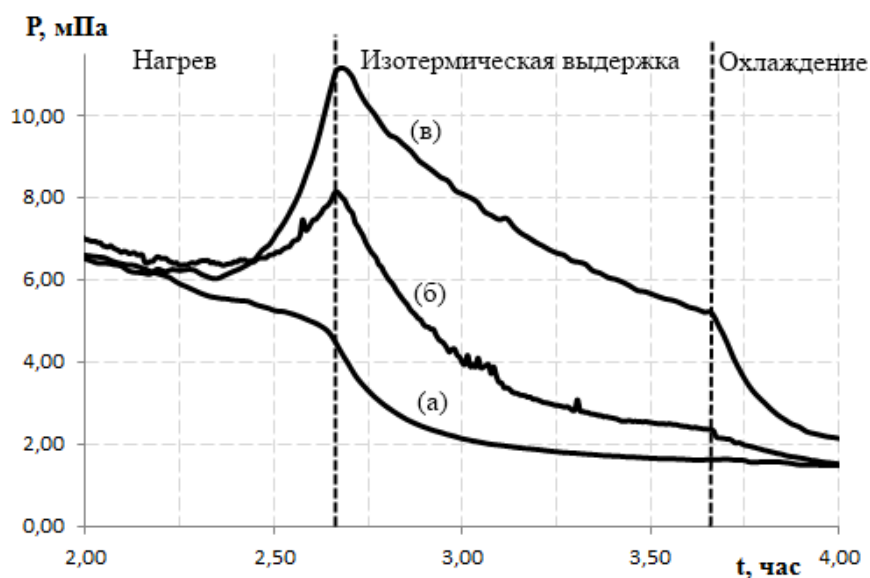


Рис. 5. Барограммы процесса силицирования оксикаридов титана парами SiO :
а – холостого эксперимента без загрузки оксикарида титана;
б – эксперимента с образцом ОКТ5; в – эксперимента с образцом ОКТ10.

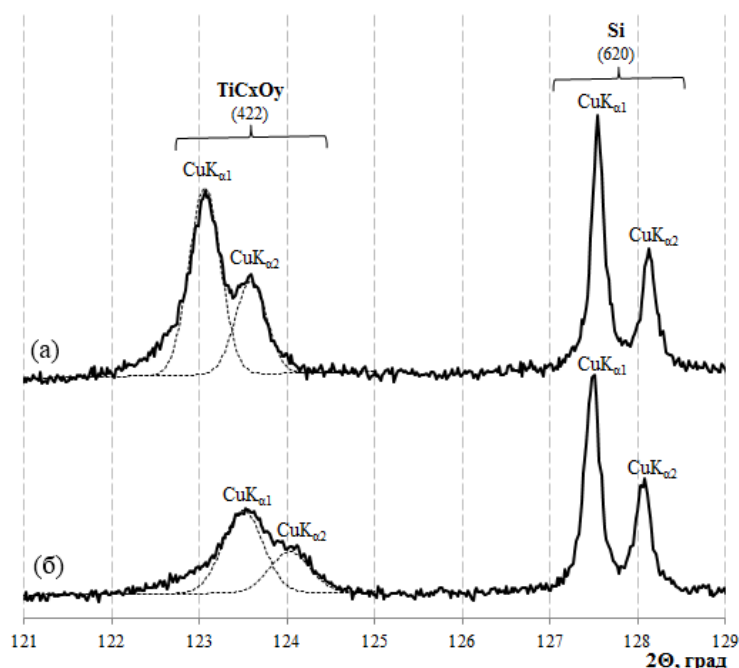


Рис. 6. Рентгенограммы образца ОКТ5, снятые в области больших углов с применением кремния в качестве внутреннего стандарта: (а) – до силицирования; (б) – после силицирования.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что силицирование оксикарбидов титана парами SiO протекает преимущественно по обменному механизму и сопровождается образованием CO . В твёрдой фазе в результате силицирования образуются бескислородные кремнийсодержащие соединения Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2 , TiSi_2 , количественное соотношение между которыми существенно зависит от содержания углерода в исходных образцах. В случае оксикарбидов титана с низким содержанием углерода ($x < 0,70$) единственным продуктом силицирования является фаза Ti_5Si_3 . В случае оксикарбидов титана с высоким содержанием углерода ($x > 0,70$), помимо Ti_5Si_3 , в продуктах присутствуют также Ti_3SiC_2 и TiSi_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00529-а).

Литература:

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 691–693.
2. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. Вып. 4(8). С. 24–28.
3. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование карбидов титана парами SiO // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1134–1139.
4. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
5. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 30.

СИНТЕЗ МЕТИЛЕНБИСФЕНОЛОВ С ОБЪЕМНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

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

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Известно, что 2,2'- и 4,4'-метиленисфенолы являются антиоксидантами, стабилизаторами и противостарителями различных полимерных материалов [1, 2]. Ранее показано, что терпенофенолы и их производные проявляют антиоксидантные свойства вследствие значительного объема терпеновых фрагментов [3]. Таким образом, синтез метиленисфенолов с терпеновыми заместителями видится актуальным для дальнейшего изучения их антиоксидантных свойств.

Метиленисфенолы обычно получают с использованием в качестве катализаторов оснований или минеральных кислот [2, 4, 5].

Продолжая исследования по применению гетерогенного катализа для получения новых производных терпенофенолов, в настоящей работе мы использовали гетерогенный катализ с участием глины монтмориллонит KSF в реакции конденсации *трет*-бутилфенолов и изоборнилфенолов с параформом. Применение глины обусловлено тем, что гетерогенный катализ привлекает внимание с точки зрения экологичности процесса, упрощения обработки реакционной смеси по окончании синтеза, что также позволяет снижать ресурсы и время на проведение синтезов. Кроме того, в некоторых случаях имеется возможность повторного использования катализатора.

При проведении конденсации 2,4-ди-*трет*-бутилфенола **1a** с параформом в толуоле об-

разуются не только целевой метиленисфенол **2a**, но и циклический ацеталь **3**, и продукт конденсации фенола **1a**, параформа и толуола – соединение **4** (схема).

