



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ**

2014

Сыктывкар 2015

**Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН.** Сыктывкар, 2015. 102 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2014 г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН – федеральное государственное бюджетное учреждение науки, образован Постановлением Президиума РАН № 258 от 19.12.1995 г. Основные направления научной деятельности Института химии утверждены Постановлениями: Президиума РАН № 82 от 14.03.2006 г.; Президиума УрО РАН № 10-2 от 16.11.2006 г.

Научно-исследовательские работы в 2014 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН велись в соответствии с «Основными направлениями фундаментальных исследований РАН», «Планом фундаментальных исследований РАН на период до 2025 года», «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы» и основными научными направлениями Института. 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:

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

## Содержание

<b>СТРУКТУРА ИНСТИТУТА</b> .....	4
<b>СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ</b> .....	5
<b>ИТОГИ ГОДА</b> .....	6
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2014 г. ....	6
<b>ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ</b> .....	9
СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ПРОГРАММАМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРЕЗИДИУМА РАН .....	9
СВЕДЕНИЯ О ВАЖНЕЙШИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ В ИНТЕРЕСАХ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	12
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН.....	12
МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ПРОЕКТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ФИНАНСИРУЕМЫЕ ИЗ СРЕДСТВ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН.....	14
<b>ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ</b> .....	19
<b>ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕННЫЕ ЗВАНИЯ</b> .....	22
<b>МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2014 г.</b> .....	26
<b>ПУБЛИКАЦИИ</b> .....	27
<b>ИННОВАЦИИ</b> .....	28
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	28
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ .....	30
<b>НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ</b> .....	32
СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ .....	32
<b>НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ</b> .....	36
АГРЕГАЦИЯ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ В РАСТВОРЕ В ДМФА ПО ДАННЫМ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ (МЕТОД СВЕДБЕРГА).....	36
ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫЙ АРАБИНАН ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ .....	38
РЕГЕНЕРИРОВАННЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	43
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ TiC .....	50
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ ТЕМПЛАТОВ.....	57
МЕЗОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III).....	65
ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ.....	74
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОВЫХ SN-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ C-C СВЯЗЕЙ.....	80
СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА.....	82
АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-ИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА АЛЛИЛБЕНЗОЛОМ.....	87
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА.....	90
<b>КОНФЕРЕНЦИИ</b> .....	93
<b>ЮБИЛЯРЫ</b> .....	96
<b>УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ</b> .....	100
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ</b> .....	101

## 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: Юлия Владимировна МАРТАКОВА

### 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: Павел Васильевич КРИВОШАПКИН

#### *Группа технологии композиционных материалов*

Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

#### **Лаборатория физико-химических методов исследования**

Заведующий: Раис Асхатович САДЫКОВ

## Сведения об оснащённости 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»;
  - Высокопроизводительный комплект газового хроматографа Thermo Focus GS (США);
  - Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ «SURVEYOR» LC фирмы «Textronica AG (Termo Finnigan)» с масс-спектрометром Finnigan LCQ Fleet;
  - Препаративная ВЭЖХ система Knauer с рефрактометрическим детектором;
  - Препаративная флеш-хроматографическая система;
  - Аналитические жидкостные хроматографы «Орланд модель 122», «Milichrom»;
  - Прибор синхронного термического анализа (ТГ-ДСК/ДТА) STA 409 PC/4/H фирмы «Netzsch Geraetebau GmbH» (Германия);
  - ИК Фурье спектрометр «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;
  - Аналитические весы;
  - Бидистиллятор;
  - Магнитные мешалки «Velp Ars»;
  - pH-метры;
  - Шкафы сушильные «Универсал-3В»;
  - Центрифуга УО – 01.00.000;
  - Вакуум-выпарная установка ВВУ – 50;
  - Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
  - Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
  - Электродуховка Linn High Therm HT – 1800;
  - Печь вакуумная СШВЗ – 1.25/25 – ИГ;
  - Печь вакуумная СНВЗ – 1,3.1/16 – ИЗ;
  - Печь SNOL;
  - Ротационные испарители «Heidolph»; ИП-1, ИП-10;
  - Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
  - Генератор азота NM30LA (США);
  - Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
  - Весы лабораторные «Mettler Toledo XP6» для CHNS-анализатора Vario MICRO cube;
  - Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS»;
  - Автоматический поляриметр PolAAR-3001;
  - Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus;
  - Платформа для параллельного синтеза Poly BLOCK;
  - Фрезерно-сверлильный станок;
  - Шкаф сушильный ES-4610;
  - Центрифуга CM-6M;
  - Титратор цифровой «Biotrate»;
  - pH-метр «Эксперт-pH»;
  - Термостат ТКВ-2;
  - Вакуумный насос V-700;
  - Комплект «Титрион-Base-1»;
  - Магнитные мешалки.
- В 2014 г. было приобретено: электродуховка лабораторная «SNOL», блок управления БУ1-142-703У-20А, вакуумный контролер «Buchі V-850», весы неавтоматического действия «ACCULAB», генератор водорода «Цвет Хром-8», испаритель ротационный «Hei-VAP Alvantage», центрифуга CM-6M.01, термометры ТЛ-4 №2,

ТПК-М ЗП, микроскоп «Альтами СМ 1065-Т», весы аналитические СУ-224 С – 2 шт., прибор для получения особо чистой воды «Водолей», вальцы ручные, магнитная мешалка ПЭ-0135, устройство для сушки посуды, обновлена компьютерная база института.

#### **Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**

Сервер Института входит в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Официальный сайт Института: [www.chemi.komisc.ru](http://www.chemi.komisc.ru).

Сайты Всероссийских конференций:

- ✓ <http://keram-inform.narod.ru> – «Керамика и композиционные материалы»;
- ✓ <http://phitochemi.narod.ru> – «Химия и технология растительных веществ».

## *Итоги года*

### **ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2014 г.**

#### *44. Фундаментальные основы химии*

1. В результате алкилирования фенола и 2,4-ксиленола (–)-β-пиненом образуются продукты С-алкилирования с борнильным фрагментом с конфигурацией (1R,2R,4S), что было установлено методом PCA. Можно предположить, что аналогичным образом реакция алкилирования будет протекать и с другими фенолами (крезолами, ксиленолами, нафтолами) с образованием борнилфенолов с конфигурацией хиральных центров (1S,2S,4R) при использовании (+)-α-пинена и (1R,2R,4S) при использовании (–)-β-пинена.

*Исполнители: к.х.н. Буравлёв Е.В., д.х.н. Чукичева И.Ю., м.н.с. Крылова М.В.*

2. Впервые предложен эффективный метод синтеза новых монотерпеновых тиогликозидов ментановой структуры. Осуществлен синтез новых серосодержащих сульфидов с неоментановым фрагментом на основе природных D-фруктозы, D-глюкозы и D-галактозы с выходами до 95 % через промежуточное образование их моноацетон- и диацетонпроизводных. Проведено асимметрическое окисление синтезированных сульфидов ахиральными окислителями (*m*-CPBA, ТВНР/VO(acac)<sub>2</sub>, СНР/VO(acac)<sub>2</sub>) до сульфоксидов с различной диасереоселективностью (*de* – до 65 %).

*Исполнители: м.н.с. Пестова С.В., к.х.н. Измestьев Е.С.*

3. Впервые предложен метод синтеза диизоборнилтетрасульфидов. Впервые на основе

диизоборнилдисульфида предложен новый двухстадийный синтез тетрасульфида с выходом 90%. На первом этапе при окислении диизоборнилдисульфида происходит образование диастереомерной смеси неустойчивых тиосульфидов, которые при кипячении в метаноле в присутствии катализатора BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O распадаются на тетрасульфид и смесь метилборнильных эфиров. Образование тетрасульфида связано с непрочностью связи С-S в терпеновых дисульфидах, в которых атом серы связан с вторичным атомом углерода.

*Исполнитель: к.х.н. Измestьев Е.С.*

4. Впервые получены наноразмерные частицы целлюлозы комбинированием физико-химических воздействий на макромолекулу полисахарида. Нанокристаллическая целлюлоза получена физико-химическим способом, заключающимся в предварительной обработке целлюлозы ультразвуком и последующей каталитической деструкции в среде вода–уксусная кислота в присутствии 4 ÷ 10 мольн. % гетерополиокислоты. Получаемый целлюлозный материал характеризуется гидродинамическим радиусом частиц 50 ÷ 300 нм (метод динамического светорассеяния), высоким индексом кристалличности (*I*<sub>кр</sub>=86, метод РФА), образует устойчивые дисперсии в водных и органических средах, способен к пленкообразованию и гелированию.

*Исполнитель: к.х.н. Торлопов М.А.*

5. Доказано, что пектиновые полисахариды древесной зелени пихты по строению относятся к пектинам с традиционной моделью структуры, в соответствии с которой макромолекула построена по принципу последовательного расположения линейных и разветвленных областей; данная модель характерна для макромолекул яблочного, цитрусового пектинов, пектина сахарной свеклы, хмеля. Впервые установлены структурные элементы пектина древесной зелени *A. sibirica* и показано, что линейная область главной углеводной цепи представлена участками частично метилэтерифицированного 1,4- $\alpha$ -D-галактопиранозилуронана, а разветвленная область – участками частично 2-О- и/или 3-О-ацетилированного рамногалактуронана-I. Боковые углеводные цепи рамногалактуронана-I образованы фрагментами высокоразветвленного 1,5- $\alpha$ -L-арабинана, арабиногалактана типа I и II. Особенностью изученного пектина является наличие остатков терминальной  $\beta$ -L- арабинофуранозы, находящихся на невосстанавливающих концах

боковых цепей 1,5- $\alpha$ -L-арабинана.

*Исполнители: м.н.с. Макарова Е.Н., м.н.с. Шахматов Е.Г.*

6. Методом ЭПР изучены кинетические параметры модельной реакции диметилсульфоксида с диоксидом хлора в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода при различных концентрациях и температурах. Показано, что в ходе медленной реакции с ДМСО  $\text{ClO}_2$  при малых концентрациях ( $\leq 0,02$  М/л) параллельно подвергается термическому разложению по мономолекулярному механизму, при больших концентрациях (изучено до 0,12 моль/л) основным становится реакция второго порядка (бимолекулярный механизм). Взаимодействие  $\text{ClO}_2$  с ДМСО протекает по реакции первого порядка как относительно ДМСО, так и относительно  $\text{ClO}_2$ . При больших концентрациях  $\text{ClO}_2$  кинетика реакции приобретает сложный характер и требует отдельного изучения.

---

*45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.*

7. Разработан новый способ синтеза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  путем комбинированного карбо- силикотермического восстановления диоксида титана карбидом кремния. Впервые изучено высокотемпературное восстановление диоксида титана в условиях вакуума с использованием в качестве восстановителя карбида кремния, позволяющего совместить в рамках одного цикла обработки карботермический и силикотермический процессы. Установлено, что при температурах до 1550°C восстановление сопровождается образованием, наряду с карбидом и силицидами титана, тройного соединения  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Показано, что дополнительное введение в качестве восстановителя свободного кремния позволяет сместить распределение продуктов в сторону более высокого содержания  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . При соотношении  $\text{SiC/Si} \approx 1$  выход целевой фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  близок к 100 %.

*Исполнители: к.х.н. Истомин П.В., к.х.н. Истомина Е.И., к.х.н. Надуткин А.В.*

8. Предложен способ формирования мультисканальной структуры при синтезе керамоматричных композитов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  из непорошковых

реагентов. Показано, что получение керамоматричных композитов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  путем термической обработки в неокислительных условиях реакционных композиций  $\text{Ti} - \text{SiC}$ , составленных из регулярно уложенных макроразмерных титановых элементов (стержни, пластины), пространство между которыми заполнено частицами  $\text{SiC}$ , приводит к формированию мультисканальной структуры, которая представляет собой регулярную систему изолированных однонаправленных непрерывных каналов круглой или щелевидной формы. При температуре 1350–1450°C в композиции инициируется экзотермическая химическая реакция, протекающая в режиме безгазового горения, которая приводит к плавлению титана. Формирование мультисканальной структуры обеспечивается за счет инфильтрации титанового расплава в области, заполненные частицами  $\text{SiC}$ . Получены образцы, демонстрирующие устойчивое образование каналов длиной 20 мм и диаметром 1 мм.

*Исполнители: к.х.н. Истомин П.В., к.х.н. Надуткин А.В., к.г.-м.н. Грасс В.Э.*

9. Для новых термостабильных замещенных титанатов висмута со структурой пироклора установлен смешанный тип проводимости в интервале температур 300-1000° К. Получены зависимости общей проводимости пироклоров  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Cr}, \text{Fe}$ ) в зависимости от содержания допирующего металла, температуры и парциального давления кислорода. Показано, что увеличение проводимости соединений с увеличением содержания хрома и железа связано с увеличением числа подвижных ионов кислорода  $\text{O}^{\cdot}$ . В пироклорах  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Cr}, \text{Fe}$ ) ионная проводимость проявляется с низких температур, при 1000К ее доля составляет: 0,4 для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и 0,68 для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . При низкой активности кислорода ( $p(\text{O}_2) < 3 \cdot 10^2$  Па) и при 1000К проводимость не зависит от парциального давления кислорода, что можно объяснить постоянством концентрации носителей заряда, обусловленным

вероятными при этих условиях процессами восстановления  $\text{Fe}^{+3}$  и (или) воды. Обнаружена протонная проводимость в пироклоре состава  $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

*Исполнители: к.х.н. Пийр И.В., м.н.с. Королева М.С.*

10. Разработаны физико-химические основы создания гибридных эпоксиполимерных композиционных материалов с использованием наноразмерных частиц оксидов алюминия и кремния, полученных золь-гель методом. Предложена технологическая схема, позволяющая улучшить прочностные свойства полимерной матрицы на 70-80%, химическую стойкость в 3 раза.

*Исполнители: к.х.н. Ситников П.А., к.х.н. Белых А.Г., м.н.с. Васенева И.Н., к.х.н. Лоухина И.В.*

## Проекты, программы, гранты

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

#### 44. Фундаментальные основы химии

**1. Программа Фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 «Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья» (координатор академик Моисеев И.И.).**

Проект 12-П-3-1036 «Получение энергоёмких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья».

№ гос. рег. 01201268046.

*Руководитель проекта к.х.н. Удоратина Е.В.*

Определена каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности, оксидов металлов нестехиометрического состава, сложных гидроксидов в реакциях пиролиза древесины, лигнина и газификации угля в атмосфере углекислого газа и паров воды. Изучена кинетика процессов термопревращения биомассы, рассчитаны значения энергии активации и порядка реакции, установлен механизм реакции каталитического пиролиза и газификации. Сделаны выводы о механизме реакций термохимических превращений древесины в энергоёмкие продукты в присутствии новых оксидных катализаторов, заключающиеся в том, что стадия формирования угля (пиролиз) является гетерофазной реакцией первичных продуктов термодеструкции с поверхностью катализатора. Последующая стадия, выработка синтез-газа, представляет собой гетерофазную реакцию на катализаторе между окислителем ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и углеродом, диффундирующим через структуру катализатора.

**2. Программа Президиума РАН № 5 «Фундаментальные науки – медицине» на 2012-2014 гг.**

Проект №12-П-3-1027 «Гибридные препараты на основе терпенофенолов и водорастворимых

полимеров природного и синтетического происхождения, обладающие уникальным комплексом фармакологических свойств».

№ гос. рег. 01201268047.

*Руководитель проекта чл.-корр. РАН, д.х.н. Кучин А. В.*

Синтезированы водорастворимые конъюгаты полиэтиленгликолей различной длины (ПЭГ 1500, 6000, 20000), производные гидроксэтилкрахмала, содержащие ковалентно связанные фрагменты 2,6-диизоборнил-4-метилфенола. Впервые синтезированы сульфатированные производные целлюлозы, содержащие оксигидроксиэтильные олигомеры. Проведено измерение дзета-потенциала сульфатированных производных полисахаридов с различной молекулярной массой.

Получены серосодержащие производные терпенофенолов. Структура полученных соединений позволяет осуществить корректное сравнение биологической активности *in vivo* и *in vitro* с не содержащими серу аналогами.

Впервые синтезированы водорастворимые полисахариды, содержащие фрагменты 2,6-диизоборнилфенола, соединённые с мономерным звеном сульфидной связью.

Впервые получены сульфатированные полисахариды, содержащие фрагменты диалкилфенольных кислот.

Синтезированы новые макромолекулярные соединения на основе ГЭК, включающие в свой состав фрагменты карбоксилсодержащих производных 2,6-диизоборнил-4-метилфенола.

С использованием клеточной модельной системы (эритроциты крови млекопитающих) проведен первичный скрининг биологической активности конъюгатов различной структуры, содержащих терпенофенольные фрагменты.

### 3. Программа Президиума РАН № 7 «Механизмы интеграции молекулярных систем при реализации физиологических функций» на 2012-2014 гг.

Проект №12-П-34-2009 «Новые производные природных пигментов (гиперицина, псевдогиперицина, хлорофилла а) для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний: синтез и исследование сенсibiliзирующей активности» (совместно с ИБ Коми НЦ УрО РАН).

№ гос. рег. 01201268052.

*Руководитель проекта д.х.н. Белых Д.В.*

Синтезированы производные хлорофилла а с фрагментом бетулина на периферии макроцикла, в которых бетулиновый фрагмент соединен с хлориновым макроциклом спейсером различной длины. Получены конъюгаты производных хлорофилла а с миртеновой кислотой, миртанолом.

Проведена оценка возможности использования водорастворимых медицинских полимеров для получения водорастворимых форм производных хлорофилла а. Предложена водорастворимая форма одного из дикатионных производных хлорофилла а с использованием в качестве дезагрегирующего агента пли-N-винилпирролидона.

Впервые исследовано взаимодействие некоторых производных хлорофилла а с золями оксида алюминия в водно-спиртовых смесях. Показано, что при удалении спирта часть находящегося в смеси хлорина сорбируется на частицы золя, что может быть использовано для приготовления водорастворимых форм производных хлорофилла а.

Исследован фотогемолиз эритроцитов, сенсibiliзируемый полусинтетическими хлоринами на основе фитопорфиринов. Показано, что хлорины, в молекуле которых нет экзоцикла, вне зависимости от природы заместителей вызывают активный фотосенсibiliзированный лизис эритроцитов. Наличие в молекуле экзоцикла в большинстве случаев приводит к снижению степени фотогемолиза. Активность форбиновых производных становится сопоставимой с активностью соединений без экзоцикла при наличии в молекуле заместителей, способствующих образованию водородной связи.

Разработан новый способ получения нафтодиантроновых пигментов *Hypericum perforatum L.* с использованием экспрессной микроволновой

экстракции. Выполнена апробация синтеза гиперицина из эמודинантрона с активацией процесса микроволновым излучением.

Установлено, что впервые полученный водорастворимый коллоидный комплекс гиперицина наряду с цитогенетическим эффектом обладает антиоксидантной активностью у животных с генетически детерминированным снижением антиоксидантной защиты (по репродуктивной функции и уровню повреждений ДНК), а также может влиять на регуляцию спонтанного уровня транспозиций мобильных элементов (по всем интегральным показателям жизнеспособности).

На модели гемолиза эритроцитов крови продемонстрировано отсутствие темновой токсичности и фотодинамическая активность гиперицина в широком диапазоне концентраций.

### 4 Программа Президиума РАН № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» на 2012-2014 гг.

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

№ гос. рег. 01201268048.

*Руководитель проекта д.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). Исследовано алкилирование фенола лимоненом в присутствии фенолята алюминия.

Проведена оценка антиоксидантной активности синтезированных терпенофенолов методом спектрофотометрии.

Получена серия несимметричных гидроксibenзилфенолов, включающих 2,6-диизоборнильный фрагмент и проведена наработка этих соединений.