При замене толуола на *n*-октан конденсация идет с образованием метиленисфенола **2a** с выходом до 85% (опыт 1). Эти же условия оказались пригодными как для получения 2,2'-метиленисфенолов **2б, в** (опыты 2–3), так и для 4,4'-метиленисфенолов **2 г–е** (опыты 4–6).

С целью увеличения выхода соединения **2е**, содержащего в своей молекуле четыре изоборнильных заместителя, проведен дополнительный синтез – конденсация фенола **1е** с параформом в кипящей муравьиной кислоте (опыт 7). Тем самым удалось снизить время проведения реакции и увеличить выход метиленисфенола **2е**.

Строение полученных соединений **2 а–е** подтверждено данными ИК-, ЯМР ^1H -, ^{13}C -спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C наблюдается набор сигналов, характерных для алкилфенольных фрагментов и метиленовой группы. Интегральная интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^1H подтверждает образование метиленисфенолов.

Строение соединения **2е** также подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рисунок). Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 873146).



Схема.

Таблица

Синтез 2,2'- и 4,4'-метиленисфенолов

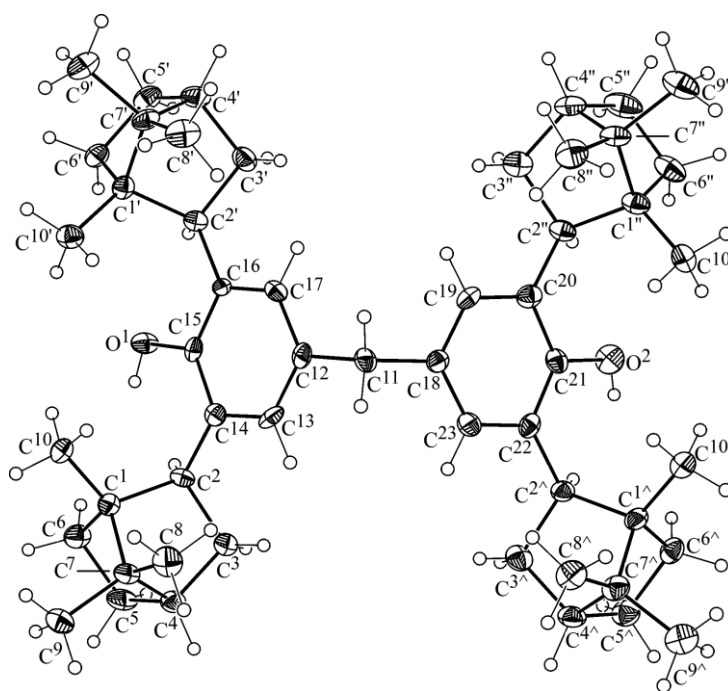
Опыт	Реакция	Заместители	Время, ч	Выход, % ^а
Условия: HCHO, KSF, <i>n</i> -октан, кипячение (а)				
1	1а→2а	$R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$, $R^3 = \text{H}$	2	85 (77) ^б
2	1б→2б	$R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$	2	79
3	1в→2в^б	$R^1 = \text{изоборнил}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$	2	87
4	1г→2г	$R^1 = R^3 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$	4	50
5	1д→2д^б	$R^1 = \text{изоборнил}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Me}$	3	61
6	1е→2е^б	$R^1 = R^3 = \text{изоборнил}$, $R^2 = \text{H}$	6	31
Условия: HCHO, HCOOH кипячение (б)				
7	1е→2е^б	$R^1 = R^3 = \text{изоборнил}$, $R^2 = \text{H}$	2,5	64

Примечание:

а) приведен препаративный выход после колоночной хроматографии на SiO₂ без учета конверсии;

б) продукт реакции представлен смесью диастереомеров (*мезо*-форма и *рацемат*, ~1:1);

в) исходный фенол **1е** и продукт реакции **2е** представлены *мезо*-диастереомерами.

Рис. Молекулярная структура соединения **2е**, по данным РСА.

Поскольку в опытах 3, 5 использовались рацемические изоборнилфенолы **1в** и **1д**, то продукты **2в**, **2д** представлены смесями диастереомеров (*мезо*-форма и *рацемат*), о чем свидетельствуют различные значения хими-

ческих сдвигов сигналов протонов метиленовой группы для разных диастереомеров в спектрах ЯМР ¹H этих соединений.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы новые симметричные и несим-

метричные 2,2'- и 4,4'-метиленисфенолы, содержащие изоборнильные фрагменты. Показано, что удобным способом синтеза 2,2'- и 4,4'-метиленисфенолов является гетерогенный катализ с участием глины монтмориллонит KSF [6].

Литература:

1. Flick E.W. *Plastics additives: an industrial guide*. 3rd ed. Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing, 2001. Vol. 1. 293 p.
2. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*. М.: Химия, 1981. 368 с.
3. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В., Борисенков М.Ф., Кучин А.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 12. С. 2220.
4. Coffield T.H., Filbey A.H., Ecke G.G., Kolka A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. P. 5019.
5. Kharasch M.S., Joshi B.S. // *J. Org. Chem.* 1957. Vol. 22. P. 1435.
6. Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Borisenkov M.F., Kutchin A.V. // *Synth. Commun.* 2012. Vol. 42. P. 3670.

ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ 6-ХЛОР-6-ДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИФЕНОЛЬНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Торлопов М.А.

Лаборатория химии растительных полимеров

Введение

Фенолсодержащие полисахариды, такие как ксиланы, арабиноксиланы, пектины, широко распространены в растительном мире. Полисахаридная часть этих полимеров имеет, как правило, нерегулярное строение, а фенольная часть представляет собой структурные единицы лигнина, конденсированные фенолы, а также оксикоричные и оксibenзойные кислоты [1, 2]. Интерес к природным и синтетическим фенолсодержащим полисахаридам продиктован их ролью в растительной клетке, присутствием в продуктах питания, их способностью нейтрализовать патогенные свободно-радикальные процессы, что имеет значение в сфере биомедицины [3, 4]. Кроме того, с фундаментальной и практической точек зрения, привлекательна возможность получения на основе таких макромолекул гибридных биоразлагаемых полисахарид-фенольных полимеров методами окислительной конденсации фенольных фрагментов или применение этого метода для управления физико-химическими свойствами материалов на основе фенолсодержащих полисахаридов [5, 6].

Для синтеза эфиров полисахаридов и фенольных кислот были использованы методы этерификации полисахаридов хлорангидрида-

ми соответствующих кислот, этерификации с помощью карбодиимидного метода. Были получены эфиры ксилана, крахмала, декстрана, целлюлозы с оксикоричными кислотами, конъюгаты хитозана и галловой кислоты [7–9].

В данной работе синтез фенолсодержащих полисахаридов на основе целлюлозы **1** осуществлён по реакции межмолекулярного нуклеофильного замещения с участием хлордезоксипроизводных целлюлозы и солей фенольных кислот.

Результаты и их обсуждение

Промежуточным соединением для синтеза фенолсодержащих полисахаридов послужила 6-хлор-6-дезоксигцеллюлоза **2**. Соединение **2** получали по оригинальному методу действием SO_2Cl_2 на целлюлозу в среде ДМФА и в присутствии пиридина. Этот метод синтеза 6-хлор-6-дезоксигцеллюлозы отличается высокой эффективностью, сравнительно мягкими условиями проведения реакции и не требует предварительного растворения целлюлозы. Возможность селективного введения атома хлора связана с механизмом реакции, включающего стадию образования активного комплекса между ДМФА и SO_2Cl_2 по типу реактива Вильсмера. Образующийся комплекс избирательно

замещает первичные гидроксильные группы на атом хлора [10]. В ^{13}C ЯМР-спектрах хлордезоксиглюкозы со степенью замещения по атому хлора (C3_{Cl}) 0,95 присутствует сигнал в области 45,4 м.д., относящийся к группе CH_2Cl . Сигнал для атома углерода C1 в области 102,17 м.д., согласно работе [11], указывает на преобладание в полимере остатков 6-хлор-6-дезоксиглюкозы. В области 76–68 м.д. располагается группа сигналов, относящаяся к незамещённым C2-C5 атомам ангидроглюкозного звена. Сигнал в области 61,4 м.д., который соотносится с C6-атомом незамещённых ангидроглюкозных звеньев, в спектре образца отсутствует.

Взаимодействие 6-хлор-6-дезоксиглюкозы и солевых форм фенольных кислот приводит к получению смешанного полисахарида, содержащего звенья глюкозы, этерифицированные соответствующей фенольной кислотой по углеродному атому C6 элементарного звена. Образование эфиров фенольных кислот и полисахарида подтверждено данными ИК- и

ЯМР-спектроскопии. Полоса поглощения в области 1705 см^{-1} , присутствующая в ИК-спектрах полученных полисахарид-фенольных соединений, свидетельствует об образовании сложноэфирной связи. В ЯМР ^{13}C -спектрах фенолсодержащих полисахаридов **3** и **4** выделены сигналы, характерные для сложных эфиров фенольных кислот. В области 165 м.д. присутствуют сигналы углеродного атома при карбонильной группе, в области 152–145 м.д. сигналы углеродных атомов при метоксильной и гидроксильной группах ароматического кольца. Для эфира феруловой кислоты сигналы атомов углерода C8' и C7' находятся в области 146 и 115 м.д. соответственно. В области 56 м.д. присутствуют сигналы атома углерода метоксильной группы ванилиновой и феруловой кислот. Основные сигналы углеродных атомов полисахаридной части расположены в интервале 100–60 м.д. Схема синтеза исходного галогендезоксиполисахарида **2** и фенолсодержащих полисахаридов **3**, **4** представлена на схеме.

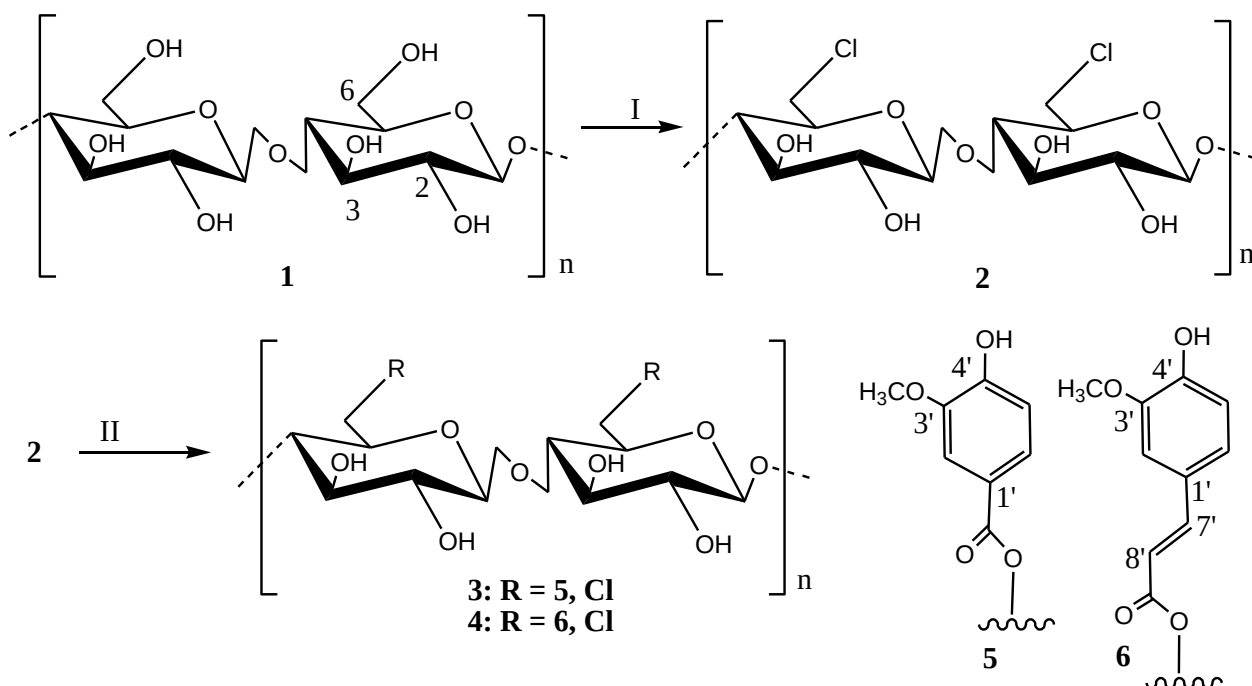


Схема синтеза 6-хлор-6-дезоксиглюкозы **2** и фенолсодержащих полисахаридов на её основе.