Изучено стабилизирующее действие изоборнилфенолов и их аминотетильных производных, а также гидроксibenзилфенолов эпоксиангидридного полимера в процессе термического старения.

Впервые изучены физико-химические особенности получения эпоксиполимерного композиционного материала содержащего произ-

водные микрокристаллической целлюлозы с привитыми активными группами (аминобутил-, меркапто-, тозилатцеллюлоза) и разработаны температурно-временные режимы получения полимерных композитов, содержащих производные целлюлозы с повышенными прочностными характеристиками (прочность на изгиб увеличивается на 10-15 %, температура стеклования возрастает на 20-25 %). Исследована реакционная способность фенолсодержащей целлюлозы с компонентами эпоксиполимерной матрицы.

**5. Программа Фундаментальных исследований Президиума РАН № 9 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»** (координатор академик Золотов Ю.А.).

*45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов*

**6. Программа Фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 «Фундаментальный базис инновационных технологий оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья, необходимого для модернизации экономики России».**

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

*Руководитель проекта д.х.н. Рябков Ю.И.*

Для кварц-рутилового (лейкоксового) сырья Ярегского месторождения проведены сравнительные экспериментальные исследования процессов обогатительной переработки методами карботермии, автоклавной переработки и флотации с целью выработки новых подходов к переработке труднообогащаемого сырья и определения оптимальной схемы обогащения. Показано, что карботермическая схема обработки лейкоксенового концентрата (ЛК) позволяет получать субмикроразмерные частицы оксидов, оксикаридов или карбидов титана и кремния. Определены условия автоклавной

Проект 12-П-3-1024 «Адаптация метода рК-спектроскопии к изучению кислотно-основных свойств и структуры ионогенных биополимеров и их производных».

№ гос. рег. 01201268044.

*Руководитель проекта к.х.н. Фролова С.В.*

Исследованы компоненты биополимерного комплекса: целлюлоза, лигнин, пектин, выделенные из природных объектов растительного происхождения, установлена взаимосвязь между структурой и их свойствами (в т. ч. в зависимости от состава и природного происхождения), проведены сравнительные исследования структуры и свойств исходных и модифицированных форм ионогенных биополимеров, сделано прогнозирование потенциально возможного их применения.

переработки ЛК, позволяющие получить смесь тонкодисперсных порошков рутила и анатаза.

Синтезированы новые сераорганические соединения – органические сульфиды, сульффонаты, сульфокислоты и нефтяные сульфоксиды, которые были впервые испытаны в качестве флотореагентов для выделения диоксида титана из лейкоксенового флотоконцентрата (промышленный продукт) и обедненных отходов обогащения Ярегской обогатительной фабрики. Сульфоксиды, полученные из нефтяных сульфидов проявили высокую флотоактивность по отношению к механоактивированному диоксиду титана, в результате получен диоксид титана, соответствующий требованиям ГОСТ для пигментов.

Гидротермальная обработка кварцрутилового сырья в присутствии оксидов переходных металлов обеспечивает синтез титанатов этих металлов. Синтез титанатов кобальта и никеля с ильменитоподобной структурой, с высокой дисперсностью (60-100 нм) показал, что эти продукты по качеству сопоставимы с ГТС титанатами, полученными в системах на основе более дорогих реагентов - солей органических кислот титана, кобальта и никеля.

На основании результатов исследований по проекту выработаны предложения для оптимизации технологических схем промышленного обогащения титанооксидного сырья.

Подготовлены материалы и направлена на экспертизу заявка на изобретение на способ

обогащения титановых минералов, получение нанопродуктов обогащения для получения на-нокомпозитов.

## СВЕДЕНИЯ О ВАЖНЕЙШИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ В ИНТЕРЕСАХ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

**1. Проект № 12-33-2-004-АРКТИКА «Разработка научных основ формирования морозостойких гетерогенных эластичных композитов на основе полиуретанов и создание материалов, работоспособных в экстремальных условиях Крайнего Севера и Арктики при температурах до минус 50 – минус 60°С».**  
*Руководитель: чл.-корр. РАН Кучин А.В.*

Разработаны методики синтеза нанодисперсных и наноструктурированных оксидов металлов и кремния с использованием методов золь-гель, методики контролируемой химической и физической модификации поверхности порошков.

Получены водные и органические устойчивые дисперсии оксидов алюминия, кремния, титана, железа, магния. Все системы полностью охарактеризованы: определены размеры частиц дисперсной фазы (средний гидродинамический диаметр частиц не более 100 нм), потенциал поверхности, динамическая вязкость, рН среды (для водных систем), концентрация дисперсной фазы. Определены рК кислотно-основных центров на поверхности нанодисперсных наполнителей методом потенциометрического титрования.

## НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО ПРОГРАММАМ ТЕМАТИЧЕСКИХ ОТДЕЛЕНИЙ РАН

### Отделения химии и наук о материалах РАН

**1. Программа ОХНМ РАН № 3 «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» (координатор академик А.Р. Хохлов).**

Проект 12-Т-3-1026 «Функционализация биополимеров химическими и физико-химическими методами для создания новых композиционных материалов».

№ гос. рег. 01201268043.

Руководитель проекта д.х.н. Демин В.А.

Получены производные целлюлозы, модифицированные фенольным соединением и частицами нанодисперсных оксидов алюминия и кремния. Изучены физико-химические про-

цессы, протекающие при синтезе органо-неорганического композиционного материала методами ДСК, ИК- Фурье, рК-спектроскопии. Производные целлюлозы протестированы в качестве наполнителей эпоксиполимерных композиционных материалов (ЭПКМ), проведена оценка их физико-механических характеристик в зависимости от природы и количества модифицирующего компонента. Показано, что наиболее эффективным модификатором ЭПКМ, повышающим его теплостойкость является фенольное соединение целлюлозы, в присутствии же интеркалированной частицами оксида алюминия целлюлозы повышаются прочностные характеристики композиционного материала.

## 2. Программа ОХНМ РАН № 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Проект №12-Т-3-1004 «Использование древесной зелени хвойных пород для создания комплекса высокоактивных препаратов».

№ гос. рег.01201268042.

*Руководитель проекта к.х.н. Хуршкайнен Т.В.*

Выделены экстрактивные соединения древесной зелени пихты, ели и сосны, проведено разделение и сравнительное исследование состава экстрактов. На основе эмульсионных экстрактов получен фунгицидный препарат из древесной зелени ели. Разработаны новые кормовые добавки для животных на основе экстрактивных соединений древесной зелени пихты. Природные кормовые добавки являются альтернативой синтетическим антибиотикам. Новые кормовые добавки обладают ростостимулирующим, адаптогенным и иммуностимулирующим действием на животных, положительно влияют на их воспроизводительные качества.

На основе природных монотерпеноидов синтезированы феромоны и аттрактанты для мониторинга и борьбы с вредителями хвойных лесов, проведены испытания. В 2012-13 гг. впервые в России были проведены испытания потенциальных аттрактантов для мониторинга большого черного усача (*Monochamus galloprovincialis*) – вредителя хвойных лесов и деловой древесины. Определен наиболее эффективный состав привлекающей смеси, состоящей из  $\alpha$ -пинена, 2-ундецилоксиэтанола, ипсенола, 2-метилбутенола и этанола. Подобрана наиболее оптимальная концентрация основных компонентов.

## 3. Программа ОХНМ РАН № 7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

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

№ гос. рег.01201268041.

*Руководитель проекта член-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.*

Определены технологические параметры эмульсионной экстракции хвойной древесной зелени в экстракционных аппаратах различного типа. Разработана технология получения и проведена наработка опытных партий продуктов переработки сырья. В ходе выполнения проекта впервые изучена возможность выделения водорастворимых полисахаридов древесной зелени пихты с применением нетрадиционных подходов с исключением стадии освобождения сырья от жирорастворимых веществ, а также с применением аппарата кавитационного принципа действия (S-эмульгатора). Выделены водорастворимые полисахариды и гемицеллюлозы из древесной зелени пихты; проведена оптимизация процесса выделения. Проведена структурно-химическая трансформация выделенных полисахаридов в порошковые формы и производные полисахаридов. Проведено изучение динамики накопления водорастворимых полисахаридов древесной зелени ели.

## 4. Программа ОХНМ РАН № 9 «Медицинская и биомолекулярная химия».

Проект № 12-Т-3-1020 «Биомиметические антиоксиданты на основе порфиринов и терпенофенолов».

№ гос. рег. 01201268050.

*Руководитель проекта д.х.н. Белых Д.В.*

Получен неописанный ранее тетра-(мезо-арил)-порфирин, содержащий изоборнилные заместители. Впервые показана принципиальная возможность использования 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида (а также его устойчивость) в реакции тетрапиррольной конденсации и продемонстрировано, что использование данного альдегида приводит к целевому тетра-(мезо-арил)-порфиру с выходом до 20%. Аналогичные результаты по выходам были получены и в условиях масштабирования реакции.

Впервые синтезированы новые тетра(мезо-арил)порфирины на основе (+)- и (-)-энантиомеров 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида, а также комплексы с катионами некоторых переходных металлов на основе порфирина с мезо-диастереомерными 4-гидрокси-3,5-диизоборнилфенильными заместителями.

Впервые показано, что антиоксидантное действие порфирина с мезо-диастереомерными 4-гидрокси-3,5-диизоборнилфенильными

заместителями обусловлено не только суммарным эффектом четырех терпенофенольных заместителей, но и наличием в молекуле порфиринового макроцикла.

### 5 Программа ОХНМ РАН №1.

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

№ гос. рег. 01201362458.

*Руководитель проекта д.х.н. Рубцова С.А.*

Выявлены закономерности окисления диоксидом хлора терпеновых тиолов пинановой структуры: 3-сульфанилмиртанол, 10-сульфа-

нилизопинокамфеол, *транс*-вербентиол и миртентиол. Показана зависимость продукта реакции от соотношения реагирующих компонентов: увеличение количества окислителя приводит к поэтапному образованию продуктов с нарастающей степенью окисления серы: дисульфиды – тиолсульфонаты – сульфохлориды – эфиры и сульфокислоты. Установлено влияние природы растворителя на направление реакций: окисление тиолов в водном пиридине приводит к количественному образованию сульфокислот, а в дихлорметане – к соответствующим сульфохлоридам. На примере окисления диметилсульфоксида диоксидом хлора установлены кинетические закономерности и предложен механизм реакции.

## МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ПРОЕКТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ФИНАНСИРУЕМЫЕ ИЗ СРЕДСТВ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН В 2012-2014 гг.

### 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.

1. Проект 12-М-23-2052 «Разработка физико-химических основ создания материалов для СВЧ техники на основе ферритов со структурой ильменита».

*Руководитель проекта от Института физики металлов УрО РАН д.ф.-м.н. Ринкевич А.Б.*

*Руководитель проекта от Института химии Коми НЦ УрО РАН д.х.н. Рябков Ю.И.*

Установлены основные закономерности формирования частиц анизотропной формы при гидротермальном синтезе титанатов двухвалентных металлов. Выявлена и экспериментально показана роль органических реагентов (полиэтиленгликоля, карбоновых кислот), кислотности среды в формировании габитуса частиц оксидов (титанатов и их прекурсоров).

Разработаны методики синтеза ильменитоподобных титанатов  $Mg_{(1-x)y}M_xFe_yTiO_3$ , где  $M=Mn, Fe, Co, Ni$  с заданным соотношением магнитных и немагнитных атомов в катионных подрешетках ильменитовой структуры, что будет использовано при проектировании магнитогradientных материалов.

Отработаны технологические схемы получения композитов на основе эпоксиполимерных матриц, наполненных порошками железо-

содержащих титанатов (ферритов) различной дисперсности и морфологии.

2. 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».

*Руководитель проекта от Института геологии Коми НЦ УрО РАН Котова О.Б.*

*Руководитель проекта от Института химии Коми НЦ УрО РАН д.х.н. Рубцова С.А.*

На основе данных, опубликованных в научной и научно-технической литературе и результатов экспериментальных исследований, проведенных в Институте химии, выбраны типы серасодержащих соединений, потенциально обладающих высокой флотоактивностью и синтезирован ряд сераорганических соединений, содержащих сульфидную и сульфоксидную группы. Экспериментальные исследования процесса флотации с использованием 15 новых сераорганических соединений показали наибольшую активность веществ-собирателей для смеси сульфоксида с талловым маслом, в

результате чего достигнут выход диоксида титана в пенном продукте 85-90%, что в 1,5-1,7 раза выше по сравнению со штатным собирателем, используемым на обогатительных фабриках, перерабатывающих титанооксидное сырьё. Расширена номенклатура органических реагентов и обоснован выбор наиболее эффективных собирателей, в том числе из полученных нами кетосульфидов и кетосульфоксидов – перспективных комплексобразователей. Проведен анализ сульфоксидов природного происхождения, содержащихся в тяжелых фракциях нефти Ярегского и Арланского месторождений. Оптимизирована схема синтеза активных сераорганических флотореагентов. Нарботаны опытные партии для испытания в опытно-промышленных условиях на Ярегском горно-химическом комбинате.

3. 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».

*Руководитель проекта от Института геологии Коми НЦ УрО РАН Лютюев В.И.*

*Руководитель проекта от Института химии Коми НЦ УрО РАН Ситников П.А.*

Разработка метода синтеза оксидциркониевых материалов заданной дисперсности. Изучены механизмы радиационных повреждений в диоксиде циркония, что представляет также интерес в плане развития методик геологических датировок на основе циркона и продуктов его радиогенного распада. Нанодисперсный аморфный продукт синтезирован при взаимодействии гидрата оксихлорида циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с 25% водным раствором аммиака при комнатной температуре и  $pH = 8$ . Размер частиц порошков варьировался от 0,1 мкм до 1 мм, преобладающий размер кристаллитов был менее 0,1 мкм. Все полученные порошки диоксида циркония имели аналогичный состав –  $Zr_{0,988-0,986}Hf_{0,012-0,014}O_2$ . Установлено, что температура финишного процесса кристаллизации в диапазоне 450–550°C не влияет на фазовый состав конечного продукта. Радиационно-стимулированная трансформация парамагнитных центров обратима, восстановление исходного состояния достигается отжигом при 300°C. При

высоких температурах отжига (более 900°C) структура поверхности изменяется, что, в частности, проявляется в отличии ЭПР-параметров высокотемпературных  $Zr^{3+}$ -центров от параметров аналогичных центров, генерируемых при кристаллизации исходного порошка в температурном интервале 450–550°C.

**Фундаментальные исследования, выполняемые УрО РАН совместно с организациями СО РАН в 2012-2014 гг.**

1. Проект 12-С-3-1007 «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкция целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов».

№ гос. рег. 01201268040.

*Руководитель проекта чл.-корр. РАН Кучин А.В., академик Сакович Г.В. (ИПХЭТ, г. Бийск).*

Исследован отход переработки древесной зелени пихты (шрот) в качестве сырьевого источника полисахаридов и глюкозно-пентозных сиропов. Проведена химическая и физико-химическая активация лигноцеллюлозы с применением высокотемпературных щелочных, окислительных делигнификаций и S-эмульгирования для увеличения эффективности последующей биоконверсии выделенного полисахаридного комплекса. Проведено тестирование подготовленных субстратов на пригодность к ферментативной деструкции мультиэнзимным комплексом. Проведено изучение остатков биомассы, неактивной к воздействиям ферментных препаратов, а также в некоторых случаях исследование моносахаридного состава полученных гидролизатов.

2. Проект 12-С-3-1019 «Мембранно-каталитические системы на основе модифицированной пористой керамики».

*Руководитель проекта к.х.н. Дудкин Б.Н.*

Впервые разработан способ получения рабочих слоев мембран золь-гель способом из неорганических прекурсоров на основе наночастиц оксида алюминия, допированного оксидом железа (III), с использованием в качестве подложки макропористой керамики кордиеритового состава из минерального сырья Республики Коми. Одним из важнейших результатов является разработка способа получения мембранно-каталитических систем с использо-

ванием алюмооксидных волокон, наноразмерных в поперечном и микроразмерных в продольном направлении. Главным преимуществом волокнистых керамических мембран, при сопоставлении их свойств с порошковыми керамическими, является их высокая производительность, что обусловлено возможностью достижения в волокнистой системе значительно меньшей плотности упаковки и большой величины открытой пористости. Средний размер пор селективного слоя из нановолокон оксида алюминия, рассчитанный по ветви десорбции, составляет 6,1 нм, удельная производительность 300  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$ . Адаптацией метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза были получены высокоэффективные мембранно-каталитические системы на основе оксидов металлов ( $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ) в реакции окисления CO. Разработаны и изучены эффективные мембранно-каталитические системы с активным слоем на основе оксида магния, допированного оксидами кобальта, железа, никеля или ванадия. Показана их высокая каталитическая активность в реакциях конверсии угарного газа и окислительного дегидрирования пропана.

#### Проекты Программы инициативных фундаментальных исследований

1. Проект №12-У-3-1014 «Керамические мембраны асимметричного типа на основе волокнистой формы оксида алюминия».

*Руководитель проекта к.х.н. Дудкин Б.Н.*

Разработан способ получения пористой кордиеритовой керамики с использованием серпентинита, каолинита, бокситов. Керамика обладает высокими значениями открытой пористости и проницаемости по воде. Размер пор варьируется от 5 до 10 мкм и, по классификации IUPAC, данная керамика относится к макропористой и может быть использована в процессах микрофльтрации или в качестве подложек для получения ультрафльтрационных керамических мембран.

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

*Руководитель проекта д.х.н. Рябков Ю.И.*

Определены оптимальные концентрации углеродных наночастиц в эпоксиангидридном полимере, которые составили для углеродных нанотрубок (УНТ) – 0,005-0,1 масс.%, для углеродных нановолокон (УНВ) – 0,1 масс.%, для смеси углеродных наноматериалов (УНТ+УНВ) – 0,1 масс.%, для сажи – 1,5-2 масс.%.

Проведена модификация углеродных наночастиц (УНТ, УНВ, УНТ+УНВ, сажа) смесью серной и азотной кислот с целью функционализации поверхности для обеспечения прочной связи полимер-УНМ.

Установлено, что в результате введения в полимер функционализированных нанотрубок и нановолокон прочность повысилась на 20-25%, смеси нанотрубок с нановолокнами – на 25-30%, по сравнению с полимерами, содержащими необработанные углеродные наноматериалы. По сравнению с чистым полимером добавка функционализированных УНМ позволяет повысить прочность на изгиб на 20-50%. Повышение физико-механических характеристик композиционного материала происходит за счет образования прочных ковалентных связей при взаимодействии функциональных групп на поверхности углерода с эпоксидными группами, обеспечивающих сильное межфазное взаимодействие углеродных наночастиц с полимером.

Изучена кинетика отверждения эпоксиангидридной системы в присутствии модифицированной сажи в изотермических условиях. Методом Аврамы рассчитана энергия активации полимеризации, которая составила 86 кДж/моль. Для чистого связующего рассчитана этим методом энергия активации составила 106 кДж/моль.

3. Проект №12-У-3-1015 «Асимметрический синтез полифункциональных монотерпеноидов».

*Руководитель проекта д.х.н. Рубцова С.А.*

Синтезированы новые сульфиды с неометановым фрагментом на основе *D*-фруктозы, *D*-глюкозы и *D*-галактозы с выходами до 95 % через промежуточное образование их моноацетон- и диацетонпроизводных. Осуществлено асимметрическое окисление синтезированных сульфидов ахиральными окислителями (*m*-CPBA, TBHP/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , CHP/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ ) до сульфоксидов с различной диасереоселективностью (*de* – до 65 %). Проведено исследование токсичности, мембранопротекторных и ан-

тиоксидантных свойств полученных сераорганических соединений на модели  $H_2O_2$ - и ААРН-индуцированного гемолиза эритроцитов крови.