Условия и реагенты: I – SO_2Cl_2 , Py в ДМФА, 6 ч, 25°C ;

II (вариант А) – тетрабутиламмониевая соль фенольной кислоты, ДМСО, 48 ч, 80°C ;

(вариант Б) – фенольная кислота, K_2CO_3 , ДМСО, 48 ч, 80°C .

Реакция межмолекулярного нуклеофильного замещения осуществлена в двух вариантах, в качестве растворителя использован ДМСО. Хотя галогендезоксиполисахарид **2** нерастворим в ДМСО, в ходе взаимодействия с *тетра*-бутиламмониевыми солями фенольных кислот (вариант синтеза А) происходит быстрая гомогенизация реакционной смеси. Быстрое растворение полисахарида **2** в присутствии фенольных кислот наблюдается и при использовании в качестве основания K_2CO_3 (вариант синтеза Б). Таким образом, при использовании обоих вариантов синтеза реакция проходит в гомогенной среде. Опираясь на данные, представленные в табл. 1, можно заключить, что оба варианта синтеза в указанных условиях позволяют получить препараты полисахаридов, содержащие около 25 % масс. фрагмента ванилиновой кислоты.

Схожие результаты получены при синтезе фенолсодержащего полисахарида **4** (табл. 2), содержащего фрагменты феруловой кислоты. Использование солей фенольных кислот и тетрабутиламмония (вариант синтеза А) приводит к несколько более высоким выходам целевых соединений, однако вариант синтеза Б, с использованием K_2CO_3 более прост методически, поскольку отсутствует предварительная стадия приготовления и выделения соли. Во всех случаях увеличение продолжительности реакции приводит к росту содержания фенольных фрагментов в полисахариде. Наибольшее возрастание содержания фенольных фрагментов наблюдается в первые 24 ч реакции, после чего скорость реакции падает. Увеличение продолжительности реакции положительно сказывается на содержании в полисахариде фрагментов фенольных кислот, но при этом приводит к падению выхода целевых соединений.

Таблица 1

Условия и результаты синтеза полисахарида **3**, содержащего фрагменты ванилиновой кислоты

№ п/п	Вариант синтеза	Продолжительность реакции, ч	Содержание фрагмента 5 , ω, % масс.
1	А	24	12,3
2	А	48	22,5
3	А	72	26,1
4	Б	48	18,7
5	Б	56	24,6

Таблица 2

Условия и результаты синтеза полисахарида **4**, содержащего фрагменты феруловой кислоты

№ п/п	Вариант синтеза	Продолжительность реакции, ч	Содержание фрагмента 6 , ω, % масс.
1	А	24	11,4
2	А	48	19,2
3	А	72	27,2
4	Б	48	16,5
5	Б	56	24,3

Полученные полисахариды **3** и **4** представляют собой окрашенные соединения малорастворимые в воде. С увеличением содержания фенольных кислот возрастает растворимость фенолсодержащих полисахаридов в спиртах и кетонах. Так, полисахариды с содержанием фенольной части более 20 % масс. частично

растворимы в этиловом и изопропиловом спиртах, полностью растворимы в ацетоне, ДМСО, ДМФА.

Таким образом, на основе хлордезоксипроизводного целлюлозы и фенольных кислот по реакции межмолекулярного нуклеофильного замещения синтезированы фенолсодержащие

полисахариды. Метод позволяет получать смешанный полисахарид с региоселективным размещением фенольного фрагмента при С6-атоме элементарного звена. Оба варианта синтеза – с использованием предварительно полученных тетрабутиламмониевых солей фенольных кислот (А) и с использованием в качестве основания K_2CO_3 (Б) – в реакции нуклеофильного замещения с 6-хлор-6-дезоксиглюкозой позволяют получать полисахариды, содержащие около 25 % масс. фрагментов фенольных кислот.

Экспериментальная часть

Реактивы

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) получена кислотным гидролизом хлопкового волокна со средней степенью полимеризации 220 (определение по вязкости в кадоксене), степенью кристалличности 0,86 (РФА). МКЦ перед использованием сушили в вакууме при 103°C. Феруловую и ванилиновую кислоты (Sigma-Aldrich) перекристаллизовывали из водного этанола. Пиридин, ДМФА, ДМСО, перед применением осушали и перегоняли, согласно [12]. Прочие растворители очищали перегонкой. Хлористый сульфурил (Sigma-Aldrich), тетрабутиламмония гидроксид (40 %-ный водный раствор, Alfa-Aesar) использовали без дополнительной очистки.

Методы анализа

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance II 300 (рабочая частота – 75 МГц) в $DMSO-d_6$. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21 в таблетках с KBr. Определение хлора и серы в производных целлюлозы осуществляли по методу [13] с титриметрическим окончанием.

Содержание фенольных кислот в полисахариде (ω , мас. %) определяли спектрофотометрически после гидролиза сложноэфирной связи и экстракции фенольной кислоты этилацетатом по методу [7]. УФ-спектры регистрировали на приборе UV-1700 Shimadzu.

Синтез 6-хлор-6-дезоксиглюкозы (2)

Навеску 5,00 г МКЦ (31 ммоль) вносили в смесь 100 см³ ДМФА и пиридина, оставляли на 12 ч при 25°C. К полученной гетерогенной смеси при охлаждении до 5–7°C и перемешивании добавляли по каплям в течение 15–20 мин

хлористый сульфурил. По окончании прибавления хлористого сульфурила реакционная смесь гомогенизировалась. После этого температуру повышали до 25°C и оставляли реакционную смесь при перемешивании на 6 ч. Для выделения и очистки полисахарида гомогенный раствор переносили в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и переносили в раствор концентрированного водного аммиака в этаноле (1:5 по объему), где выдерживали сутки при 25°C. Осадок отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали этанолом. Для удаления сульфатных групп полисахарид выдерживали в водном растворе 3 М HCl при 65°C в течение 5 ч. После чего полимер отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали этанолом и сушили в вакууме при 60°C. Остаточное содержание серы не более 0,3 % масс., хлора – 18,2 % масс.

Для 6-хлор-6-дезоксиглюкозы ($C_{3Cl} = 0,95$): ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3408 (ОН), 2899 (CH_2), 752 (C–Cl). ЯМР ^{13}C (75 МГц $DMSO-d_6/LiCl$), δ , м.д.: 102,17 (C1), 79,50 (C4), 76,18 (C3), 73,5–72,5 (C2, C5), 45,3 (CH_2Cl).

Синтез эфира 6-хлор-6-дезоксиглюкозы и ванилиновой кислоты (3)

Вариант А: тетрабутиламмониевую соль ванилиновой кислоты готовили нейтрализацией водного раствора ванилиновой кислоты водным раствором гидроксида тетрабутиламмония до pH 8,2. Полученную соль лиофильно высушивали. Смешивали 500 мг (2,77 ммоль) **2** и 20 мл ДМСО, оставляя при комнатной температуре на 1 ч, после чего прибавляли 3,29 г (3 моль экв. избытка на элементарное звено полисахарида) тетрабутиламмониевой соли ванилиновой кислоты. Реакцию вели в атмосфере аргона при 80°C в течение заданного времени. По окончании гомогенную реакционную смесь охлаждали и переносили в 600 мл дистиллированной воды. Осадок отделяли центрифугированием, промывали водой. Полученный полимер переосаждали из ацетона прибавлением воды, осадок отделяли и сушили в вакууме при 60°C. Получали 100–350 мг порошкообразного препарата темно-коричневого цвета.

Вариант Б: Смесь 500 мг (2,77 ммоль) **2** и 20 мл ДМСО оставляли на 1 ч, после чего вносили ванилиновую кислоту 1,270 г (3 моль экв. избытка на элементарное звено полисахарида)

и 1,15 г (8,31 ммоль) K_2CO_3 . Реакцию вели в атмосфере аргона при 80°C в течение заданного времени. По окончании реакцию смесь охлаждали и переносили в 600 мл дистиллированной воды. Осадок отделяли центрифугированием, промывали водой. Полученный полимер переосаждали из ацетона прибавлением воды, осадок отделяли и сушили в вакууме при 60°C. Получали 100–350 мг порошкообразного препарата тёмно-коричневого цвета.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3442 (OH), 2960, 2935 (CH), 1707 (C=O), 1599, 1514 (Ar). ЯМР ^{13}C (75 МГц DMSO- d_6), δ , м.д.: 165,86 (C=O), 151,98 (C4'), 147,79 (C3'), 124,14 (C6') 120,89 (C1'), 115,66 (C5'), 113,18 (C2'), 102,66 (C1), 80,68 (C4), 74,05 (C3), 73,5–72,5 (C2, C5), 56,10 (OCH₃), 44,86 (CH₂-Cl).

*Синтез эфира 6-хлор-6-дезоксигаллюлы
и феруловой кислоты (4)*

Синтез осуществляли аналогично синтезу соединения 3.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3346 (OH), 2960–2900 (CH, CH₂), 1705 (C=O), 1602 (Ar). ЯМР ^{13}C (75 МГц DMSO- d_6), δ , м.д.: 162,77 (C=O), 148,19 (C3'), 147,96 (C4'), 146,55 (C7'), 128,06 (C1'), 119,58 (C6'), 115,92 (C8'), 110,08 (C2'), 102,13 (C1), 79,5–71,0 (C4, C3, C2, C5), 56,15 (OCH₃), 45,16 (CH₂-Cl).

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских учёных (грант МК 171.2012.3).

Литература:

1. Shyama Prasad Rao R., Muralikrishna G. // *Phytochemistry*. 2006. Vol. 67. №1. P. 91–99.
2. Михалева Н.Я., Борисенков М.Ф., Гюнтер Е.А., Попейко О.В., Оводов Ю.С. // *Химия растительного сырья*. 2010. № 3. С. 29–36.
3. Kołodziejczyk J., Pawlaczyk I., Olas B., Kotodziejczyk J., Ponczek M., Nowak P., Tsirigotis-Wołoszczak M., Wachowicz B., Gancarz R. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2010. Vol. 47. № 5. P. 700–705.
4. Trombino S., Cassano R., Bloise E., Muzzalupo R., Tavano L., Picci N. // *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 75. № 1. P. 184–188.
5. Robertson J.A., Faulds C.B., Smith A.C., Waldron K.W. // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. № 16. P. 1720–1726.
6. Tonami H., Uyama H., Kobayashi S. // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. № 21. P. 7901–7905.
7. Mathew S., Abraham T.E. // *Food Chemistry*. 2007. Vol. 105. № 2. P. 579–589.
8. Wrigsted P., Kylli P., Pitcänen L. Nousiaine P., Tenkanen M., Sipil J. // *J. Agric. Food Chem.* 2010. Vol. 58. № 11. P. 6937–6943.
9. Cho Y., Kim S., Ahn C., Je J. // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83. № 4. P. 1617–1622.
10. Khan A.R., D'Souza V.T. // *J. Org. Chem.* 1994. Vol. 59. № 24. P. 7492–7495.
11. Крылова Р.Г., Усов А.И., Шашков А.С. // *Биоорг. хим.* 1981. Т. 7. № 10. С. 1586–1593.
12. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика / Перевод на русский язык Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 544 с.*
13. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. *Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.*

СИНТЕЗ ТЕТРА-(МЕЗО-АРИЛ)-ПОРФИРИНОВ С ИЗОБОРНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Рочева Т.К., Белых Д.В., Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

В последние годы большое внимание уделяется получению гибридных антиоксидантов. Перспективным с этой точки зрения является сочетание алкилфенольных единиц с порфириновым макроциклом. Внедрение на периферию порфиринового макроцикла нескольких фрагментов стерически затрудненных фенолов может привести к повышению антиоксидантной активности за счет наличия в молекуле нескольких фенольных фрагментов, способных к ингибированию свободных радикалов и возможности взаимодействия порфиринового макроцикла со свободными радикалами и кислородом. Известно, что изоборнилфенолы и их производные проявляют свойства антиоксидантов за счет значительного объема терпенового фрагмента. Таким образом, использование терпенофенолов при конструировании новых макроциклических молекул представляется актуальным.