Бромированием изопинокамфона и *цис*-вербанона дибромидом кислоты Мельдрума синтезированы с селективностью 92-98% 2 $\alpha$ -бром,10 $\beta$ -пинанона-3 и 3 $\alpha$ -бром,10 $\beta$ -пинанона-4 соответственно. 3 $\alpha$ -Бром,10 $\beta$ -пинанон-4 получен впервые, его структура подтверждена методом РСА. Установлено, что при бромировании ментона дибромидом кислоты Мельдрума в основном образуется смесь диастереомерных 2-бромментонов в соотношении 2:1. При окислительном бромировании изопинокамфеола системой  $Ce(III)-LiBr-H_2O_2$  происходит перегруппировка пинановой структуры в борнановую с образованием смеси 6-*эндо*- и 6-*экзо*-бромкамфоры в соотношении 5:1.

*Ориентированные фундаментальные исследования*

1. Проект №13-3-024-КНЦ «Разработка физико-химических основ технологии комплексной переработки кварц-рутилового сырья для создания новых производств по выпуску нанопорошков и композиционных материалов на их основе».

Руководитель проекта д.х.н. Рябков Ю.И.

Оптимизированы ряд стадий технологических процессов обогатительной переработки ЛК и получены продукты, являющиеся основой для конкурентоспособных материалов – нанопорошки оксидов и карбидов титана, кремния высокотехнологичная керамика и композиты на их основе (оксидные или карбидные соединения).

*Проекты молодых ученых и аспирантов  
УрО РАН*

1. Проект № 14-3-ИП-33 «Серосодержащие терпенофенолы – новые высокоэффективные антиоксиданты».

Руководитель проекта к.х.н. Шумова О.А.

В процессе выполнения проекта синтезированы новые серосодержащие производные 2,6-диизоборнил-4-метилфенола: тиол, сульфид, дисульфид, строение которых было установлено методами ИК- и ЯМР спектроскопии и подтверждено элементным анализом. Проведена оценка антиоксидантной и мембранопро-

текторной активности новых соединений на модели гемолиза эритроцитов в условиях окислительного стресса, индуцируемого пероксидом водорода.

2. Проект № 14-3-НП-3 «Синтез тетраарилпорфиринов с изоборнильными заместителями и комплексов переходных металлов на их основе».

Руководитель проекта к.х.н. Буравлёв Е.В.

Изучена реакция смешанной тетрапиррольной конденсации с участием *мезо*-диастереомера 3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегида и 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида. Синтезирован тетраарилпорфирин на основе *мезо*-диастереомера 3,5-диизоборнил-4-гидроксibenзальдегида и на его основе получена серия комплексов переходных металлов.

3. Проект № 14-3-НП-208 «Химическая модификация полисахаридов для получения алюмооксидных материалов».

Руководитель проекта к.х.н. Кривошапкин П.В.

Осуществлен темплатный синтез алюмооксидных волокон с применением производных целлюлозы и золь-гель систем и растворов солей в качестве прекурсоров алюмооксидных материалов. Исследована морфология и структура полученных производных полисахаридов и неорганических материалов, полученных темплатным методом. Для получения алюмооксидных материалов темплатным методом были применены простые эфиры целлюлозы: цианоэтил-, амидоэтил- и карбоксиметилцеллюлоза, которые ранее не применялись в качестве темплатов для получения неорганических материалов. Образцы, полученные с применением золь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают значительно более высокими текстурными характеристиками, чем в случае полученных после пропитки AlCl<sub>3</sub>, что связано с наличием собственной развитой поверхности наночастиц золя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характеристики получаемых алюмооксидных волокон и область их применения могут быть заданы сочетанием направленной функционализации целлюлозного темплата и природой прекурсора неорганического материала.

4. Проект №12-3-ИП-26 «Разработка эпоксидных полимерных композиционных материалов,

содержащих производные полисахаридов с аминогруппами».

Руководитель проекта Васенева И.Н.

Получены эпоксидные композиционные полимеры, модифицированные производными полисахаридов, содержащими аминогруппы, с целью создания высокопрочных, теплостойких пластиковых материалов. Увеличены физико-механические (на 35%) и теплофизические (на 16,5%) свойства материалов за счет образования химических связей между молекулами синтетических и природных полимеров.

*Поддержка научных конференций и школ*

1. Проект 14-3-МШ-30 «Поддержка Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов».

Руководитель проекта к.х.н. Кривошапкин П.В.

Проведена Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов». 26-30 мая 2014 г., г. Сыктывкар. Представлено и обсуждено 36 устных секционных и 12 стендовых докладов, проведено 11 лекций в рамках школы для молодых ученых. Список авторов докладов включает 181 человек из России, Украины, Казахстана, Узбекистана. Очное участие в работе конференции приняли 113 человек, среди которых 1 член-корреспондент РАН, 8 докторов наук, 15 кандидатов наук, 27 аспирантов, 56 студентов, 2 школьника.

## *Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания*

**ПРЕМИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ** за цикл работ «Фундаментальные и прикладные основы ресурсосберегающих биотехнологий для создания полифункциональных продуктов из растительного сырья Республики Коми» вручена:

заведующей лабораторией «Химии растительных полимеров», кандидату химических наук **Удортиной** Елене Васильевне;

главному научному сотруднику, доктору химических наук **Демину** Валерию Анатольевичу;

младшему научному сотруднику **Кувшиновой** Ларисе Александровне;

старшему научному сотруднику, кандидату химических наук **Фроловой** Светлане Валерьевне;

научному сотруднику, кандидату химических наук **Щербаковой** Татьяне Петровне.

научному сотруднику, кандидату химических наук **Торлопову** Михаилу Анатольевичу;

аспиранту, младшему научному сотруднику **Королевой** Марии Сергеевне;

**СТИПЕНДИЮ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КОМИ** в области научных исследований для аспирантов получила: аспирант, младший научный сотрудник **Рочева** Татьяна Кирилловна.

### **ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА:**

*Министерства экономического развития Республики Коми* вручена:

заместителю директора по научной работе, доктору химических наук **Рубцовой** Светлане Альбертовне.

*Министерства образования Республики Коми* вручена:

ведущему научному сотруднику, доктору химических наук **Чукичевой** Ирине Юрьевне.

*Министерства развития промышленности и транспорта Республики Коми* вручена:

директору Института, чл.-корр. РАН **Кучину** Александру Васильевичу.

*Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми* вручена:

старшему научному сотруднику, кандидату химических наук **Фроловой** Светлане Валерьевне.

### **БЛАГОДАРСТВЕННЫЕ ПИСЬМА:**

*Министерства экономического развития Республики Коми* получили:

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

заместитель директора по общим вопросам **Романтеев** Вадим Николаевич.

*Министерства образования Республики Коми:*

ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук **Дудкин** Борис Николаевич.

*Министерства развития промышленности и транспорта Республики Коми:*

**Чукичев** Валерий Михайлович.

*Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми:*

научный сотрудник, кандидат химических наук **Лоухина** Инна Владимировна.

### **ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА РАН И ПРОФСОЮЗА РАБОТНИКОВ РАН** вручена:

заведующей лабораторией «Химии растительных полимеров», кандидату химических наук **Удортиной** Елене Васильевне;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Щербаковой** Татьяне Петровне;

научному сотруднику,  
кандидату геолого-минералогических наук  
**Назаровой** Людмиле Юрьевне;

заведующему лабораторией,  
доктору химических наук  
**Садыкову** Раису Асхатовичу;

старшему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Хуршайнен** Татьяне Владимировне;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Логиновой** Ирине Валериановне.

#### **ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

вручена:

заведующей канцелярией  
**Друговой** Марине Владимировне;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Белому** Владимиру Александровичу;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Сударикову** Денису Владимировичу;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Торлопову** Михаилу Анатольевичу;

старшему научному сотруднику,  
доктору химических наук  
**Белых** Дмитрию Владимировичу;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Буравлеву** Евгению Владимировичу;

инженеру по патентной и изобретательской  
работе **Жеребцовой** Светлане Александровне.

#### **ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА** вручена:

младшему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Кривошапкиной** Елене Федоровне;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Лезиной** Ольге Михайловне;

научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Королевой** Алле Альбертовне;

старшему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Истомину** Павлу Валентиновичу;

младшему научному сотруднику  
**Васеновой** Ирине Николаевне;

ведущему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Пийр** Ирине Вадимовне.

**БЛАГОДАРСТВЕННОЕ ПИСЬМО  
КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА** вручено:  
младшему научному сотруднику  
**Попову** Алексею Владимировичу;

научному сотруднику  
**Дворниковой** Ирине Александровне;

старшему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Ситникову** Петру Александровичу;

младшему научному сотруднику  
**Кувшиновой** Ларисе Александровне;

младшему научному сотруднику  
**Макаровой** Елене Николаевне;

научному сотруднику,  
кандидату геолого-минералогических наук  
**Назаровой** Людмиле Юрьевне;

младшему научному сотруднику,  
кандидату химических наук  
**Истоминой** Елене Иннокентьевне;

документоведу  
**Андреевой** Наталье Владимировне;

ведущему экономисту  
**Эйхман** Елене Ивановне;

ведущему инженеру по ОТ и ТБ  
**Ларионову** Валерию Ивановичу;

главному бухгалтеру  
**Лобановой** Татьяне Витальевне.

**ПОЧЕТНОЕ ЗВАНИЕ «ВETERАН КОМИ  
НАУЧНОГО ЦЕНТРА»** получили:

ведущий технолог  
**Зайнуллина** Елена Николаевна;  
заместитель директора по общим вопросам  
**Романтеев** Вадим Николаевич;

помощник директора  
**Кожемякина** Тамара Ивановна;

ученый секретарь,  
кандидат химических наук  
**Клочкова** Ирина Владимировна;

старший научный сотрудник,  
доктор физико-математических наук  
**Секушин** Николай Александрович;

старший научный сотрудник  
кандидат химических наук  
**Фролова** Лариса Леонидовна;

научный сотрудник  
**Ипатова** Елена Устиновна.

## Диссертации, ученые звания

### КОРОЛЕВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА

19 ноября 2014 г. в г. Екатеринбург на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН состоялась защита диссертации «Структура и физико-химические свойства допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$  ( $m - \text{Cr, Fe}$ ) на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

*Научный руководитель:*

к.х.н., доцент Пийр И.В.

*Официальные оппоненты:*

к.х.н., старший научный сотрудник Горелов В.П. (ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН);

д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Красненко Т.И. (ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН).

*Ведущая организация:* Институт химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет».

*Актуальность работы.* Сложные оксиды на основе титанатов висмута обладают комплексом интересных электрофизических и магнитных свойств и активно исследуются в настоящее время с целью получения новых практически востребованных материалов на их основе. Так, пироклор  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  привлекает внимание как диэлектрик, обладающий набором требуемых свойств: высокой диэлектрической константой, малыми диэлектрическими потерями и низким температурным коэффициентом емкости, которые позволяют уменьшить размер конденсаторов, а также снизить затраты на материалы. Замещенные титанаты висмута на основе известного сегнетоэлектрика  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  перспективны в качестве бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов и в качестве мультиферроиков. Одним из возможных способов решения проблемы улучшения термической стабильности титанатов висмута пироклоров, ограничивающей возможности их практического использования, а также, изменения электрофизических свойств, явля-

ется допирование этих соединений атомами разных элементов. Систематическое исследование замещенных титанатов висмута со структурой слоистого перовскита не проводилось, а сведения о получении допированных титанатов висмута со структурой пироклора единичны и разрознены. Соединения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  незначительно отличаются соотношением атомов висмута и титана, но кардинально различаются по структуре. В  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  со структурой слоистого перовскита атомы с малыми радиусами распределяются в октаэдрических позициях титана, тогда как в структуре пироклора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  их распределение возможно как в позициях титана, так и в позициях висмута, что влияет на свойства соединений и может быть скорректировано легированием переходными металлами, в частности хромом и железом. Образующиеся в результате допирования вакансии в катионной и анионной под решетках структуры пироклора обуславливают возможность ионного транспорта. Таким образом, допирование титанатов висмута хромом и железом позволяет варьировать как магнитные свойства, так и электрические. Изучение катионного распределения допирующих атомов в пироклорах, влияния природы замещающего металла и его локального расположения на термическую стабильность и функциональные свойства соединений является важным теоретическим аспектом данной работы. Исследования электрических и магнитных свойств новых соединений на основе титанатов висмута позволят получить информацию о состоянии и взаимодействии атомов парамагнитных металлов, первичную характеристику электрических и транспортных свойств в широком диапазоне температур. Результаты такой работы позволят определить направления последующих практически важных исследований.

*Цель работы* установление закономерностей влияния атомов хрома и железа на строение, термическую стабильность, магнитные, электрические и транспортные свойства  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ).

*Задачи исследования:*

1. Модификация методов синтеза хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пирохлора и слоистого перовскита для получения порошков с заданной дисперсностью, синтез соединений.
2. Установление областей гомогенности хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пирохлора  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  и слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ).
3. Определение области термической устойчивости (на воздухе, в атмосфере водорода) и установление термодинамических и электрофизических характеристик  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) (температуры перитектики, температуры фазовых превращений, коэффициентов Зеебека).
4. Изучение распределения атомов хрома и железа в катионных позициях структуры пирохлора.
5. Изучение факторов, влияющих на магнитное поведение и агрегацию атомов хрома и железа в  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ).
6. Изучение общей электропроводности титанатов висмута  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) в зависимости от температуры, содержания допирующего металла, парциального давления кислорода и оценка доли ионной составляющей проводимости.

*Научная новизна работы:*

1. Впервые получены стабильные в широком интервале температур хром- и железосодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ;  $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$ ,  $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$ ).
2. Предложены модели распределения атомов хрома и железа по кристаллографическим позициям пирохлора в  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) и выявлены особенности магнитного поведения.
3. Впервые получены твердые растворы замещения титаната висмута со структурой слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) в широком концентрационном интервале замещающих атомов и выявлены их особенности структуры и магнитного поведения, фазовые переходы.
4. Установлены термодинамические и электрофизические характеристики (температуры перитектики, температуры фазовых превращений, коэффициенты Зеебека)  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ).

5. Впервые показано, что в слоистом перовските  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) явно выражена ионная проводимость для трехслойных  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12,5}$  ( $x < 0,5$ ) и всех хромсодержащих  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12,5}$  при  $t \geq 450$  °C, а для четырехслойных  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12,5}$  ( $x \geq 0,68$ ) при  $t \geq 600$  °C.
6. Впервые исследована общая проводимость  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7,5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, полученные результаты свидетельствуют о смешанном электронно-ионном типе проводимости.

*Теоретическая и практическая значимость работы.* Теоретическая значимость работы определяется научной новизной полученных сведений, важных для характеристики замещенных титанатов висмута. Полученные результаты являются научной основой для получения новых материалов на базе замещенных титанатов висмута, которые стабильны до температур плавления и обладают в зависимости от условий широким спектром востребованных свойств (диэлектрики, конденсаторы, ионные и смешанные проводники, фотокатализаторы).

Результаты по определению распределения атомов допирующих металлов по катионным позициям в структуре пирохлора существенны для понимания межатомных взаимодействий в соединениях. Эти данные представляют значительный интерес и для практических задач, поскольку катионное распределение влияет на количество вакансий в катионной и анионной подрешетках и, таким образом, на транспортные свойства сложных оксидов.

Хром- и железосодержащие титанаты висмута пирохлоры, в связи с установленной в них ионной (кислородной, протонной) проводимостью, перспективны как основа материалов для электронных и электрохимических устройств (мембран, газовых сенсоров).

**МАКАРОВА ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА**

24 декабря 2014 г. в г. Новосибирск на заседании диссертационного совета Д 003.045.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН состоялась защита диссертации «Выделение и строение абиеана – пектина пихты сибирской (*Abies Sibirica* L.) на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.10 – Биоорганическая химия.

**Научный руководитель:**

к.х.н., доцент Патова О.А.

**Официальные оппоненты:**

д.х.н., профессор Базарнова Н.Г. (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Алтайский государственный университет);

д.х.н., старший научный сотрудник Абрамова Т.В. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН).

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН

**Актуальность работы.** Пектины представляют собой сложные гетерополисахариды, относящиеся к классу гликаногалактуронанов – кислых растительных полисахаридов. Они входят в состав межклеточного пространства и первичных клеточных стенок молодых растительных клеток, где выполняют многочисленные жизненно важные функции, участвуя в росте, развитии и защите клеточной стенки, в клеточной адгезии, организации пористости стенки. Несмотря на значительные успехи в области структурных исследований пектиновых полисахаридов, в настоящее время тонкая химическая структура и полифункциональные свойства пектинов остаются на стадии обсуждения. Хотя отдельные структурные элементы пектина достаточно хорошо описаны в литературе и их строение выявлено, знания о взаимосвязях различных структурных элементов друг с другом и с другими полисахаридами ог-

раничены и находятся в стадии прений. Идентификация связей в различных структурных элементах пектиновой макромолекулы приведет к более глубокому всестороннему выяснению структуры пектина и, соответственно, к лучшему пониманию растительной клеточной стенки.

Главными объектами изучения полисахаридного состава хвойных растений являлись составляющие древесины ствола – флоэма и камбий (молодые слои древесины, содержащие живые клетки), заболонь и ядро (содержащие в основном отмершие клетки). Показано, что флоэма и камбий характеризуются высоким содержанием пектиновых веществ (4.4-18 %), в то время как заболонь и ядро – низким (0.5-3.8 %). В то же время биологические процессы также активно протекают и в запасующих органах хвойных растений, в частности в древесной зелени, где происходит основное накопление метаболитов, в том числе пектинов, расходуемых в течение многолетних циклов на построение вегетативной массы растения. Известно, что молодые побеги содержат гораздо больше урсоловых кислот, чем старая древесина ствола. Пектиновые полисахариды обнаружены в древесной зелени *Picea obovata*, *Larix sibirica*, *Abies sibirica*, *Pinus sibirica*.

Однако, к настоящему времени исследования пектиновых полисахаридов древесины и запасующих органов хвойных растений ограничиваются изучением моносахаридного состава.

Пихта сибирская *Abies sibirica* Ledeb. – крупное вечнозеленое хвойное дерево, является одной из главных лесообразующих пород таежной зоны европейской части России, Западной и Восточной Сибири. Возможность круглогодичного использования и достаточная обеспеченность сырьевой базой делает древесную зелень пихты перспективным сырьевым ресурсом для получения биологически активных полисахаридов. Эффективное использование древесной зелени пихты затрудняется недостатком сведений о динамике накопления, составе и строении водорастворимых полисахаридов.

**Цель работы:** установление структуры абиеана – пектина древесной зелени *A. sibirica*.

*Задачи исследования:*

1. Выделение, общая химическая характеристика, анализ динамики накопления и характера изменения моносахаридного состава пектиновых полисахаридов и связующих гликанов древесной зелени *A. sibirica* в течение года.
2. Установление общих закономерностей и особенностей строения углеводных цепей пектиновых полисахаридов древесной зелени с помощью методов химии углеводов.

*Научная новизна.* Впервые изучена годичная динамика накопления и характер изменения моносахаридного состава пектинов и связующих гликанов древесной зелени *A. sibirica*.

Впервые установлены структурные элементы пектина древесной зелени *A. sibirica* и показано, что линейная область главной углеводной цепи представлена участками частично метилэтерифицированного 1,4- $\alpha$ -D-галактопиранозилуронана, а разветвленная область – участками частично 2-O- и/или 3-O-ацетилированного RG-I. Боковые углеводные цепи RG-I образованы фрагментами высокоразветвленного 1,5- $\alpha$ -L-арабинана, AG типа I и AG типа II.