В настоящей работе, исходя из 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегида, *пара*-нитробензальдегида и пиррола (тетрапиррольная конденсация), получены тетра-(мезо-арил)-порфирины с изоборнильными фрагментами (схема 1).

Наибольшее применение среди синтезов порфиринов из β -незамещенных пирролов находит реакция, открытая в 1935 г. П. Ротмундом. Он обнаружил, что при взаимодействии пиррола с альдегидами в кислых условиях (уксусная или пропионовая кислота, смесь пири-

дина с уксусной кислотой) образуются мезо-замещенные порфирины. Так, в нашем случае кипячение пиррола с использованием в качестве альдегидной компоненты тетрапиррольной конденсации 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегида образуется тетра-(мезо-арил)-порфирин (3) с препаративным выходом до 20% (схема 2).

Известно, что для мезо-арилпорфиринов возможна атропоизомерия, обусловленная затруднением вращения арильных заместителей. Вероятно, подобная атропоизомерия реализуется в случае полученного нами порфирина, в котором диизоборнилфенольные заместители достаточно объемны для того, чтобы создать затруднение вращения вокруг связей $C^{15}-C^{meso}$. Атропоизомеры соединения 3 схематично представлены на рисунке.

Проведение смешанно-альдегидного варианта конденсации (альдегидная компонента – *пара*-нитробензальдегид и 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегид, соотношение 1:1) приводит к продукту, в котором одновременно присутствуют два *пара*-нитрофенильных и два 2,6-диизоборнилфенольных фрагмента. В качестве сопутствующих продуктов: мезо-тетра{3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)-4-гидроксифенил}порфин, мезо-три{3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)-4-гидроксифенил}нитрофенил-порфин (выход продуктов 20%).

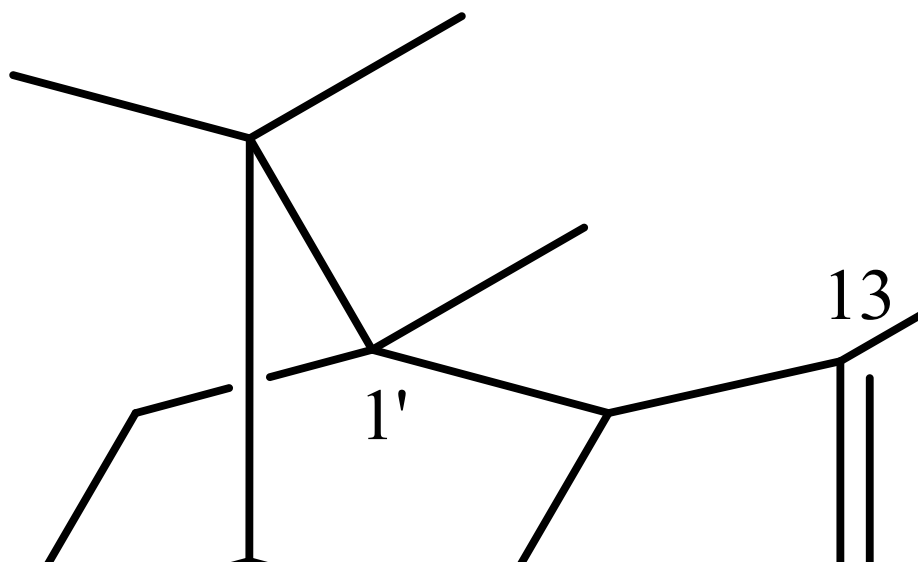


Схема 2.

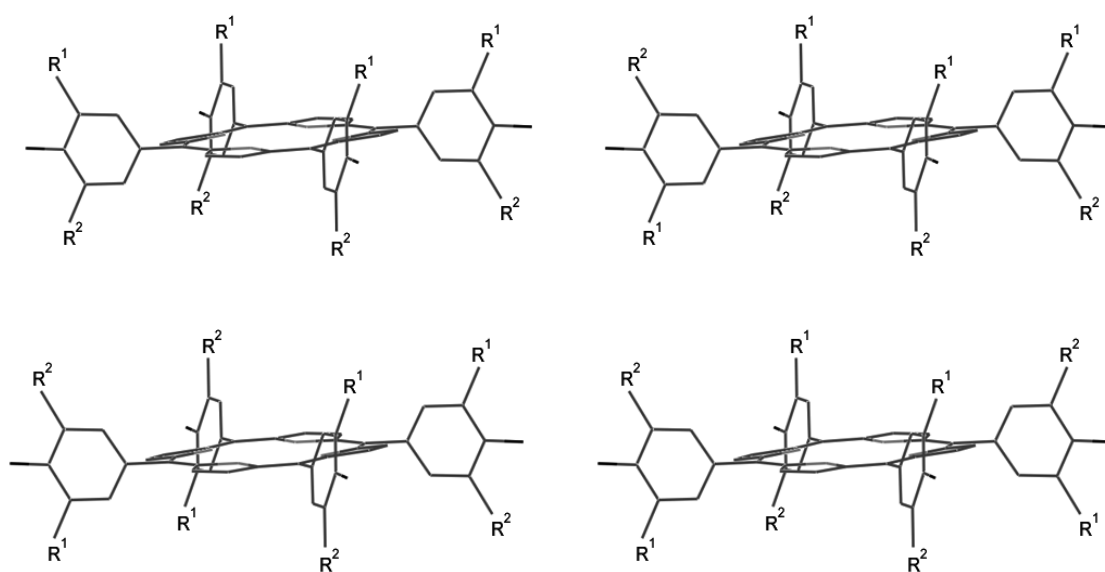


Рис. Атропоизомеры соединения 3.

Проведение смешанно-альдегидного варианта конденсации (альдегидная компонента – бензальдегид и 3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегид, соотношение 1:1) приводит к продукту, в котором одновременно присутствуют два фенильных и два 2,6-диизоборнил-фенольных фрагментов. В качестве сопутствующих продуктов: мезо-тетра{3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)-4-гидрокси-фенил}порфин, мезо-три{3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)-4-гидрокси-фенил}фенилпорфин, мезо-моно{3,5-ди(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-экзо-2-ил)-4-гидрокси-фенил}трифенил-порфин, мезо-тетрафенилпорфин (выход продуктов 10%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН, проект 11-3-НП-266).

Конференции

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

С 14 по 16 мая 2012 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН состоялась **II Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»**. Организаторами выступили Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, Нанотехнологическое общество России, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева.

Общее число участников конференции составило 135 чел., из них 82 – молодые ученые.

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

Работа Всероссийской молодежной научной конференции была посвящена достижениям в области химии и технологии новых веществ. Программа конференции включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фунда-

ментальных 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.



Участники конференции «Химия и технология новых веществ и материалов».



Вручение дипломов и памятных подарков участникам конкурса молодых ученых.

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.

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). В рамках конференции проходил традиционный ежегодный конкурс научных работ молодых ученых Института химии. Для определения победителей была сформирована комиссия. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.

Для участников конференции была организована экскурсия на ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», в ходе которой предоставлена информация о технологиях изготовления бумажной продукции, подготовки сырья, контроля качества продукции.

Во время экскурсии по Институту химии участники конференции ознакомились с приборной базой и основными достижениями Института. Ими был отмечен высокий уровень организации конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» и выражена благодарность ее организаторам.

III Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов» решено провести в г. Сыктывкар, 22–26 апреля 2013 г.

*Юбиляры**Дудкин Борис Николаевич*

23 ноября 2012 г. отметил 70-летний юбилей кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Ультрадисперсных систем» **Борис Николаевич Дудкин**.

Борис Николаевич родился в с. Паташка Артинского района Свердловской области. После окончания школы начал трудовую деятельность в качестве прессовщика цеха пластмасс Ставропольского экспериментального завода. В 1961 г. был направлен в училище МВД, которое в 1964 г. окончил с «отличием» и направлен на работу старшим инспектором Госпожнадзора Карачаевского РОМ Ставропольского края, затем переведен в должность инженера-химика Ставропольской пожарно-испытательной станции. В 1967 г. поступил на учебу в Ленинградский государственный университет на химический факультет, который окончил в 1972 г. По окончании университета направлен на работу в Сыктывкарский госуниверситет на должность ассистента кафедры химии, где принимал участие в постановке учебного процесса, создании материальной базы для проведения учебных занятий и научных исследований. Принимал

участие в работах, связанных с изучением титановых месторождений Коми АССР. В 1975 г. направлен в очную целевую аспирантуру Ленинградского государственного университета на кафедру неорганической химии. В 1978 г. защитил кандидатскую диссертацию и продолжил работу в Сыктывкарском госуниверситете в должности ассистента кафедры, а затем – старшим преподавателем. Читал лекции по курсу «Неорганическая химия», «Кристаллохимия», «Методы получения веществ высокой чистоты», «Рентгенография». Являлся руководителем курсовых и дипломных работ. В 1985 г. был принят на работу в Ставропольский Всесоюзный научно-исследовательский институт люминофоров и особо чистых веществ на должность старшего научного сотрудника.

В Институт химии Борис Николаевич принят на работу в 1986 г. на должность старшего научного сотрудника лаборатории «Химии и физики твердого тела», где занимался разработкой физико-химических основ получения керамики широкого назначения на основе минерального сырья и продуктов его переработки.

Борис Николаевич является одним из ведущих специалистов в области керамического материаловедения с акцентом на использование минерального сырья Республики Коми с целью получения новых керамических материалов. В 1994 г. одним из первых ученых Республики Коми начал исследования в области наносостояния вещества и нанотехнологий, которые в настоящее время признаны мировым сообществом ученых как приоритетное направление современного материаловедения. Развитие данного направления позволило сформировать оригинальный подход к решению актуальных проблем керамического и композиционного материаловедения – установлению влияния способа и условий получения термодинамических неустойчивых полиморфных состояний наноразмерных порошкообразных и волокнистых ксерогелей оксидов алюминия, титана и кремния на их физические характеристики, реакционную активность, микроструктуру и

прочностные свойства керамических и композиционных материалов.

Исследования, проведенные Борисом Николаевичем, имеют большое научное значение и используются в практике. Следствием его разработок являются научно обоснованные предложения по эффективному применению вновь разработанных материалов для электротехнических и жаропрочных конструкционных изделий. Борис Николаевич – инициатор проведения работ в области ультрадисперсного состояния веществ. Активно работая в этом направлении, сумел доказать необходимость развития данного направления исследований, в результате чего в 1997 г. в Институте химии была организована лаборатория «Коллоидно-химического материаловедения», которую он возглавил.

В 2009 г., после реорганизации структуры Института, он возглавил лабораторию «Ультрадисперсных систем» отдела химии и физики материалов.

Коллектив Института химии знает Бориса Николаевича как трудолюбивого, ответственного, настойчивого в достижении поставленной цели, активного руководителя. Он является членом научного совета РАН по адсорбции, до 2011 г. был членом Ученого совета Института

химии. Результаты его исследований и руководимого им коллектива ученых и аспирантов неоднократно докладывались на Международных, Всероссийских и Региональных конференциях и получали самые высокие оценки.

Борис Николаевич принимает активное участие в подготовке высококвалифицированных специалистов, под его руководством выполнено более 20 дипломных работ, защищено 5 кандидатских диссертаций. Он – автор более 90 научных трудов, четырех патентов РФ.