*Практическая значимость.* Показано, что многотоннажный отход деревообрабатывающей промышленности – древесная зелень *A. sibirica*, является потенциальным источником отечественного пектина, который может быть

использован в составе функциональных продуктов. На примере *A. sibirica* разработан и запатентован эффективный способ получения пектиновых полисахаридов и связующих гликанов из древесной зелени хвойных растений. Данные о сезонных изменениях состава и содержания полисахаридов древесной зелени *A. sibirica* могут быть использованы при оценке качества и определении сроков заготовки древесной зелени, а также положены в основу разработки новых технологий комплексного использования данного сырья.

Результаты структурного исследования абиенана расширяют возможности для направленного изучения зависимости физиологической и биологической активностей от особенностей структуры макромолекулы. Исследование структуры полисахаридов древесной зелени пихты сибирской позволит расширить знания о структурных особенностях растительных полисахаридов. Данные о химическом строении абиенана могут быть использованы для выявления особенностей строения пектиновых полисахаридов других хвойных растений. Данные по биологической и физиологической активностям указывают на перспективность использования древесной зелени пихты как источника биологически активных веществ, обладающих ростстимулирующим и иммуномодулирующим действием.

**МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2014 г.**

♦ **Кучин Александр Васильевич** – чл.-корр. РАН, директор Института.

1. С 29 июня по 04 июля 2014 г. принял участие в работе V Харбинской Международной научно-технической выставке (г. Харбин, Китай).

Источник финансирования: средства проектов УрО РАН, программа приема и выезда за рубеж №14-БВ-ИХ, средства принимающей стороны.

2. С 04 июля по 09 июля 2014 г. принял участие в XI Китайской Северной Международной научно-технической выставке (г. Маньчжурия, Китай).

Источник финансирования: средства проектов УрО РАН, программа приема и выезда за рубеж №14-БВ-ИХ, средства принимающей стороны.

♦ **Рябков Юрий Иванович** – д.х.н., зав. лабораторией «Керамического материаловедения».

1. С 29 июня по 04 июля 2014 г. принял участие в работе V Харбинской Международной научно-технической выставке (г. Харбин, Китай).

Источник финансирования: средства проектов УрО РАН, программа приема и выезда за рубеж №14-БВ-ИХ, средства принимающей стороны.

2. С 04 июля по 09 июля 2014 г. принял участие в XI Китайской Северной Международной научно-технической выставке (г. Маньчжурия, Китай).

Источник финансирования: средства проектов УрО РАН, программа приема и выезда за рубеж №14-БВ-ИХ, средства принимающей стороны.

3. С 04 октября по 11 октября 2014 г. принял участие в Международной конференции «The 3-rd international conference on competitive materials and technology progress» с устным докладом (г. Мишкольц, Венгрия).

Источник финансирования: средства проектов УрО РАН, программа приема и выезда за рубеж №14-БВ-ИХ.

♦ **Изместьев Евгений Сергеевич** – к.х.н., младший научный сотрудник.

С 03 июня по 07 июня 2014 г. принял участие в V Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» (г. Минск, Беларусь).

Источник финансирования: программы приема и выезда за рубеж, программы УрО РАН.

Продолжали действовать **два договора о сотрудничестве** с зарубежными организациями:

♦ Договор о сотрудничестве в области научно-исследовательской работы между Институтом химии растительных веществ им. акад. 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.

**Прием иностранных ученых**

В 2014 г. Институт химии посетили:

♦ **Зокирова Умида Толибовна** – гражданка Республики Узбекистан, научный сотрудник Института химии растительных веществ им. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан. Цель: стажировка по выполнению научно-исследовательских работ по теме: «Модификация растительных полипренолов» (с 19 февраля по 17 апреля 2014 г.).

Источник финансирования: безвалютный международный обмен.

## Публикации

В 2014 году сотрудниками Института было опубликовано 85 публикаций (без тезисов), из них: 1 глава в коллективной монографии, 2 главы в зарубежной монографии, 1 справочное пособие, 11 статей в зарубежных журналах, 54 статьи в рецензируемых российских журналах.

### **Зарубежные издания:**

1. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений.
2. American Journal of Analytical Chemistry.
3. Solid State Ionics.
4. High temperature ceramic matrix composites 8: Ceramic Transactions.
5. Cellulose Chemistry and Technology.
6. Central European Journal of Chemistry.
7. Carbohydrate Polymers.
8. Сборник научных трудов «Альтернативные источники сырья и топлива».
9. Mendeleev Communications.
10. Analytical Tools and Industrial Applications for Chemical Processes and Polymeric Materials.
11. Химия в интересах устойчивого развития.
12. Химия растительного сырья.
13. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry.
14. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry.
15. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin.
16. Биоорганическая химия / Russian Journal of Bioorganic Chemistry.
17. Журнал неорганической химии / Russian Journal of Inorganic Chemistry.
18. Макрогетероциклы / Macroheterocycles.
19. Бутлеровские сообщения / Butlerov Communications.
20. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины / Bulletin of Experimental Biology and Medicine.
21. Экспериментальная и клиническая фармакология.
22. Материаловедение.
23. Физика и химия стекла.
24. Высокомолекулярные соединения. Серия А.
25. Нефтехимия.
26. Российские нанотехнологии.
27. Радиотехника и электроника / Journal of Communications Technology and Electronics.
28. Евразийский союз ученых.
29. Клеи. Герметики. Технологии.
30. Известия Коми НЦ УрО РАН.
31. Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН.
32. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.
33. Вестник казанского университета.
34. Вестник Казанского технологического университета.
35. Вестник ветеринарии.
36. Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии.
37. Целлюлоза, бумага, картон.
38. Промышленное производство и использование эластомеров.
39. Свиноводство.

## Инновации

### СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

#### 1. Правовая защита научных разработок

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

1. «Новые катализаторы со стабилизирующим эффектом для оксидных композиций», авторы Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., заявка №2014105807, приоритет 17.02.14 г.

2. «Установка для экстракции растительного сырья», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., Ерофеевский Н.И., заявка №2014112160, приоритет 28.03.14 г. (совместная заявка с ООО «НТП Института химии» и ООО «Вэрва»).

3. «Эпоксидный компаунд, наполненный модифицированными полисахаридами», авторы Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Шахматов Е.Г., заявка №2014118169, приоритет 05.05.14 г.

4. «Препарат из древесной зелени ели для повышения урожайности и защиты растений от болезней», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., заявка №2014118174, приоритет 05.05.14 г. (совместная заявка с ООО «НТП Института химии» и ООО «Вэрва»).

5. «Способ получения плотной керамики и керамических композитов на основе карбида титана», авторы Истомина Е.И., Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В., заявка №2014119070, приоритет 12.05.14 г.

6. «Серосодержащие производные 2,6-диизоборнилфенола», авторы Шумова О.А., Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В., заявка №2014144597, приоритет 30.10.14 г.

7. «Способ стимулирования роста и развития табака», авторы Хуршайнен Т.В., Кучин А.В., Плотнокова Т.В., Саломатин В.А., заявка №2014145721, приоритет 13.11.14 г. (совместная заявка с ГНУ ВНИИТТИ Россельхозакадемии, г. Краснодар).

8. «Способ профилактики послеродовых патологий у свиноматок и повышение жизнеспособности поросят», авторы Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., заявка №2014146969, приоритет 21.11.14 г. (совместная заявка с Вятской ГСХА г. Киров, ООО «НТП Института химии КНЦ УрО РАН, ООО «Вэрва»).

9. «Способ очистки сульфатного скипидара», авторы Логинова И.В., Рубцова С.А., Кучин А.В., № 2014153188, приоритет 25.12.14 г.

1.2. Получено 5 патентов РФ на изобретение:

1. №2507225 «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 №2012145921, приоритет 26.10.12, опубл. 20.02.14 г. (совместная заявка с ВолгГТУ).

2. №2516644 «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 №2012145920, приоритет 26.10.12, опубл. 20.05.14 г. (совместная заявка с ВолгГТУ).

3. №2516699 «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, опубл. 20.05.14 г.

4. №2528261 «Способ получения микрокристаллической целлюлозы», авторы Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Кучин А.В., заявка №2013112914, приоритет 22.03.13, опубл. 20.09.14 г.

5. №2536141 «Эпоксидная композиция для высокопрочных, щелочестойких конструкций», авторы Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И., Кучин А.В., заявка №2013103975, приоритет 29.01.13, опубл. 20.12.14 г. (совместная заявка с ООО «Композит», ООО «Композит-Сервис» и ООО «Композит-С»).

На конец 2014 г. поддерживается в силе **34 патента РФ и три свидетельства на товарный знак.**

### **2. Сведения о проектах, реализованных совместно с промышленными предприятиями и отраслевыми НИИ**

Заключен лицензионный договор по использованию исключительного права на научно-технический продукт (ноу-хау): «Сырьевая смесь для изготовления композиционных материалов», лицензиат ООО «Композит-С» (г. Сыктывкар).

### **3. Деятельность малых предприятий**

Институт является учредителем четырех предприятий: ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН» (ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН»), ООО «ВЭРВА», ООО «Композит С», и ООО «Научно-технический, инжиниринговый и образовательный центр».

#### **Предприятие ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН»**

Проводится государственная регистрация фунгицида Вэрва-ель (регистранты ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ООО «ВЭРВА»). В соответствии с ФЗ №174 проведена государственная экологическая экспертиза нового препарата Вэрва-ель. Для этого: подготовлены материалы оценки воздействия на окружающую природную среду хозяйственной деятельности, в администрации г. Сыктывкара проведены общественные обсуждения документации, зарегистрирован паспорт безопасности на препарат, проведена санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции. В настоящее время пакет документов сдан в МСХ РФ для получения свидетельства о регистрации.

Произведено 12 т регулятора роста растений Вэрва.

По договору с ЗАО «Институт фармацевтических технологий» (г. Москва) выполнены НИР по теме «Разработка проекта фармакопейной статьи предприятия на фармацевтическую субстанцию гидроксиэтилкрахмал, функционализированный фрагментами 2,6-диизоборнилфенола».

ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН» разработан бизнес-план инновационного проекта «Организация производства нового лекарственного средства, перспективного для комплексной терапии острых ишемических нарушений мозгового кровообращения».

Предприятие получило государственную поддержку инновационной деятельности в форме финансирования инновационных проектов, отобранных на конкурсной основе за счет средств республиканского бюджета Республики Коми.

#### **ООО «Вэрва»**

Выполнен гос. контракт №12049р/22853 от 25.07.2013 г. НИОКР по теме «Разработка технологии получения фунгицидного препарата на основе экстрактивных соединений древесной зелени ели» по программе «СТАРТ 13».

Поданы заявки на патенты:

1. Хуршайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Чукичев В.М. «Препарат из древесной зелени ели для повышения урожайности и защиты растений от болезней». Заявка № 2014118174, дата приоритета 05.05.2014. Заявители: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

2. Чукичев В.М., Ерофеевский Н.И., Хуршайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В. «Установка для экстракции растительного сырья». Заявка № 2014112160, дата приоритета 28.03.2014. Заявители: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

3. Кучин А.В., Хуршайнен Т.В., Филатов А.В., Кубасов О.С., Шемуранова Н.А. «Способ профилактики послеродовых патологий у свиноматок и повышение жизнеспособности поросят». Заявка № 2014146969, дата приоритета 21.11.2014. Заявители: Институт химии, Вятская ГСХА, ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН», ООО «Вэрва».

#### **ООО «Композит С»**

Предложена схема диспергирования наноконпонентов в олигомерных системах для производства наноконпозитов для строительных конструкций.

ООО «Научно-технический, инжиниринговый и образовательный центр» не ведет хозяйственной деятельности.

## РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

- ◆ Проведено обновление базы данных научно-инновационных разработок и проектов, разрабатываемых и реализуемых на территории Республики Коми в государственном учреждении Республики Коми «Центре поддержки развития экономики Республики Коми»:
  - Синтетический слоистый силикат магния.
  - Композиционная керамика корунд / гексаалюминат лантана /алюмооксидное нановолокно.
  - Способ получения сульфата алюминия из слоистых алюмосиликатов.
  - Пористая керамика из минерального сырья.
  - Алюмооксидные материалы различной морфологии, модифицированные оксидом железа (III).
  - Терпенофенолы, обладающие гемореологической активностью.
  - Производные хлорофилла а для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.
  - Организация малого производства (цеха) на базе лесозаготовительного предприятия по получению препаратов для сельского хозяйства на основе комплексной переработки древесной зелени хвойных пород (ВэрваТроицко-Печорск).
  - Композиционный керамический материал на основе  $Ti_3SiC_2$ , полученный методом СВС-компактирования слоевых композиций  $Ti - SiC$ .
  - Карботерический способ переработки кварц- и силикатсодержащего минерального сырья.
  - Клеевые композиции на основе эпоксидных олигомеров для монтажа высоконагруженных конструкций.
  - Фотокатализаторы на основе титанатов висмута, используемые в видимой области спектра.
  - Тонкодисперсные композиционные материалы на основе биополимеров.
  - Материалы медицинского назначения на основе биоразлагаемого и возобновляемого сырья растительного происхождения.
  - Универсальная технология переработки сульфатного скипидара.
- ◆ Высокие технологии. Инновации. Инвестиции «НИ-ТЕСН» (Выставочный комплекс «Ленэкспо» 12-14 марта 2014 г., г. Санкт-Петербург).
  - ◆ XII Международная специализированная выставка «Мир биотехнологии - 2014» (г. Москва, 18-20 марта 2014 г.). На конкурс были представлены и награждены разработки:
    - Биоразлагаемые титаносодержащие материалы на основе растительных полимеров (авторы: Фролова С.В., Удоратина Е.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В.). (Диплом, медаль).
    - Переработка древесной зелени пихты для получения биологически активных добавок. (авторы: Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Чукичев В.М.). (Диплом, медаль).
    - Биологически активные полисахариды из древесной зелени хвойных растений (авторы: Шахматов Е.Г., Макарова Е. Н., Удоратина Е.В., Кучин А.В., Патова О.Н.). (Диплом, медаль).
  - ◆ II Международный экономический форум «БиоКиров-2014» (г. Киров, 17-18 июня 2014 г.). На выставке были представлены следующие проекты:
    - Биоразлагаемые материалы на основе растительных полимеров.
    - Водорастворимые полимер-конъюгаты терпенофенолов – перспективные макромолекулярные фармакологические субстанции.
    - Комплексная переработка растительного сырья с получением биологически активных препаратов.
    - Сульфатированные производные растительных полисахаридов, обладающие антитромбогенной активностью.
    - Субстанция лекарственного препарата ДИБОРНОЛ.
  - ◆ VI Петербургский Международный Инновационный Форум 2014 (г. Санкт-Петербург ВК «Ленэкспо» 1-3 октября 2014 г.)
  - ◆ Международная выставка-конференция инновационных решений «Биоиндустрия 2014» (16-18 октября 2014 г., г. Санкт-Петербург, Комплекс «Ленэкспо»). На конкурс были представлены и в последующем награждены разработки:

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

- *Продукты переработки растительного сырья для фармацевтики и ветеринарии (авторы: Хуршайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Чукичев В.М.). (Диплом и серебряная медаль).*
- *Биодеградируемые порошковые материалы на основе растительных полимеров (авторы: Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В). (Диплом и серебряная медаль).*
- ◆ XVIII международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2014» (Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР», 21-24 октября 2014 г.). На конкурс были представлены и награждены разработки:
  - *Пористая керамика и мембраны на основе природного сырья Республики Коми.*
  - *Допированные титанаты висмута: разработка перспективных фотокатализаторов.*
  - *Разработка гибридных антиоксидантов технического применения (Второе место в финале (диплом и премия).*
  - *Хлорины с фрагментами олигоэтиленгликолей на основе хлорофилла а: синтез и оценка противоопухолевой активности.*
- ◆ III Всероссийский конкурс инновационных работ в области зеленой химии:
  - *Растительные полисахариды: получение и структурно-химическая характеристика (Диплом и памятный подарок).*
  - *Гетерополикислоты – новые катализаторы в экосберегающих процессах структурно-химической трансформации целлюлозы (Диплом и памятный подарок).*
- ◆ Специализированная выставка «ИННОВАЦИЯ – 2014» (г. Сыктывкар «КомиЭКСПО» 1-2 декабря 2014 г.). Диплом участника.
- ◆ V Харбинская международная выставка научно-технических достижений КНР (ХМВНТД) (29 июня 2014 г. – 4 июля 2014 г. Харбин, КНР, Харбинский международный конференционно-выставочный центр).
- ◆ Китайская (Маньчжурская) северная международная научно-техническая выставка (Международный выставочный центр, г. Маньчжуря 4-6 июля 2014 г.)

## Научно-организационная деятельность

### СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ

#### 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. Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН (ИФ Коми НЦ УрО РАН), лаборатория гликологии.
4. Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (ИБ Коми НЦ УрО РАН), лаборатория биотехнологии.
5. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН.
6. Институт химии твердого тела УрО РАН.
7. Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского.
8. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
9. Институт физики металлов УрО РАН.
10. Институт горного дела СО РАН.
11. Институт химической кинетики и горения СО РАН.
12. Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.
13. Институт катализа им. Г.К. Борескова.
14. Гематологический центр РАМН, г. Москва.

#### Сотрудничество с отраслевой наукой:

1. НИИ фармакологии СО РАМН, г. Томск.
2. ФГУП «ВНИИ ХСЗР».
3. Россельхозакадемия ГНУ НИПТИ АПК Республика Коми.
4. ВХИП ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез».

#### В институте ведется сотрудничество с учебными организациями:

1. Научно-методическая работа с Сыктывкарским Лесным институтом (филиал) Федерального Государственного Бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова.

2. Совместные работы в области создания композиционных материалов с Казанским государственным технологическим университетом, кафедра технологии синтетического каучука.

3. Совместные работы в области физико-химических характеристик порошковых целлюлоз с Северным (Арктическим) федеральным университетом, г.Архангельск.

4. Совместные исследования в области изучения надмолекулярной структуры порошковых целлюлоз с Петрозаводским государственным университетом.

5. Совместные работы по плазмохимической обработке целлюлозы с Московским физико-техническим институтом, кафедра физической механики.

6. Совместные работы с Сыктывкарским государственным университетом.

7. Совместные работы с Вятским государственным гуманитарным университетом.

8. Совместные работы с Вятской государственной сельскохозяйственной академией.

9. Совместные работы с Южно-Уральским государственным университетом.

10. Совместные работы с Кировской государственной медицинской академией.

#### Сотрудничество

##### с зарубежными научными организациями:

1. Институт химии растительных веществ им. ак. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.

2. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

3. Институт биохимии и биофизики Польской академии наук (соглашение о научном и техническом сотрудничестве, 2014 г.).

#### Продолжают работать 2 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 5 научно-образовательных центров (НОЦ):

1. НОЦ «Химия и технология наноматериалов».

2. НОЦ «Химия и Технология новых материалов» совместно с Сыктывкарским государственным университетом.

3. «Технология новых материалов» совместно с Ухтинским государственным техническим университетом.

4. НОЦ «Фармакологически активные соединения и их лекарственные формы из растительного сырья» совместно с Кировской государственной академией.

5. Учебно-научный центр (УНЦ) «Физико-химическая биология» совместно с Сыктывкарским лесным институтом, Сыктывкарским государственным университетом).

В 2014 г. 15 сотрудников Института вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете и Сыктывкарском лесном институте, Ухтинском государственном техническом университете:

1. Белых Д.В. – руководитель выполнения квалификационных работ программы специалитета и магистратуры, а также ведет курсы «Металлоорганическая химия», «Супрамолекулярная химия», «Спектральные методы исследования», «Основы научных исследований» Сыктывкарского государственного университета (СГУ).