В 1994 г. его заслуги были отмечены Почетной грамотой Совета Министров Республики Коми, в 1999 г. – Государственной премией Республики Коми в области науки и техники за цикл работ «Создание научных основ перспективных технологий обогащения минерального сырья Республики Коми и получения наукоемкой товарной продукции – порошков, керамики и композитов на его основе». В 2002 г. – он удостоен Почетной грамоты Президиума Коми НЦ УрО РАН, в 2003 г. награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени. В 2006 г. ему вручена Почетная грамота РАН, и присвоено звание «Ветеран Коми НЦ УрО РАН». В 2007 г. – награжден Почетной грамотой муниципального образования городского округа «Сыктывкар».



Жеронкин Виктор Егорович



5 апреля 2012 г. отметил 60-летний юбилей главный инженер по организации эксплуатации и ремонта здания Института химии **Виктор Егорович Жеронкин**.

Виктор Егорович родился в с. Александровка Алматинской области. В 1969 г. закончил среднюю школу и поступил учиться в Алматинское профессиональное училище. После службы в армии с 1972 по 1974 г. работал токарем на авторемонтном заводе. В 1974 г. поступил на учебу в Усть-Каменогорский строительно-дорожный институт, который успешно закончил в 1980 г., получив квалификацию инженера-

строителя по специальности «Промышленное и гражданское строительство». С 1980–1987 гг. работал прорабом в строительном подразделении, затем переведен в строительное управление треста «Сыктывкарстрой», где работал производителем работ, начальником участка до – 1990 г. С 1990–1991 гг. работал старшим прорабом в производственно-строительном кооперативе «Темп», затем заместителем председателя кооператива. В 1991 г. – работал в должности прораба в «Строительно-транспортной компании», далее переведен на должность директора филиала. С 1994 г. работал заместителем директора, директором различных строительных фирм.

С мая 2010 г. Виктор Егорович работает в Институте химии в должности ведущего, затем главного инженера по организации эксплуатации и ремонта здания. За время работы в Институте он показал себя умелым наставником, опытным руководителем, грамотным специалистом, отзывчивым, доброжелательным, человеком. При его участии произведен капитальный ремонт актового зала Института, холла 6-го этажа, постоянно производится текущий ремонт кабинетов Института.

За профессионализм, оперативность и высокое качество работ Жеронкин В.Е. награжден Почетной грамотой Института химии и Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН.



Секушин Николай Александрович



14 ноября 2012 г. отметил 60-летний юбилей доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Керамического материаловедения» **Николай Александрович Секушин**.

Николай Александрович родился в селе им. Бабушкина Бабушкинского района Вологодской области. После окончания средней школы в 1970 г. поступил на учебу в Ленинградский государственный университет им. А.А. Жданова на физический факультет, который закончил в 1976 г. В том же году направлен на работу по распределению в Сыктывкарский государственный университет, где работал на кафедре общей физики в должности заведующего лабораторией. В 1986 г. защитил диссертацию кандидата физико-математических наук по специальности «Физика твердого тела».

В 1987 г. Николай Александрович был принят на работу в Отдел химии Коми научного центра УрО РАН на должность научного сотрудника лаборатории химии и физики твердого тела. В 1992 г. переаттестован на должность старшего научного сотрудника. В 1996 г. назначен заведующим аналитической лаборатории Института химии. В 2003 г. переведен в лабораторию «Керамического материаловедения» на должность старшего научного сотрудника, где работает в настоящее время.

Николай Александрович – высококвалифицированный специалист в области физики и химии оксидных материалов. Специализируется по изучению электрофизических свойств керамических материалов и тонких пленок методами импеданс-спектроскопии, вольтамперометрии, термоздс и др., также осуществляет математическое моделирование электронно-ионных процессов в твердых телах.

В начале своей научной деятельности его интересы были направлены на изучение тонких аморфных пленок оксидов вольфрама и молибдена. Одно из наиболее интересных его достижений – исследование эволюции пористой структуры тонких пленок под влиянием различных факторов. В последующие годы им проводился синтез и исследование функциональных керамических материалов как из природного сырья Республики Коми, так и из чистых веществ. В частности, им разработана технология получения конструкционной электропроводящей керамики с регулируемой проводимостью. Был создан неразрушающий метод контроля механических свойств материалов по прохождению продольных и поперечных ультразвуковых волн. Совместно с сотрудниками Сыктывкарского государственного университета им проводились исследования твердых растворов на основе ниобатов висмута, легированных различными атомами – медью, магнием, хромом и др. В этих материалах методом импеданс - спектроскопии был установлен электронно-ионный характер проводимости.

В последнее время Николай Александрович проявляет интерес к свойствам сложных оксидных материалов в СВЧ-диапазоне частот. На основе полученных результатов работ были предложены усиливающие СВЧ-излучение экраны. Он также изучает свойства композиционных и керамических материалов на основе минерального сырья и продуктов его переработки, разрабатывает новые физико-химические и аналитические методы исследования и контроля состояния объектов окружающей среды.

В течение 10 лет Секушин Н.А. являлся членом Ученого совета Института химии, членом профсоюзного комитета, возглавлял спортивно-массовый сектор. Николай Александрович активно занимается преподавательской деятель-

ностью в Сыктывкарском лесном институте, Сыктывкарском государственном университете. В различные годы им были прочитаны курсы лекций по всем разделам курса общей физики, по основам радиоэлектроники, по теории автоматического управления. Он является доцентом кафедры «Автоматизации технологических процессов и производств» Сыктывкарского лесного института, руководит дипломными и курсовыми работами.

14 июня 2012 г. Николай Александрович защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора наук по специальности «Физика конденсированного состояния».

Секушин Н.А. – автор более 80 научных трудов, одной монографии, учебного пособия, семи патентов; на несколько технических разработок им были получены авторские свидетельства и свидетельства рационализатора.

Его научная деятельность в 2002 и 2006 гг. отмечена Почетными грамотами Президиума Коми научного центра УрО РАН, а в 2008 г. – Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН.



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
доктор 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

доктор 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
klochкова-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 – 2012

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 × 84 $\frac{1}{8}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 14,5.
Тираж 300 экз.
Заказ № 2182.

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



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