2. Буравлёв Е.В. – руководитель выполнения выпускных квалификационных работ программы бакалавриата (СГУ).

3. Гурьева Я.А. – руководитель выполнения выпускных квалификационных работ программы специалитета (СГУ).

4. Демин В.А. является зав. кафедрой «ЦБП, ЛХ и ПЭ» Сыктывкарского лесного института (СЛИ).

5. Зайнуллин Г.Г. занимается чтением курса лекций по предмету «Коллоидная химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы» в Сыктывкарском лесном институте.

6. Казакова Е.Г. является старшим преподавателем кафедры теплотехники и гидравлики, проводит лабораторные работы (СЛИ).

7. Кривошапкин П.Н. является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ программы специалитета и бакалавриата.

8. Логинова И.В. занимается чтением курса лекций «Спектроскопическая идентификация органических соединений», является руководителем выполнения квалификационных работ.

9. Пийр И.В. является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ в СГУ, доцент кафедры химии в Ухтинском государственном техническом университете.

10. Рубцова С.А. является председателем ГЭК в Сыктывкарском лесном институте.

11. Рябков Ю.И. является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ СГУ.

12. Ситников П.А. – доцент кафедры химии в Ухтинском государственном техническом университете.

13. Хуршкайнен Т.В. является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ программы бакалавриата СГУ.

14. Чукичева И.Ю. ведет курсы «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты» и «Химия терпенов», а также является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ программы специалитета СГУ.

15. Щербакова Т.П. является доцентом кафедры «ЦБП, ЛХ и ПЭ», занимается чтением курса лекций «Общая химическая технология» («ОХТ»), «Технология переработки целлюлозы, бумаги и картона» («ТП ЦБ и К»), «Физико-химические основы древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит и фанеры» («ФХО ДВП ДСП и фанеры»), проводит лабораторные практикумы по предметам: «ОХТ», «ТП ЦБ и К», «ФХО ДВП ДСП и фанеры», «Технология целлюлозы», является руководителем выполнения выпускных квалификационных работ СЛИ.

Подготовку курсовых и дипломных проектов, магистерских диссертаций в Институте проходили 30 студентов.

**Сотрудники Института химии Коми НЦ УрО РАН приняли участие  
в 46 конференциях различного уровня**

Конференции	Место проведения
<b>Международные зарубежные</b>	
3th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes	г. Мишкольц, Венгрия
V Международная конференция «Химия, структура и функция биомолекул»	г. Минск, Беларусь
<b>Международные в РФ</b>	
VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества»	г. Иваново
III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». «Золь-гель 2014»	г. Суздаль
XII Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»	г. Черноголовка
V Международная научная школа-семинар по физике и химии наноматериалов «TS&PCnano-2014»	г. Екатеринбург
IV Международная конференция «Техническая химия: от теории к практике»	г. Пермь
Международная выставка химической промышленности и науки «Химия +»	г. Москва
V международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»	г. Суздаль
III международная научная конференция «Гуминовые вещества и другие биологически активные соединения в сельском хозяйстве»	г. Москва
Международная конференция научная школа молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники»	г. С-Петербург
Международная научно-практическая конференция «Биотехнология и качество жизни»	г. С-Петербург
Международная научная конференция «Биотехнологии в химико-лесном комплексе»	г. Архангельск
X международная конференция «Новые полимерные композиционные материалы»	г. Кабардино-Балкария
VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»	г. Плес
III Международный Молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)»	г. Туапсе-Ростов-на-Дону
<b>Всероссийские</b>	
Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»	г. Новосибирск
Информационно-практическая конференция «Инновационные разработки в агропромышленном комплексе»	г. Москва
Междисциплинарный симпозиум по медицинской, органической и биологической химии 2014 «MOVI-CHEM 2014»	г. Крым
XX Всероссийская научная конференция «Структура и динамика молекулярных систем»	г. Яльчик, Марий Эл
Всероссийская научная конференция «Химия и фармакология растительных веществ»	г. Сыктывкар
VI Всероссийская научная конференция с Международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»	г. Барнаул

Всероссийская конференция с международным участием «Современные достижения химии неопределенных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященная научному наследию М.Г. Кучерова	г. С-Петербург
Всероссийская конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров – 2014»	г. Москва
II Всероссийская конференция «Фундаментальная гликобиология»	г. Саратов
XXI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»	г. Йошкар-Ола
Минералогический семинар с Международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2014)»	г. Сыктывкар
XXVI Симпозиум «Современная химическая физика»	г. Туапсе
Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии». XVII Молодежная школа-конференция по органической химии	г. Екатеринбург
Международные научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А.Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов»	г. Москва
Российская конференция с международным участием «Высокотемпературная химия оксидных наносистем»	г.С-Петербург
III Всероссийская конференция с Международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации»	г. Чебоксары
XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям	г.С-Петербург
Всероссийская конференция «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014»	г. Екатеринбург
II Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»	г. Уфа
Выставочный комплекс «Ленэкспо»	г. С-Петербург
<b>Всероссийские молодежные</b>	
V Междисциплинарная конференция Совета молодых ученых Уральского отделения РАН	г.Архангельск
IV Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	г. Сыктывкар
IV Научно-практическая конференция молодых ученых РАН «Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых»	г. С-Петербург
XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»	г. Санкт-Петербург
XXXI научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов	г. Иваново
<b>Региональные</b>	
XXIII научная конференция Института геологии Коми НЦ УрО РАН «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»	г. Сыктывкар
Фестиваль науки по Республике Коми	г. Сыктывкар
Региональная конференция «Февральские чтения»	г. Сыктывкар, СЛИ
Отчетное заседание Президиума Коми НЦ	г. Сыктывкар
XVI Геологический съезд Республики Коми. Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России	г. Сыктывкар

## Научные сообщения

### ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2014 ГОДА

#### НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

#### АГРЕГАЦИЯ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ В РАСТВОРЕ ДМФА ПО ДАННЫМ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ (МЕТОД СВЕДБЕРГА)

Белых Д.В.<sup>1</sup>, Беляев В.Ю.<sup>2</sup>, Рочева Т.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

<sup>2</sup>Лаборатория физико-химических методов исследования

Известно, что порфириновые соединения играют значительную роль в живой природе и находят широкое практическое применение в различных областях. В связи с этим ведутся интенсивные исследования по синтезу и химическим превращениям порфириновых соединений (природных и синтетических), а так же изучению их свойств (оптических, каталитических, биологических и др.). Одним из важнейших свойств порфириновых соединений является их склонность к агрегации в растворах. Достоверная информация об агрегационных процессах с участием порфириновых соединений необходима при планировании направленного синтеза и модификации этих веществ для практического и научного применения. В настоящей работе исследована агрегация ряда тетраарилпорфиринов (**1-6**) (схема 1) методом Сведберга (сочетание скоростной седиментации и поступательной диффузии) в растворе в ДМФА.

Метод поступательной диффузии является совершенно независимым методом по отношению к вискозиметрии и скоростной седиментации. Диффузия молекул в растворах является процессом, связанным с тепловым движением растворенного вещества, и служит прямым методом оценки коэффициентов поступательного трения молекул. Поступательную диффузию исследовали классическим методом образования границы между раствором порфина и растворителем, в данном случае ДМФА. Концентрация растворов примерно равна  $1,5 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Коэффициенты диффузии  $D$  определяли с помощью аналитической ультрацентрифуги MOM-3180 при использовании полиамидной кюветы наплавающего типа. Частота вращения ротора

–  $5 \times 10^3$  об./мин. Значения  $D$  рассчитывали из построений  $(S/H)^2 = f(t)$  по формуле:

$$D = (\Delta(S/H)^2 / 4\pi\Delta t),$$

где  $S$  и  $H$  – соответственно площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой. Коэффициенты скоростной седиментации  $S$  измеряли на ультрацентрифуге MOM-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при  $48 \times 10^3$  об/мин по скорости смещения максимума ординаты седиментограммы:

$$S = (\Delta \ln x / \Delta t) \omega^{-2},$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора центрифуги,

$x$  – координата максимума седиментограммы,

$\Delta t$  – время седиментации.

Концентрация растворов  $\sim (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>.

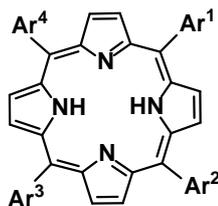
Для вычислений MSD использовали экспериментальные данные, найденные непосредственно для каждого из исследованных порфинов. Молекулярные массы рассчитывали по уравнению Сведберга:

$$MSD = S_0 RT / (1 - \bar{v} \rho_0) D_0,$$

где  $(1 - \bar{v} \rho_0)$  – фактор плавучести Архимеда системы «порфин – растворитель».

Фактор плавучести определяли пикнометрическим методом.

Полученные результаты приведены в таблице.



- (1):  $Ar^1 = p\text{-(NHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H)-Ph}$ ,  $Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = \text{Ph}$ ;  
 (2):  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = \text{Ph}$ ; (3):  $Ar^1 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ,  $Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = \text{Ph}$ ;  
 (4):  $Ar^1 = Ar^2 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ,  $Ar^3 = Ar^4 = \text{Ph}$ ; (5):  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ,  $Ar^4 = \text{Ph}$ ;  
 (6):  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ .

Схема 1.

Таблица

Результаты изучения ассоциации тетраарилпорфиринов методом Сведберга (раствор в ДМФА)

Соединение	$S_0$ (с)	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{с}$ )	$(1-\nu\rho_0)$	$M_{SD}$
1	$0.26 \times 10^{-13}$	$27.0 \times 10^{-7}$	0.1415	$1686 \pm 100$
2	$0.28 \times 10^{-13}$	$27.6 \times 10^{-7}$	—	$1800 \pm 100$
3	$0.31 \times 10^{-13}$	$27.6 \times 10^{-7}$	0.1424	$1954 \pm 100$
4	$0.33 \times 10^{-13}$	$27.7 \times 10^{-7}$	0.1428	$2070 \pm 100$
5	$0.33 \times 10^{-13}$	$27.5 \times 10^{-7}$	0.1430	$2080 \pm 100$
6	$0.33 \times 10^{-13}$	$26.4 \times 10^{-7}$	0.1446	$2141 \pm 100$

Показано, что агрегация молекул тетраарилпорфиринов, растворенных в ДМФА, может быть зафиксирована методом Сведберга. Средняя молекулярная масса агрегатов порфиринов (2-6) соответствует образованию агрегатов в среднем из трех молекул. Тот факт, что средняя масса агрегатов не зависит от природы ароматических заместителей, свидетельствует о преимущественно стекингвой природе взаимодей-

ствия между молекулами (2-6). В случае порфирина (1) средняя масса агрегатов соответствует двум молекулам. Преимущественное образование димерных агрегатов в растворе порфирина (1) обусловлено, по всей видимости, образованием межмолекулярных водородных связей с участием карбоксамидного фрагмента в одном из ароматических заместителей (схема 2).

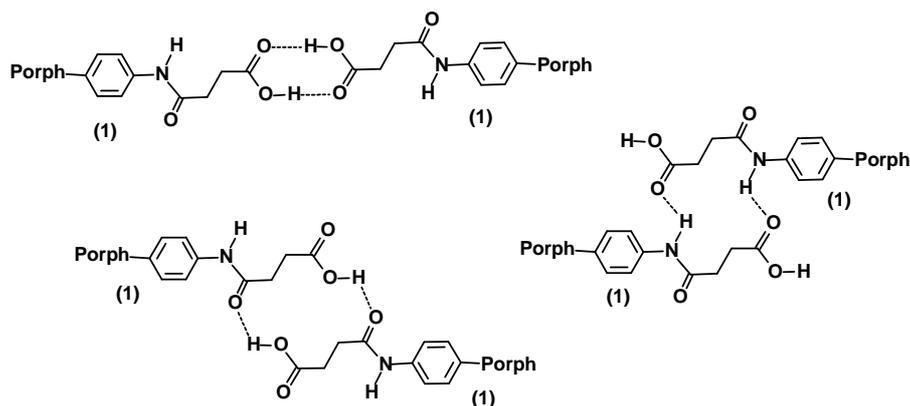


Схема 2

## ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫЙ АРАБИНАН ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

Шахматов Е.Г.<sup>1</sup>, Макарова Е.Н.<sup>1</sup>, Михайлова Е.М.

<sup>1</sup>Лаборатория химии растительных полимеров

Арабинаны присутствуют в первичных клеточных стенках многих растений, в частности, в семенах, плодах и корнях, как правило, в составе боковых цепей разветвленной области пектиновых полисахаридов.

Свежесобранную древесную зелень (ДЗ) пихты последовательно экстрагировали этилацетатом и хлороформом для удаления экстрактивных веществ; далее методом последовательной экстракции растительного сырья водой и раствором HCl получили пектиновые полисахариды: AS<sub>W</sub> и AS<sub>A</sub>. При концентрирова-

нии водных экстрактов, выпадают плотные серо-белые осадки, которые растворяются только при последовательной обработке NH<sub>3</sub>(водн.), а затем соляной кислотой. В результате мы получили фракции AS<sub>WN</sub> и AS<sub>AN</sub> (рис. 1). Данные фракции заинтересовали нас «необычным поведением» - выпадением в осадок при упаривании. Моносахаридный анализ данных полимеров выявил высокое содержание остатков Ara и Gal, а также Rha и GalpA – характерных компонентов RG-I (табл. 1).

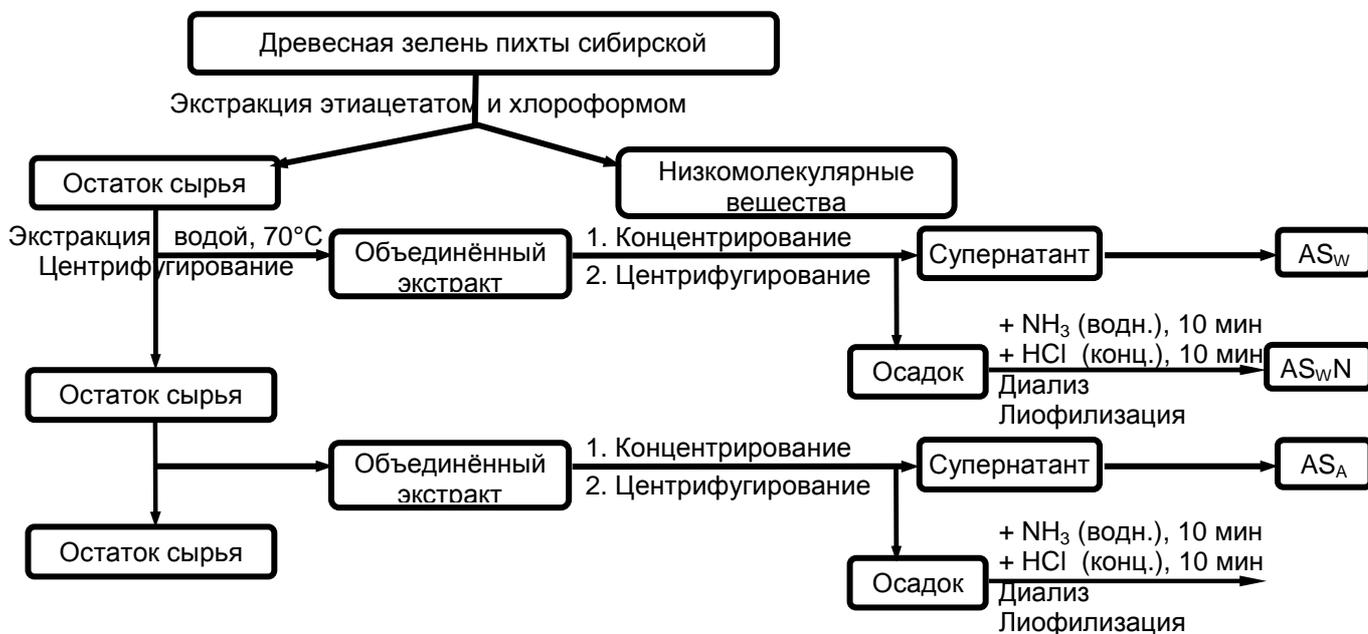


Рисунок 1. Схема экстракции полисахаридов из ДЗ пихты сибирской.

Таблица 1

Выход полисахаридов из ДЗ пихты, их моносахаридный состав и содержание белка

Фракции	Выход <sup>а</sup> , %	GalA	Нейтральные моносахариды						Белок
			Gal	Ara	Rha	Xyl	Glc	Man	
AS <sub>W</sub>	6.5	65.0	7.7	12.1	3.7	0.3	2.0	2.5	4.7
AS <sub>WN</sub>	0.2	31.3	7.8	38.7	4.5	0.58	4.9	4.2	1.8
AS <sub>A</sub>	1.9	55.0	13.2	17.0	5.2	0.7	2.4	2.0	3.8
AS <sub>AN</sub>	0.7	54.5	8.0	14.6	5.7	0.6	2.4	3.9	0.7

Примечание: <sup>а</sup> - от массы воздушно-сухого обезжиренного сырья.

Известно, что в процессе экстракции пектиновых веществ может происходить извлечение компонентов, образующихся на различных этапах метаболизма пектиновой макромолекулы. Нейтральные компоненты пектиновых веществ, как известно, могут входить в состав разветвленной части макромолекулы, представленной RG-I, или являться самостоятельными полисахаридами. Вероятно, полимеры  $AS_{WN}$  и  $AS_{AN}$  являются самостоятельными полисахаридами, образующимися при различных биохимических процессах, включая биосинтез, изменения и деградацию пектиновой макромолекулы, и присутствуют в клеточной стенке в свободном виде.

Фракция  $AS_{WN}$  заинтересовала нас высоким содержанием остатков Ara.

Методом ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе показано, что полисахаридная фракция  $AS_{WN}$  состоит, главным образом, из нейтральной фракции (элюируемой 0.01 M NaCl), представленной арабином с содержанием остатков арабинозы ~ 84%, Mw ~ 9.4 кДа, Mw/Mn ~ 1.7, с отрицательным значением удельного вращения; а также из двух кислых фракций (элюируемых 0.1 M и 0.2 M NaCl соответственно) с высоким содержанием остатков D-GalA, с положительным значением удельного вращения и представляющих собой пектиновые полисахариды (табл. 2). Фракция  $AS_{WN-D_0}$  была исследована методом ЯМР-спектроскопии.

Сигналы низкой интенсивности, наблюдаемые в спектре HSQC фракции  $AS_{WN-D_0}$  (рис. 2), принадлежат остаткам D-GalpA – остову полисахарида. В спектре HMBC присутствуют корреляционные пики сигнала углеродного атома карбоксильной группы ацетата и сигнала H-атома метильной группы ацетата, мы предпо-

лагаем, что данные сигналы принадлежат остаткам ацетильных групп 1,4- $\alpha$ -D-GalpA, хотя однозначные доказательства наличия связи между ацетатом и остатками  $\alpha$ -D-GalpA не были получены. В спектре HSQC в сильном поле идентифицируются сигналы C<sub>6</sub>/H<sub>6</sub>, обусловленные метильными группами остатков  $\alpha$ -L-Rhap. Гомоядерные двумерные спектры COSY и TOCSY подтверждают наличие остатков  $\alpha$ -L-Rhap.

Положение сигналов в HSQC указывает на присутствие в полисахариде остатков терминальной  $\alpha$ -L-Araf, 1,5- $\alpha$ -L-Araf, 1,3,5-ди-O-1,2,5-ди-O- и 1,2,3,5-три-O-замещенной  $\alpha$ -L-Araf. Соотношение интегральных интенсивностей H1 спектра <sup>1</sup>H-ЯМР остатков T- $\alpha$ -L-Araf : 1,5- $\alpha$ -L-Araf : 1,2,3,5- $\alpha$ -L-Araf : 1,3,5- $\alpha$ -L-Araf : 1,3- $\alpha$ -L-Araf : 1,2,5- $\alpha$ -L-Araf составляет 10.2:10.5:2.9:2.9:2.0:1.0. Таким образом, среди вышеперечисленных остатков Araf преобладающими являются остатки терминальной  $\alpha$ -L-Araf ~ 34 % и 1,5-связанной  $\alpha$ -L-Araf ~ 35%, при этом средняя длина олигомерных цепей из остатков 1,5- $\alpha$ -L-Araf составляет ~ 17 мономеров, а средняя длина кора арабинана, состоящего из остатков 1,5- $\alpha$ -L-Araf, 1,3,5- $\alpha$ -L-Araf, 1,2,5- $\alpha$ -L-Araf, 1,2,3,5- $\alpha$ -L-Araf составляет ~ 29 мономеров, предполагая, что ко всем остаткам 1,2,4-ди-O-замещенной  $\alpha$ -L-Rhap присоединены остатки  $\alpha$ -L-Araf. Высокое соотношение остатков Ara/Rha ~ 25, значительное количество T-, 1,3,5-, 1,2,5-, 1,2,3,5-замещенной Araf указывает на наличие длинных высокоразветвленных боковых цепей. Относительно высокая доля T-Ara в сочетании с 1,3-Ara указывает на то, что боковые цепи 1,5-арабинана содержат либо 1,3-связанный дисахарид арабинозы, либо один остаток T-Ara.

Таблица 2.

Выход и моносахаридный состав полисахарида  $AS_{WN}$  и его фрагментов

Фракции	Выход, %	[ $\alpha$ ] <sup>20</sup> <sub>D</sub>	GalA	Нейтральные моносахариды						Белок
				Gal	Ara	Rha	Xyl	Glc	Man	
$AS_{WN}$	0.2 <sup>a</sup>	-	31.3	7.8	38.7	4.5	0.58	4.9	4.2	1.8
$AS_{WN_1}$	35.7 <sup>b</sup>	+76	45.0	10.3	28.4	4.5	0.7	3.0	2.0	2.3
$AS_{WN_2}$	30.7 <sup>b</sup>	+4.0	22.0	3.3	64.0	3.5	0.8	2.3	2.1	1.7
$AS_{WN-D_0}$	27.5 <sup>b</sup>	-80	5.7	2.1	84.0	3.7	0.2	0.2	0.7	2.2
$AS_{WN-D_1}$	38.7 <sup>b</sup>	+208	65.0	10.0	13.5	3.1	0.4	1.9	1.2	2.3
$AS_{WN-D_2}$	13.7 <sup>b</sup>	+234	73.0	5.0	7.9	2.2	0.4	2.0	1.5	1.7
$AS_{WN_1-F}$	63.3 <sup>c</sup>	-	34.5	12.8	32.4	7.1	1.0	3.7	2.9	2.1

Примечание:

<sup>a</sup> - от массы воздушно-сухого обезжиренного сырья;

<sup>b</sup> - от нанесенного на колонку;

<sup>c</sup> - % от AS<sub>W</sub>N<sub>1</sub>

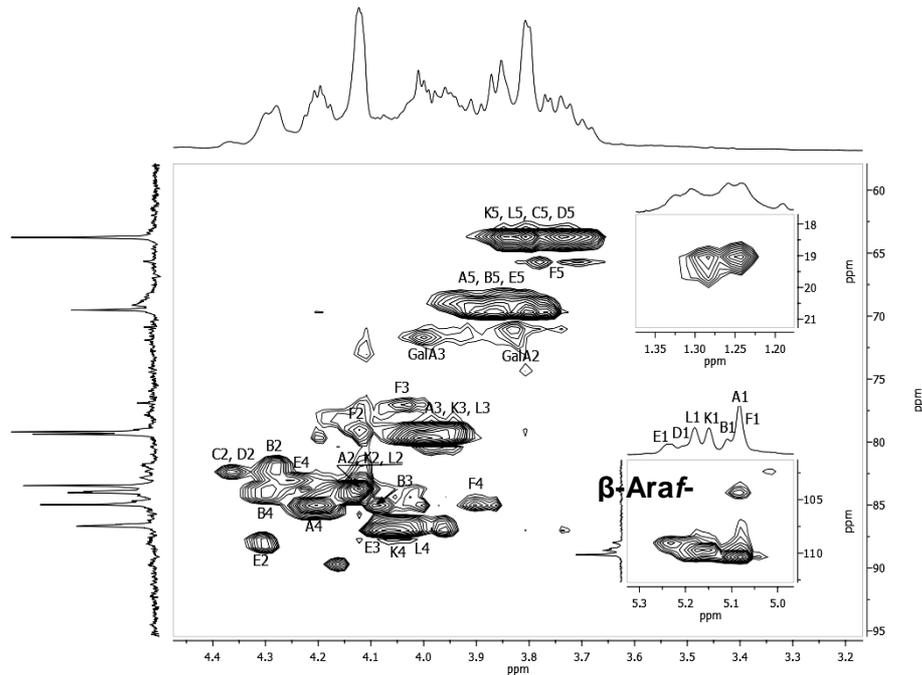


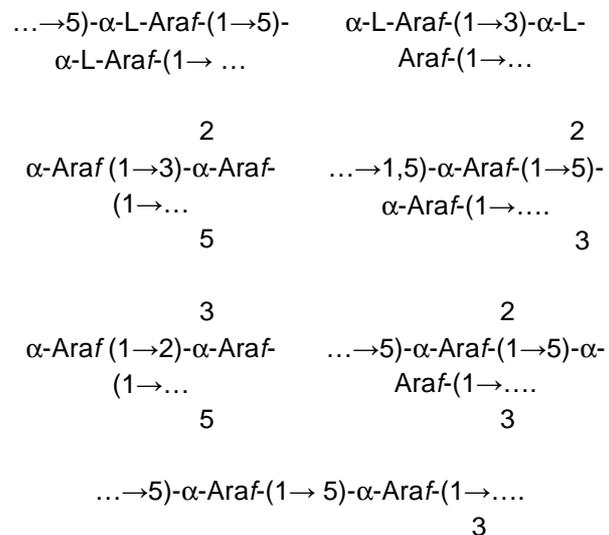
Рисунок 2. Спектр  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HSQC полисахарида AS<sub>W</sub>N-D<sub>0</sub>.

Хотя большинство остатков Ага имели  $\alpha$ -аномерную конфигурацию, были обнаружены остатки  $\text{T-}\beta\text{-L-Araf}$ , находящиеся на невосстанавливающих концах боковых цепей. Об этом свидетельствуют четко определенные сигналы спектре HSQC. Интересно отметить, что ранее остатки терминальной  $\beta\text{-L-Araf}$  были обнаружены только в арабинанах из оливок. А предположения об их присутствии, подкреплённые единичными сигналами в ЯМР-спектрах, имеют лишь для сосны ладоновой. По нашим данным, остатки терминальной  $\beta\text{-Araf}$  присутствуют также в полисахаридах из ДЗ ели. Возможно наличие  $\beta\text{-L-Araf}$  может быть отличительной особенностью полисахаридов хвойных растений.

В гомоядерном спектре COSY присутствуют корреляционные пики, также подтверждающие наличие вышеуказанных остатков Ага. Анализ МС состава и данные ЯМР свидетельствуют о наличии фрагмента:  $\rightarrow 4\text{-}\beta\text{-Galp}\text{-}(1\rightarrow \dots$ . Присутствие остатков  $1,4\text{-Galp}$  совместно с остатками  $\alpha\text{-L-Araf}$ , вероятно, указывает на присутствие AG-I или  $1,4\text{-галактана}$ . Таким образом, сред-

няя длина кора арабинана может быть более 29 мономеров.

Спектр НМВС подтверждает присутствие вышеуказанных остатков  $\alpha\text{-L-Araf}$ , в нем наблюдаются корреляционные пики, свидетельствующие о наличии следующих фрагментов:



Спектр ROESY подтверждает наличие фрагментов, установленных в спектре НМРС.

В результате была составлена таблица, обобщающая данные, полученные методом ЯМР (табл. 3).

Фракцию AS<sub>W</sub>N также фракционировали методом гельхроматографии на сефакриле S-300, в результате получили две полисахаридные фракции AS<sub>W</sub>N<sub>1</sub> и AS<sub>W</sub>N<sub>2</sub>, главными компонентами углеводной цепи которых являются остатки GalA, Ara и Gal (табл. 2).

В результате ферментативного гидролиза α-1,4-D-полигалактуроназой полисахарида AS<sub>W</sub>N<sub>1</sub> с последующим фракционированием на сефакриле S-300 получили фрагмент AS<sub>W</sub>N<sub>1</sub>-F, соответствующий главному пику на выходной кривой (M<sub>w</sub> 9.5 кДа). Ферментативный гидролиз сопровождается расщеплением углеводной цепи и образованием свободной GalA. Полученные результаты указывают на присутствие в полисахариде AS<sub>W</sub>N<sub>1</sub>-F разветвленных участков RG-I наряду с участками линейного α-1,4-D-галактуронана. Совместный детальный анализ одномерных и двумерных спектров фрагмента позволил обнаружить остатки метилэтерифицированной и ацелированной 1,4-α-D-GalpA (CM ~ 59.7%, CA ~ 14 %), а также остатки Ara и Gal, химические сдвиги кото-

рых имеют близкие значения с полисахаридом AS<sub>W</sub>N-D<sub>0</sub>.

Поскольку не ясно, какие конкретно структурные элементы пектиновых полисахаридов обладают биологической активностью, были проведены исследования биологической активности полисахаридов, содержащих, главным образом, линейную область, представленную участками α-1,4-D-галактопиранозилуронана, и полисахаридов, содержащих, главным образом, разветвленную область, представленную участками RG-I. Для этого было изучено влияние исходных пектиновых полисахаридов AS<sub>W</sub> и AS<sub>A</sub>, и AS<sub>W</sub>N и AS<sub>A</sub>N (табл. 1), и галактуронана AS<sub>W</sub>-H (GalA 96 %), полученного из фракции AS<sub>W</sub> кислотным гидролизом 2M трифторуксусной кислотой.

Для исследования биологической активности полисахаридов на всхожесть и скорость прорастания семян, рост проростков и корней использовали семена пшеницы мягкой сорта «Иргина» *Triticum aestivum* L., овса сорта «Кировский» *Avena sativa* L., ржи посевной сорта «Фаленская» *Secale cerevale* L. Обработку семян злаков проводили 0.002%-ными водными растворами полисахаридов. опыты проводили в 4-кратной повторности по 50 семян в каждом варианте опыта.

Таблица 3

<sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H химические сдвиги полисахаридной фракции AS<sub>W</sub>N-D<sub>0</sub> (стандарт DSS).

Остатки		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5;5'	H-6;6'
→4)-α-GalpA-(1→		102.3 5.02	71.2 3.82	71.9 3.99	н.о.	н.о.	н.о.
→5)-α-Araf-(1→	A	110.2 5.08	83.7 4.12	79.5 3.99	85.0 4.21	69.5 3.86;3.80	
→3,5)-α-Araf-(1→	B	110.2 5.11	81.9 4.28	84.9 4.08	84.1 4.31	69.5 3.95;3.85	
→3)-α-Araf-(1→	C	109.7 5.18	82.1 4.36	87.0 3.96	84.7 4.23	63.8 3.87;3.78	
→3)-α-Araf-(1→	D	109.7 5.21	82.1 4.38	87.0 3.95	84.7 4.18	63.8 3.87;3.78	
→2,3,5)-α-Araf-(1→	E	109.0 5.23	87.8 4.30	86.7 4.08	83.3 4.23	69.5 3.95;3.85	
α-Araf-(1→2	K	109.7 5.14	83.7 4.13	79.3 3.96	86.7 4.05	63.8 3.83;3.73	
α-Araf-(1→	L	109.7 5.17	83.8 4.15	79.3 3.97	86.7 4.08	63.8 3.83;3.73	
β-Araf-(1→	F	104.3 5.09	79.0 4.12	77.0 4.03	85.0 3.90	65.7 3.78;3.71	
→4)-β-Galp-(1→		104.2 4.63	н.о. 3.69	н.о. 3.76	н.о. 4.16	н.о. 3.75	63.8 3.78;3.72

Примечание: н.о. – не определено

В результате исследований оказалось, что галактуронан оказывает наибольшее ростостимулирующее влияние. Он повышает всхожесть на 22–31%, по сравнению с контролем. Скорость роста проростков пшеницы, овса и ржи при обработке семян растворами галактуронана выше в среднем в 2 раза по сравнению с контролем. Скорость роста корневой системы пшеницы, овса и ржи выше в среднем на 60%. Все испытуемые полисахариды увеличивают энергию прорастания. У галактуронана энергия прорастания выше в среднем на 40-80 % по сравнению с контролем.

Таким образом:

- Из древесной зелени *Abies sibirica* был выделен высокоразветвленный арабинан AS<sub>w</sub>N-D<sub>0</sub> (84% Ara) с MW ~ 9,4 кДа.
- Главная углеводная цепь полисахарида AS<sub>w</sub>N-D<sub>0</sub> представлена, в основном, участками RG-I с высоким содержанием остатков рамнозы (48%), замещенных боковыми углеводными цепями, которые состоят, главным образом, из остатков 1,5- $\alpha$ -L-Araf, 1,3,5-ди-O-, и 1,2,3,5-три-O-замещенной  $\alpha$ -L-Araf, что свидетельствует о присутствии высокоразветвленного 1,5- $\alpha$ -L-арабинана; а также остатками 1,4-связанной  $\beta$ -

D-Galp, вероятно, указывающими на присутствие AG-I или 1,4-галактана, но в значительно меньшем количестве, чем арабинан.

- Впервые для ПС пихты были обнаружены остатки терминальной  $\beta$ -L-Araf, находящиеся на невосстанавливающих концах боковых цепей. Анализ литературных и наших данных позволяет предположить, что это может быть отличительной особенностью полисахаридов хвойных растений.
- Из испытуемых полисахаридов наибольшее ростостимулирующее влияние на всхожесть и скорость прорастания семян, рост проростков и корней злаковых оказывает полисахарид, содержащий только линейную область, представленную  $\alpha$ -1,4-D-галактопиранозилуронаном.

*Более подробно с материалами данного исследования можно ознакомиться в статье: E.G. Shakhmatov, P.V. Toukach, E.A. Michailowa, E.N. Makarova. Structural studies of arabinan-rich pectic polysaccharides from Abies sibirica L. Biological activity of pectins of A. sibirica. Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 113. P. 515–524.*

## РЕГЕНЕРИРОВАННЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Мартакова Ю.В.<sup>1</sup>, Котельникова Н.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)

Целлюлоза является главной составной частью клеточных стенок растений и одним из самых распространённых и воспроизводимых в природе полимеров. Благодаря ряду своих ценных свойств (высокая прочность, биосовместимость и нетоксичность, биоразлагаемость и доступность) качественная целлюлоза – востребованный продукт многоцелевого назначения и стартовая основа для получения широкого спектра новых материалов для использования в различных областях науки и промышленности.

Материалы, полученные на основе целлюлозы, обладают высокой функциональностью и хорошими механическими свойствами, однако, исходя из запросов времени, требования к их эффективности и функциональности постоянно повышаются. В последнее время интенсивно развивается новое биомедицинское направление в использовании целлюлозы, ее производных или композитов в качестве матриц (scaffolds) для доставки и/или выделения фармацевтических и лекарственных веществ.

Особое место среди целлюлозных материалов занимают гидроколлоидные гели (гидрогели) (ГГ) на основе целлюлозы и ее производных, которые являются наиболее перспективными в области биомедицины.

Данная работа посвящена получению новых материалов в форме гидрогелей из растворов лигноцеллюлоз в ДМАО/LiCl (Диметилацетамид/хлорид лития), и изучению физико-химических свойств ГГ и возможности их практического использования в качестве биомедицинских материалов.

### Экспериментальная часть

#### Материалы и методы

В качестве объектов исследования использованы образцы лиственной и льняной лигноцеллюлоз. Древесная лигноцеллюлоза являлась техническим продуктом, сульфатного производства «Монди СЛПК». Лигноцеллюлоза льна получена из коротковолокнистого льна-межеумка, являющегося отходом масляничного производства.

Для получения лигноцеллюлозных образцов в порошковой форме проводили кислотный гидролиз волокнистых материалов в 10%-ном водном растворе азотной кислоты [1].

Растворение образцов порошковых лигноцеллюлоз проводили, по способу описанному в работе [2], который заключается в активации исходного образца водой с последующим ее удалением сменой растворителей и заменой на растворяющую систему ДМАО/LiCl, концентрация LiCl 8 масс. %.

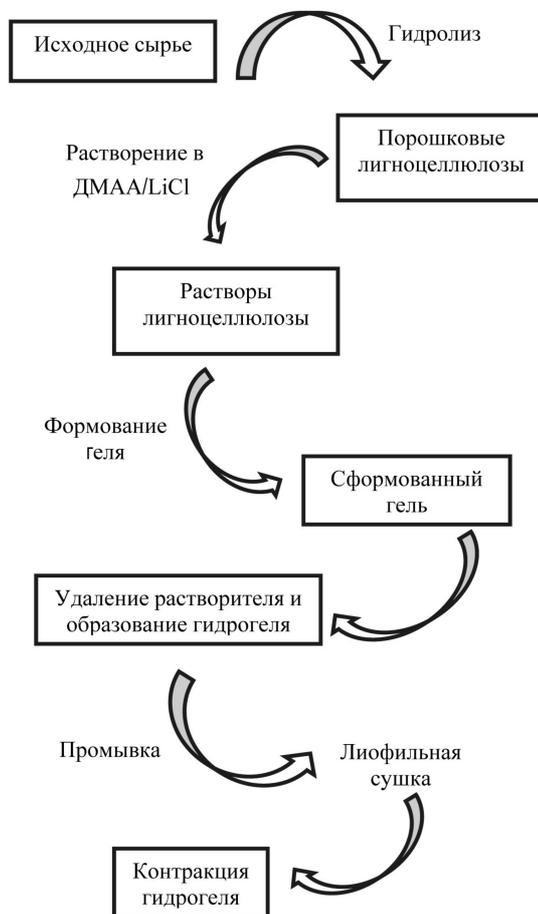
Получение регенерированных из растворов образцов порошковых лигноцеллюлоз (ПЛЦ) в виде ГГ осуществляли как показано на схеме (рис. 1). Полученный гель промывали дистиллированной водой до полного удаления растворителя. Твердофазные образцы ГГ получали лиофильным высушиванием (Alpha 2-4 LD plus, Martinchrist, ФРГ).

Введение серебра в матрицу целлюлозного ГГ осуществляли диффузионно-восстановительным методом. Диффузию аква-комплексов  $[Ag(H_2O)_2]^+$  в матрицу целлюлозы осуществляли нагреванием навески гидрогеля целлюлозы в 0.005 М, 0.01 М или 0.1М водных растворах  $AgNO_3$  при температуре 50°C при постоянном перемешивании и при варьировании массового соотношения гидрогель : Ag и жидкостной модуль.

Восстановление ионов серебра до нульвалентного состояния проводили либо с использованием восстановительных свойств самой целлюлозы при добавлении раствора аммиака для ускорения редокс процесса, либо с использованием специфического восстановителя – водного раствора цитрата натрия  $Na_2C_5H_4O_5$  (концентрацию варьировали от 0.005 М до 0.1 М в зависимости от используемой концентрации соли  $AgNO_3$ ). Образцы гидрогель-Ag промывали и хранили в дистиллированной воде.

Антимикробная активность полученных ГГ, содержащих Ag, определена методом «инфицированного» агара относительно следующих штаммов микроорганизмов: грамположительного золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и грамотрицательного *Escherichia coli*. Антимикробную активность определяли по зо-

не задержки роста микроорганизмов (в мм) от края образца  $1 \text{ см}^3$  при микробной нагрузке  $10^8$  микробных тел а 1 мл агара.



**Рисунок 1.** Поэтапная схема растворения исходного сырья и образования гидрогеля.

#### Методы анализа

Растворимость образцов определяли весовым методом по разнице между исходной навеской лигноцеллюлозы и промытым на фильтре и высушенным остатком, который получали после фильтрования растворов.

Величину равновесного содержания растворителя (PCP) в набухшем состоянии определяли в лиофильно высушенной навеске ГГ. Расчет PCP (масс. %) осуществляли по уравнению:  $PCP = (W_2 - W_1) / W_1$ , где  $W_2$  и  $W_1$  – массы (г) набухшего и высушенного образцов соответственно. По величине PCP рассчитывали также относительное количество раствора, адсорбированного ангидроглюкозным звеном целлюлозы (моль раствора/моль ангидроглюкозного звена).

Для определения величины равновесного набухания (РН) высушенных регенерированных образцов навески ГГ помещали в водные

среды с различными значениями pH (2.0, 6.0 и 10.0) и выдерживали до достижения равновесия в течение суток при температуре  $22^\circ\text{C}$  и жидкостном модуле 100. Дистиллированную воду использовали в качестве стандарта с  $\text{pH}=6.0$ , растворы с  $\text{pH}=2.0$  и  $10.0$  готовили разбавлением дистиллированной воды HCl и NaOH. Контроль pH осуществляли на pH метре pH-150 МИ (ООО «ИТ», Россия). Образцы после набухания отделяли от растворов на фильтрах Шотта одинаковой пористости при постоянном вакууме и взвешивали. Величины РН (г раствора/г навески) определяли по уравнению:  $РН = (W_4 - W_3) / W_3$ , где  $W_4$  и  $W_3$  – массы (г) набухшего образца и навески соответственно [3].

Для оценки деструкции образцов при растворении и регенерации определяли значения характеристической вязкости регенерированных образцов в кадоксене и рассчитывали их

средневязкостную степень полимеризации  $СП_v$  [4].

ИК-спектры образцов регистрировали на отражение на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 88. Порошковые образцы прессовали в таблетки с KBr, образцы ГГ снимали с использованием микроприставки ATR НПВО.

Оптическую фотографию, дающую макроскопическую визуализацию образцов, получали при съемке цифровой фотокамерой "Traveler Slimline X6 (Австралия).

## Результаты и обсуждение

### Влияние условий растворения на растворимость порошковых образцов

Природное происхождение лигноцеллюлозы, ее степень полимеризации и содержание лигнина оказывают существенное влияние на растворимость образцов в ДМАА/LiCl. В табл. 1 представлена зависимость растворимости исходных образцов и ПЛЦ в растворяющей системе ДМАА/LiCl от содержания лигнина и  $СП_v$ .

**Таблица 1.**

Характеристика исходных образцов и порошковых лигноцеллюлоз, полученных при гидролизе в 10%-ном водном растворе  $HNO_3$ , и их растворимость в ДМАА/LiCl.

Исходные образцы и порошковые лигноцеллюлозы	Содержание		$СП_v$	Растворимость в ДМАА/LiCl, %
	лигнина, %	$\alpha$ -целлюлозы, %		
Льняное волокно исходное	10.0	67.0	2130	не растворяется, набухает
Порошковая льняная лигноцеллюлоза	3.4/0.1 <sup>1</sup>	88.4	270/ 115 <sup>2</sup>	97.7
Древесная лиственная лигноцеллюлоза	9.3	73.1	650	80
Порошковая лиственная лигноцеллюлоза	4.0/0.4 <sup>1</sup>	79.5	240/ 126 <sup>2</sup>	98.7

Примечание:

<sup>1</sup>Содержание лигнина в регенерированном из раствора образце.

<sup>2</sup> $СП_v$  регенерированного образца.

Концентрация LiCl в растворителе – 8 масс. %.

Концентрация порошковых лигноцеллюлоз в растворе – 3 масс. %.

Растворимость исходных образцов заметно различается. Льняное волокно ( $СП_v=2130$ , содержание лигнина 10.0 %) практически не растворяется в ДМАА/LiCl. Растворимость исходной лиственной лигноцеллюлозы ( $СП_v=650$ , содержание лигнина 9.3 %) является достаточно высокой и составляет 80 %. Различие в содержании лигнина в исходных образцах не слишком велико, следовательно, можно сделать вывод, что растворимость исходных образцов определяется их величиной  $СП_v$ : чем больше  $СП_v$ , тем ниже растворимость. В результате гидролитической деструкции произошло значительное снижение  $СП_v$  и уменьшение содержания лигнина, при этом растворимость порошковых об-

разцов существенно возросла. Также было показано, что при регенерации из растворов происходит частичная деструкция и делигнификация образцов.

### Получение гидрогелей из растворов лигноцеллюлоз в ДМАА/LiCl

На рис. 2 представлена фотография гидроколлоидов, сформованных из растворов льняной и лиственной лигноцеллюлоз. ГГ, полученный из раствора лиственной лигноцеллюлозы, был оптически прозрачным и бесцветным, а гель, полученный из льняной лигноцеллюлозы, имел легкую опалесценцию и светло-бежевую окраску.

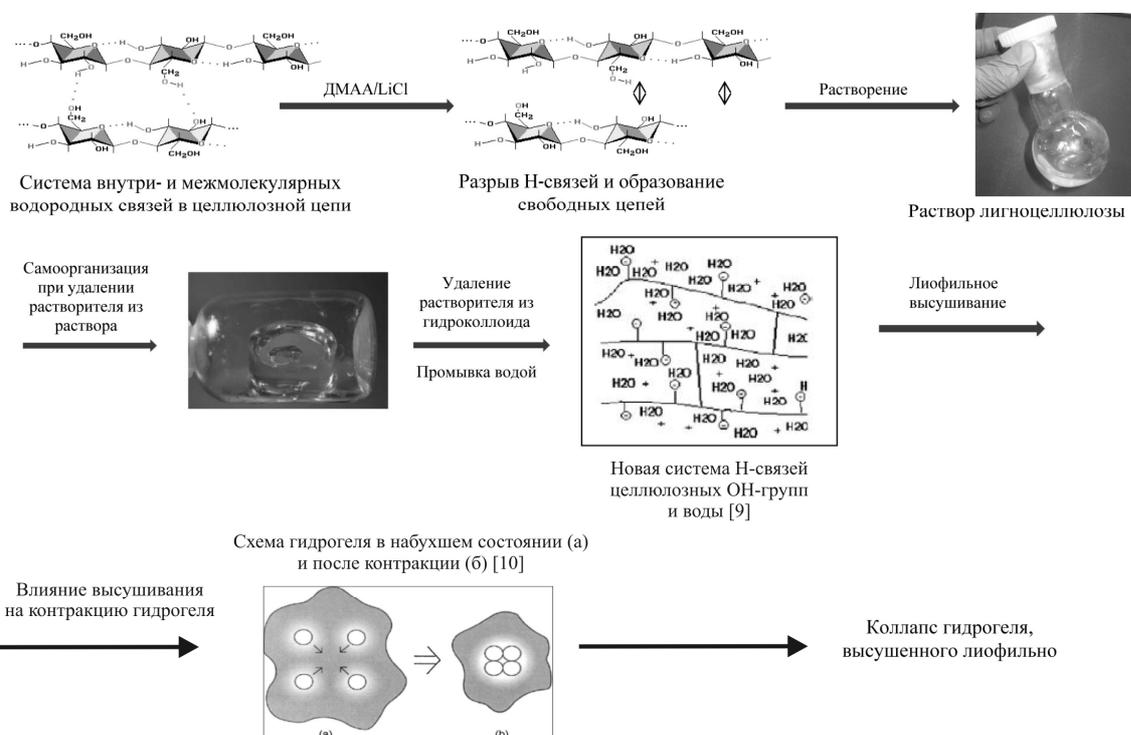


**Рисунок 2.** Изображение гидрогелей, сформованных из растворов льняной (слева) и лиственничной (справа) лигноцеллюлозы.

Предполагаемый механизм растворения образцов лигноцеллюлозы и образования гидрогелей из растворов представлен на рис. 3. На первом этапе под действием растворителя, проникающего между целлюлозными цепями, происходит разрыв меж- и внутримолекулярных водородных связей и образование свободных целлюлозных цепей, распределяющихся по всему объему растворителя, в результате чего происходит растворение лигноцеллюлозы.

На следующем этапе после отлива раствора в форму при комнатной температуре происходит частичное удаление растворителя и образование гелеобразной субстанции, сопровождающееся

частичным сжатием (контракцией). После полного образования геля проводим отмывку его от растворителя, в результате чего получаем гидрогель с новой системой Н-связей целлюлозных ОН-групп и воды [5]. Таким образом, водородные связи в целлюлозной цепи, разрушающиеся в процессе растворения, заново реконструируются в гидрогеле в виде новой сети водородных связей по механизму самоорганизации. Во время лиофильного высушивания при удалении воды происходит коллапс гидрогеля за счет сжатия «Н-связей» (рисунок 3) [6].



**Рисунок 3.** Схема самоорганизации в растворе лигноцеллюлозы в ДМАА/LiCl, образования новой системы Н-связей в гидрогеле и коллапса геля.

### Свойства гидрогелей из растворов лигноцеллюлоз

#### Сравнительная характеристика ИК-Фурье спектров порошковых и регенерированных в виде гидрогелей образцов

Исследование ИК-Фурье спектров образцов исходных ЛЦП и регенерированных из растворов в ДМАА/LiCl, показало, что между ними не наблюдается значительных спектральных различий (рис. 4). В спектрах регенерированных образцов существенным является отсутствие изменений полосы поглощения в области 850–900  $\text{см}^{-1}$ , характерной для антисимметричных валентных колебаний глюкопиранозного кольца. Это свидетельствует, что при растворении и регенерации из растворов не происходят конформационные переходы  $\text{C}_{1-4}\text{C}$  ангидроглюкозных звеньев и изменение формы звеньев [7]. Отсутствие изменений полосы поглощения в области 3000–3600  $\text{см}^{-1}$  (колебания ОН групп, свободных и включенных в водородные связи в целлюлозной цепи [8, 9]), в спектрах льняной и лиственной порошковых лигноцеллюлоз и регенерированных образцов свидетельствует о том, что количество внутри- $[\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}(6)]$  и  $[\text{O}(2)\text{H}\dots\text{O}(6)]$  и межмолекулярных  $[\text{O}(6)\text{H}\dots\text{O}(3)]$  Н-связей во всех образцах близки. Таким образом, получение регенерированных образцов не сопровождается изменениями конформации целлюлозных звеньев.

В целом, ИК-Фурье спектры регенерированных образцов сходны со спектрами гидратцел-

люлозной пленки [10] или целлюлозы рами [11], которые характерны для аморфизованной целлюлозы структурной модификации II. Изменение функционального состава образцов, полученных в результате регенерации, не происходит. Таким образом, регенерированные из растворов гидрогели являются не модифицированными образцами лигноцеллюлоз, и это отличает их от описанных в литературе гидрогелей, которые, в основном, получают в виде модифицированных целлюлоз – производных или композитов.

#### Равновесное содержание растворителя в гидрогелях

Важной характеристикой регенерированных ГГ является равновесное содержание растворителя (РСР) и воды (РСВ) в набухшем состоянии (табл. 2). Установлено, что, регенерированные ГГ характеризуются высокими значениями величин равновесного набухания. Так, величина РСР ГГ, полученных из раствора льняной и лиственной ПЛЦ составляют 2500 и 2800 масс. % соответственно.

РСВ в ГГ рассчитанное в молях  $\text{H}_2\text{O}$  на один моль гидроксильной группы ангидроглюкозного звена целлюлозы составляет от ~75 до ~85 молей  $\text{H}_2\text{O}$ . Это делает применение гидрогелей лигноцеллюлоз перспективным для практического использования в ряде химических, фармацевтических и медицинских направлений.

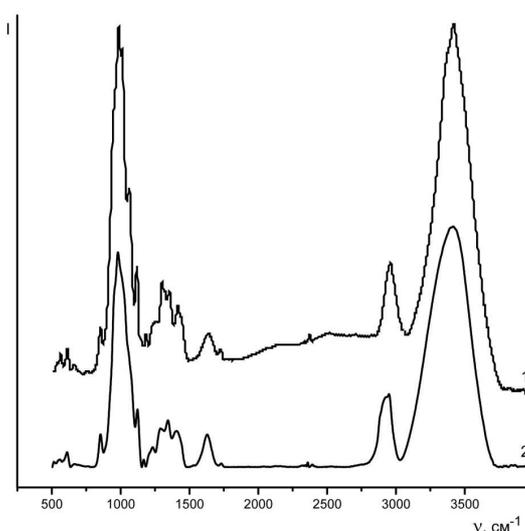


Рисунок 4. ИК-Фурье спектры лиственной порошковой лигноцеллюлозы (1) и ГГ, полученного регенерацией из раствора лигноцеллюлозы (2).

Таблица 2.

Величины РСР и РСВ в коллоидных гелях и воды в гидрогелях, находящихся в набухшем состоянии

Образцы гелей или гидрогелей из растворов лигноцеллюлоз:	РСР <sub>ДМАА/LiCl</sub> , масс. %	РСВ <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , масс.%
льняной	2700	2500
лиственной	3300	2800

*Набухание регенерированных гидрогелей в средах с различными значениями pH*

Величины равновесного набухания (РН) регенерированных высушенных ГГ зависят от pH среды. Наибольшие значения РН получены при набухании образца, регенерированного из лиственной лигноцеллюлозы, в среде с pH=10.0 (5.5 г/г), при набухании в среде с pH 2.0 РН ниже (4.4 г/г), наименьшие величины РН получены в среде с pH=6.0 (3.4 г/г). Аналогичные результаты были получены и для ГГ, регенерированных из растворов льняной лигноцеллюлозы. Полученные данные свидетельствуют о том, что регенерированные образцы могут быть отнесены к так называемым “smart” материалам: их химические свойства зависят от способа регенерации и высушивания, а набухание в коллапсированном состоянии существенно зависит от pH среды. Эта особенность регенерированных образцов, получаемых в различной форме (в виде супернабухших систем или коллапсированных гелей), позволит, в принципе, использовать их для различных целей при решении широкого круга практических задач.

*Введение серебра в матрицу целлюлозного ГГ для получения композитных биоматериалов*

Целлюлозные ГГ благодаря своей структуре, высоким сорбционным свойствам, малому количеству полимера (основная масса ГГ - вода, а содержание полимера может составлять 1-3 %) могут служить в качестве матрицы для доставки лекарственных препаратов, например антисептиков, в живые организмы.

Для получения частиц серебра в матрице ГГ использовали диффузионно-восстановительный метод. На первой стадии происходит диффузия и хемосорбция иона серебра Ag<sup>+</sup> (нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>) в матрицу гидрогеля целлюлозы; а на второй – восстановление ионов серебра до нульвалентного состояния непосредственно в целлюлозной матрице.

Данные измерения антимикробной активности полученных образцов ГГ–Ag представлены в табл. 3. Установлено, что при использовании в качестве восстановителя цитрата натрия, содержание серебра в ГГ составляет 3,2 %. Диаметры зоны задержки роста *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* для этого образца составляют в среднем 12,5 и 10,5 мм соответственно. Большие значения антимикробной активности (15,5 мм и 13,5 мм для различных штаммов микроорганизмов соответственно) установлены для образца ГГ–Ag, полученного при восстановлении Ag концевыми редуцирующими группами целлюлозы.

Таблица 3.

Антимикробная активность гидрогелей, модифицированных наночастицами серебра

Массовое соотношение целлюлоза/Ag	Восстановитель	Элементный анализ, %			Диаметр зоны задержки роста, мм	
		C	H	Ag	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
1:38	Цитрат натрия	39,7	3,2	3,2	12-13	10-11
1:6	Целлюлоза	41,1	3,3	0,9	15-16	12-15

Таким образом, выявлена зависимость растворимости лигноцеллюлозных образцов различного происхождения в системе ДМАА/LiCl от их физико-химических характеристик. На основе растворов лигноцеллюлоз получены и охарактеризованы ГГ. Образование ГГ из растворов происходит путем реконструкции и образования новой сети водородных связей по механизму самоорганизации. Показано, что ГГ из растворов лигноцеллюлоз обладают высокими значениями равновесных содержаний растворителя и воды, и перспективны в качестве матриц для доставки антимикробных препаратов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере У.М.Н.И.К. договор №1979 ГУ1/2014.*

#### Литература

1. Щербакова Т.П. Сравнительное изучение образцов порошковой целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики [Текст] : научное издание / Т.П. Щербакова, Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцова // Химия раст. сырья. 2011. № 3. С. 33–42.
2. Котельникова Н.Е. Растворение порошковой целлюлозы в системе ДМАА – LiCl. Физико-химические характеристики регенерированных образцов [Текст] : научное издание / Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцова, Т.П. Щербакова // Журн. прикл. химии. 2013. 86 (1). С. 105–113.
3. Wang W. Synthesis, swelling and responsive properties of a new composite hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and medicinal stone [Текст] : научное издание / W. Wang, J. Wang, Y. Kang, A. Wang // Composites: Part B. 2011. 42. P. 809–818.
4. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] : учебное издание / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. 320 с.
5. Dupont A.-L. Cellulose in lithium chloride / N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions [Текст] : научное издание // Polymer. 2003. № 44. P. 4117–4126.
6. Padhyay B. Studies on photo catalytic degradation of polystyrene [Текст] : научное издание / B. Padhyay, A. Bhijit, C. Basak // Materials Science and Technology. 2007. 23(3). P. 307–317.
7. Bajpai A.K. Responsive polymers in controlled drug delivery [Текст] : научное издание / A.K. Bajpai, S.K. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane // Progress Polym. Sci. 2008. 33. P. 1088–1118.
8. Петропавловский Г.А. Дегидратация и фосфорилирование целлюлозы оксидом фосфора (V) в среде диметилформамида [Текст] : научное издание / Г.А. Петропавловский, Н.Е. Котельникова // Cellul. Chem. and Technol. 1985. Т. 19. № 6. С. 591–600.
9. Kondo T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose [Текст] : научное издание // Cellulose. 1997. Vol. 4. № 4. P. 281–292.
10. Pandey K.K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood [Текст] : научное издание // Polym. Degrad. Stability. 2005. 90. 1. P. 9–20.
11. Wada M. Polymorphism of cellulose I family: reinvestigation of cellulose IV [Текст] : научное издание / M. Wada, L. Heux, J. Sugiyama // Biomacromol. 2004. 5. P. 1385–1391.

## НОМИНАЦИЯ «РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ TiC

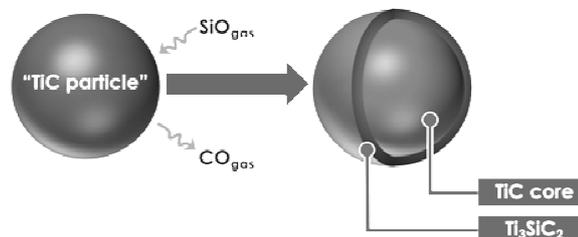
Истомин П.В.<sup>1</sup>, Истомина Е.И.<sup>2</sup>, Надуткин А.В.<sup>1</sup>, Грасс В.Э.<sup>1</sup><sup>1</sup>Лаборатория керамического материаловедения<sup>2</sup>Лаборатория ультрадисперсных систем

Карбид титана (TiC) относится к классу тугоплавких карбидов. Он имеет температуру плавления более 3000°C, обладает очень высокой твердостью и износостойкостью, что делает его перспективным для использования в условиях экстремально высоких термических и механических воздействий. В частности, материалы на основе TiC широко применяются в качестве режущего инструмента. Однако порошки TiC крайне трудно спечь до беспористого состояния. Для этого, как правило, требуются температуры выше 1800–2000°C и давления более 30 МПа [1, 2]. Использование спекающих добавок позволяет до некоторой степени смягчить условия получения керамики на основе TiC. Однако введение легкоплавких компонентов, как правило, неблагоприятно влияет на прочностные характеристики и термическую стабильность таких материалов, что существенно ограничивает область их применения. Поэтому поиск эффективных спекающих добавок для получения плотной керамики на основе TiC сохраняет свою актуальность.

Перспективным подходом к решению указанной проблемы является использование химически модифицированного порошка TiC, на поверхности частиц которого предварительно сформирован слой Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Как известно [3], фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> имеет выраженное наноламинатное строение и благодаря этому проявляет псевдопластичность при температурах выше 1100°C. Кроме того, она структурно и химически совместима с TiC. Можно полагать, что формирование оболочки Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> вокруг каждой частицы TiC позволит добиться решения двух важных технических задач, связанных со спеканием порошков TiC. Во-первых, это обеспечит равномерное распределение спекающей добавки в материале. Во-вторых, это существенно улучшит термомеханические характеристики порошков TiC и приведёт к их эффектив-

ному уплотнению и спеканию в процессе горячего прессования.

Ранее в работе [4] мы установили, что на начальной стадии высокотемпературного силицирования порошков TiC в газовой атмосфере SiO происходит быстрый рост Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> на поверхности частиц TiC. Этот процесс развивается в соответствии с реакцией (1) и в течение первых 15–30 мин термической обработки позволяет сформировать оболочку Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> вокруг каждой частицы TiC. Схема процесса представлена на рис. 1.



**Рисунок 1.** Схема формирования псевдопластичного слоя Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> на поверхности частиц TiC путём силицирования в газовой атмосфере SiO.

В данной работе мы исследовали влияние химического модифицирования порошков TiC путём силицирования в газовой атмосфере SiO на динамику их уплотнения в ходе горячего прессования. Также в работе были изучены микроструктура и прочностные характеристики карбидной керамики, получаемой из модифицированных порошков TiC методом одноосевого горячего прессования при температурах 1500–1600°C и давлениях 10–20 МПа.

Силицирование порошков TiC в газовой атмосфере SiO проводили в вакуумной электро-

печи при температуре 1350°C и непрерывной откачке газообразных продуктов из вакуумной камеры. Для создания газовой атмосферы SiO использовался реакционный источник, представляющий собой компактированную, либо гранулированную эквимольную порошковую смесь Si + SiO<sub>2</sub>. При нагревании смеси происходило образование SiO в соответствии с реакцией (2). Парциальное давление SiO, генерируемое источником, является функцией от температуры и, согласно термодинамическим расчётам, при 1350 °C составляет около 400 Па.

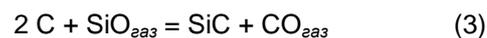


В работе были использованы две схемы силицирования: проточная и каскадная. Обе схемы обеспечивали эффективное силицирование и позволяли защитить печное оборудование от нежелательной конденсации паров SiO при температурах ниже 1200–1250°C.

Проточная схема силицирования предполагала проведение процесса в трубчатом реакторе, как показано на рис. 2. В реактор последовательно загружали реакционный источник SiO и газопроницаемый контейнер с силицируемым материалом. Течение газообразного силицирующего агента через слой порошка TiC обеспечивалось за счёт градиента парциального давления SiO вдоль трубчатого реактора. Непрореагировавший SiO конденсировался в виде твёрдого налёта в холодной зоне реактора. Данная схема была детально описана в наших предыдущих работах [4, 5]. Загрузка реакционного источника SiO при использовании проточной схемы силицирования составляла 16 г; загрузка порошка TiC – 10 г.

Каскадная схема силицирования предполагала проведение процесса в многосекционном реакторе, составленном из вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей, соединённых между собой газопроводящими каналами, как

показано на рис. 3. Уплотнение зазоров между тиглями осуществлялось с помощью графитовой фольги. В нижнюю секцию реактора помещался реакционный источник паров SiO; промежуточные секции заполнялись порошком TiC. Толщина слоя засыпки TiC не превышала 10 мм, чтобы не затруднять проникновение SiO в глубь силицируемого материала. Поступление силицирующего агента из нижних секций реактора в верхние осуществлялось через газопроводящие каналы за счёт градиента парциального давления SiO между секциями. Улавливание непрореагировавшего SiO осуществлялась путём его химического связывания с веществом-поглотителем, размещённым в верхней секции реактора. В качестве вещества-поглотителя в данной работе использовался активированный уголь, который при взаимодействии с SiO по реакции (3) образовывал нелетучий карбид.



В этой работе каскадная схема силицирования была применена нами впервые. По сравнению с проточной схемой она обеспечивала более высокую загрузку материала и позволяла регулировать скорость силицирования путем варьирования размеров газопроводящих каналов. Загрузка реакционного источника SiO при использовании каскадной схемы составляла 6 г; загрузка порошка TiC составляла 12 г на каждую промежуточную секцию; загрузка активированного угля – 3 г.

В табл. 1 представлены режимы термической обработки порошков TiC с использованием различных схем силицирования. Также в табл. 1 указаны значения кремниевого модуля (M<sub>S</sub>) силицированных порошков, рассчитанные по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) как атомное отношение кремния к титану Si/Ti. Рентгенограммы и микроструктуры исходных и модифицированных порошков TiC приведены на рисунках 4 и 5, соответственно.

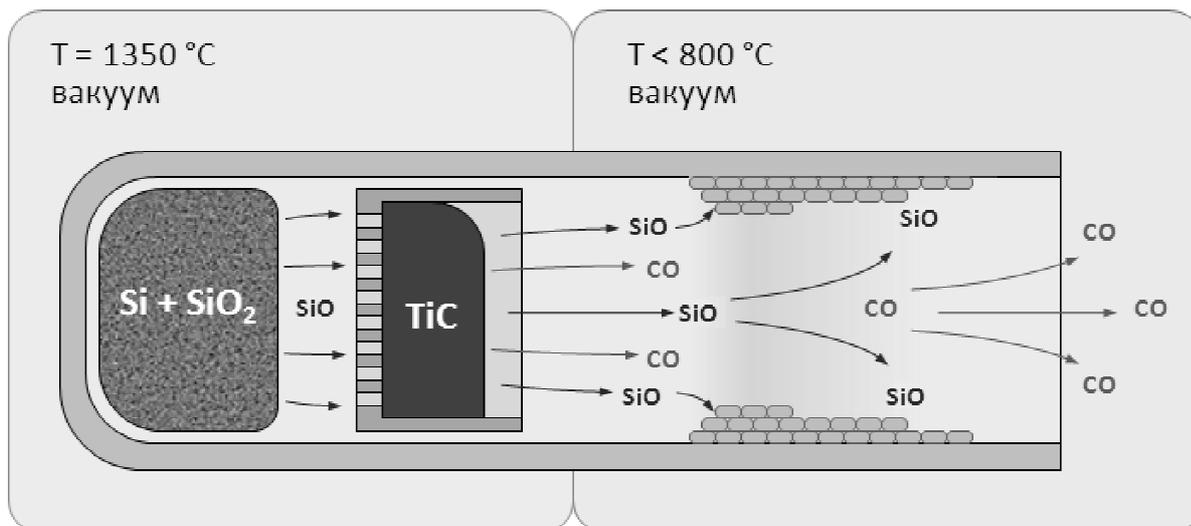


Рисунок 2. Проточная схема силицирования  $\text{TiC}$  в трубчатом реакторе.

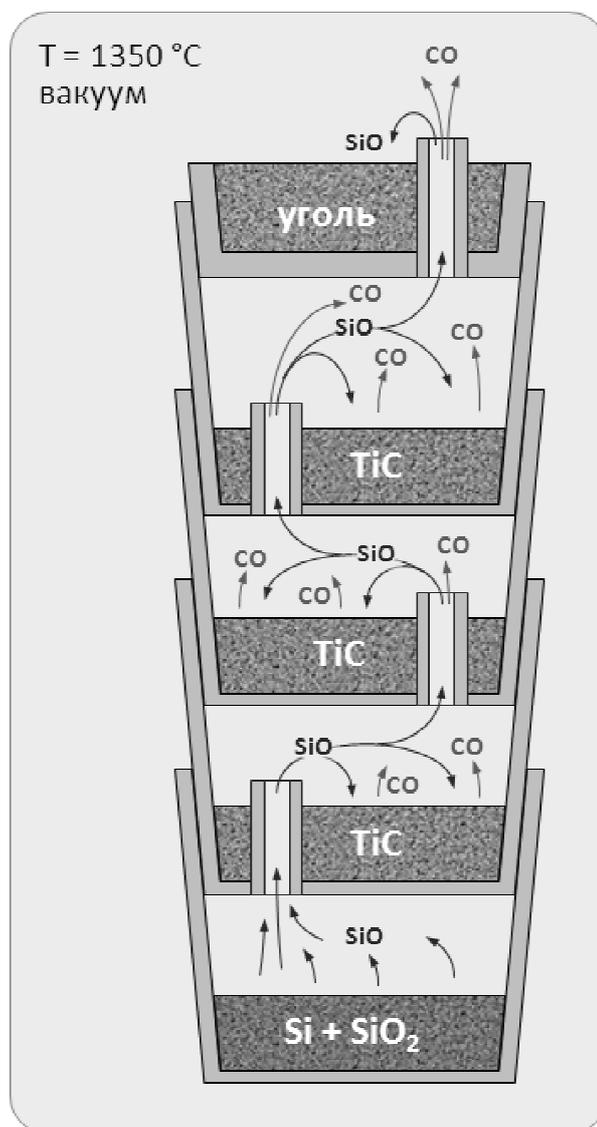


Рисунок 3. Каскадная схема силицирования  $\text{TiC}$  в многосекционном реакторе.

Таблица 1.

Режимы термической обработки порошков TiC и атомное соотношение Si/Ti в силицированных образцах

Обр.	Схема силицирования	Температура, °C	Время обработки, час	Дополнительные сведения	$M_S=Si/Ti$ , моль/моль
E0	–	–	–	силицирование не проводилось	0.004
E39	–	1500	1	вакуумная термообработка без SiO	–
E2	проточная	1350	0.25	очень высокая концентрация SiO	0.053
E5	проточная	1350	0.50	высокая концентрация SiO	0.077
E22	каскадная	1350	10	средняя концентрация SiO	0.158
E28	каскадная	1350	10	низкая концентрация SiO	0.111

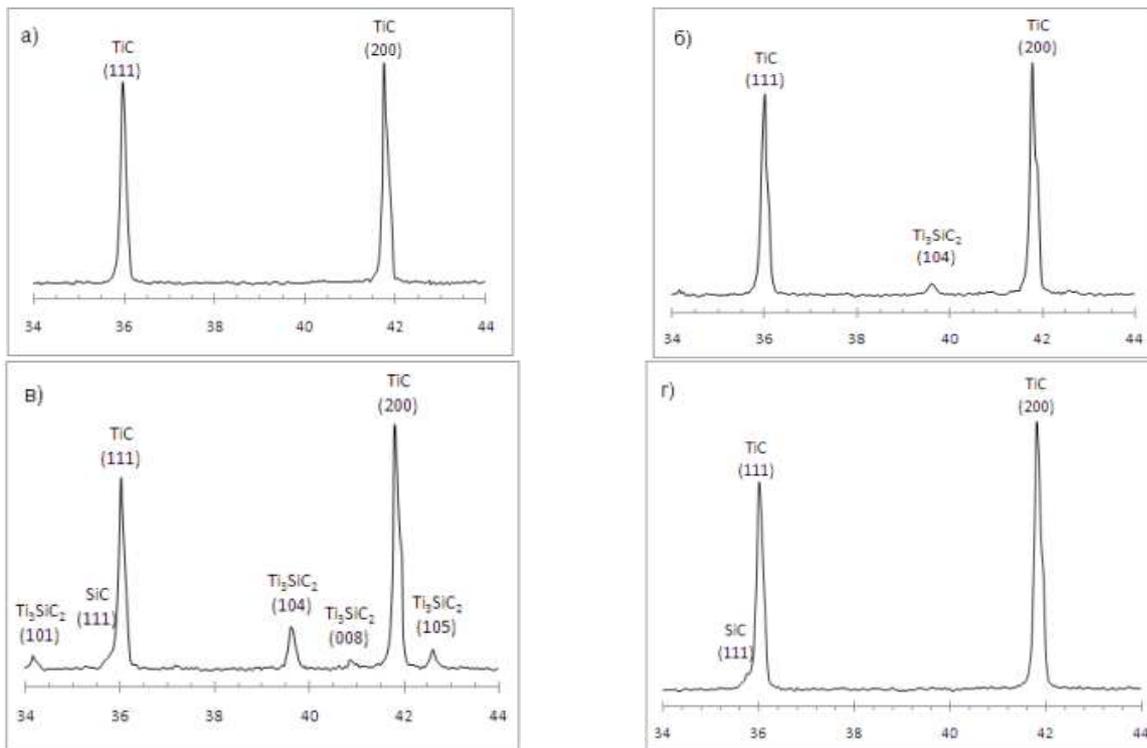
Представленные данные указывают на то, что в результате термической обработки порошков TiC в газовой атмосфере SiO действительно происходит их силицирование. Химический состав порошков существенно обогащается кремнием, так что их кремниевый модуль возрастает с нулевого уровня до значений  $0.05 \div 0.16$  моль/моль, в зависимости от газового режима и продолжительности силицирования.

При проведении процесса в условиях высокой и средней концентрации SiO основным продуктом силицирования, согласно данным РФА, является  $Ti_3SiC_2$ . Его содержание в образцах E2, E5 и E22 составляет 7 об.%, 8 об.% и 19 об.%, соответственно. На микрофотографиях этих образцов хорошо видны множественные ступеньки (склоны) и террасы роста новой фазы, сформировавшиеся на поверхности частиц TiC. Это указывает на то, что формирование  $Ti_3SiC_2$  происходит по механизму послойного роста кристаллов, и может протекать вплоть до образования индивидуальных зерен  $Ti_3SiC_2$ , имеющих пластинчатую форму и характерное наноламинатное строение. В образце E 28, полученном при силицировании порошка TiC в условиях низкой концентрации SiO, фаза  $Ti_3SiC_2$  на рентгенограммах не обнаруживается. При этом образец E 28 имеет достаточно высокий кремниевый модуль 0.111 моль/моль, а его микроструктура очень схожа с микроструктурой образцов E 2, E 5 и E 22 и содержит характерные признаки роста новой фазы в виде ростовых ступенек и террас на поверхности частиц TiC. По-видимому, в этом случае имеет место формирование рентгеноаморфного силицидного слоя, близкого по составу к  $Ti_3SiC_2$ . Однако на сегодняшний день мы не располагаем необходимыми экспери-

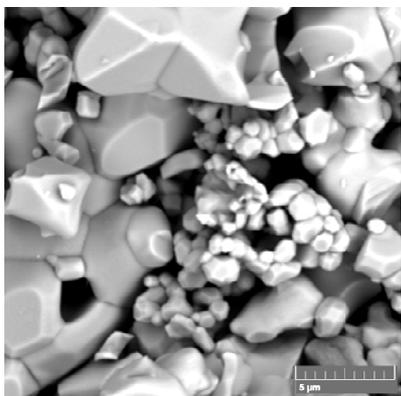
ментальными данными для количественной оценки его химического состава.

Порошки TiC, силицирование которых проводилось по каскадной схеме, содержали небольшое количество SiC. На присутствие SiC указывает слабый пик при  $35.8^\circ$  на рентгенограммах образцов E22 и E28, который частично накладывается на пик (111) фазы TiC. Кроме того, зёрна SiC можно разглядеть на микрофотографии образца E22 в виде призматических частиц микронного размера, имеющих более тёмный по сравнению с основной фазой оттенок. По-видимому, в данном случае присутствие SiC являлось артефактом, который был обусловлен использованием в оформлении эксперимента углеродных материалов, таких как графитовая фольга и стеклоуглерод. Несмотря на свою низкую реакционную способность, находясь при высоких температурах в контакте с SiO, эти материалы образовали на своей поверхности тонкий слой, состоящий из частиц SiC, в соответствии с реакцией (3). Далее, в результате механических воздействий на стенки реактора при разгрузке силицированного материала эти частицы SiC попали в порошок TiC.

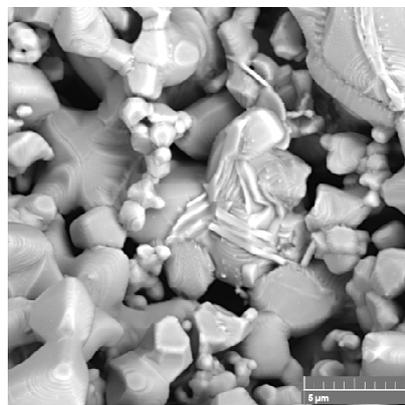
Одноосевое горячее прессование силицированных и несилицированных порошков TiC проводили в графитовых пресс-формах при температуре  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$  и давлении  $10\text{--}20$  МПа. Режим прессования включал: нагружение образца, нагрев со скоростью  $2000^\circ\text{C}/\text{час}$  до заданной температуры, изотермическую выдержку в течение  $1\text{--}2$  часов, охлаждение, снятие с образца механической нагрузки. Условия получения и плотность образцов после горячего прессования указаны в табл. 2. Микрофотографии аншлифов горячепрессованной керамики приведены на рис. 6.



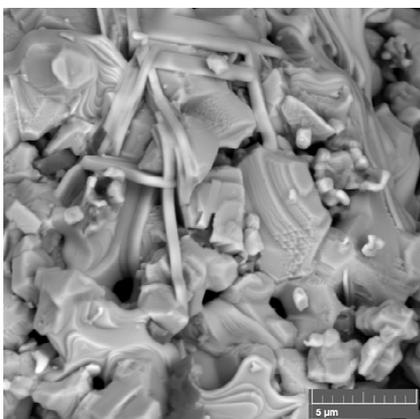
**Рисунок 4.** Рентгенограммы порошков TiC до и после силицирования:  
 а) образец E 0; б) образец E 2; в) образец E 22; г) образец E 28.



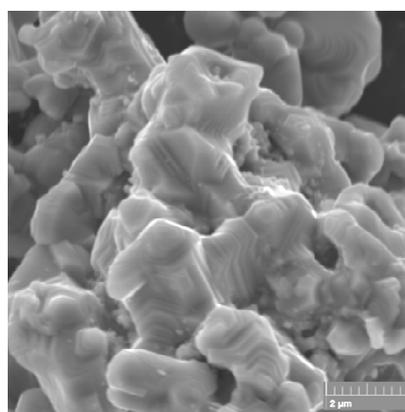
а



б



в



г

**Рисунок 5.** Микрофотографии порошков TiC до и после силицирования:  
 а) образец E 0; б) образец E 2; в) образец E 22; г) образец E 28.

Таблица 2.

Условия горячего прессования порошков TiC и плотность полученной керамики

Образец	Исходный порошок TiC	Условия горячего прессования			Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность
		Температура, °C	Давление, МПа	Время, час		
Несилицированные порошки TiC						
E1	E0	1500	10	2	3.42	0.70
E32	E0	1600	20	1	4.18	0.85
E41	E39	1600	20	1	3.84	0.78
Силицированные порошки TiC						
E3	E2	1500	10	2	4.25	0.87
E6	E5	1500	10	2	4.16	0.85
E40	E5	1600	20	1	4.78	0.98
E29	E22	1600	10	2	4.79	1.0
E31	E28	1600	10	1	4,29	0.87
E30	E28	1600	20	1	4.66	0.95

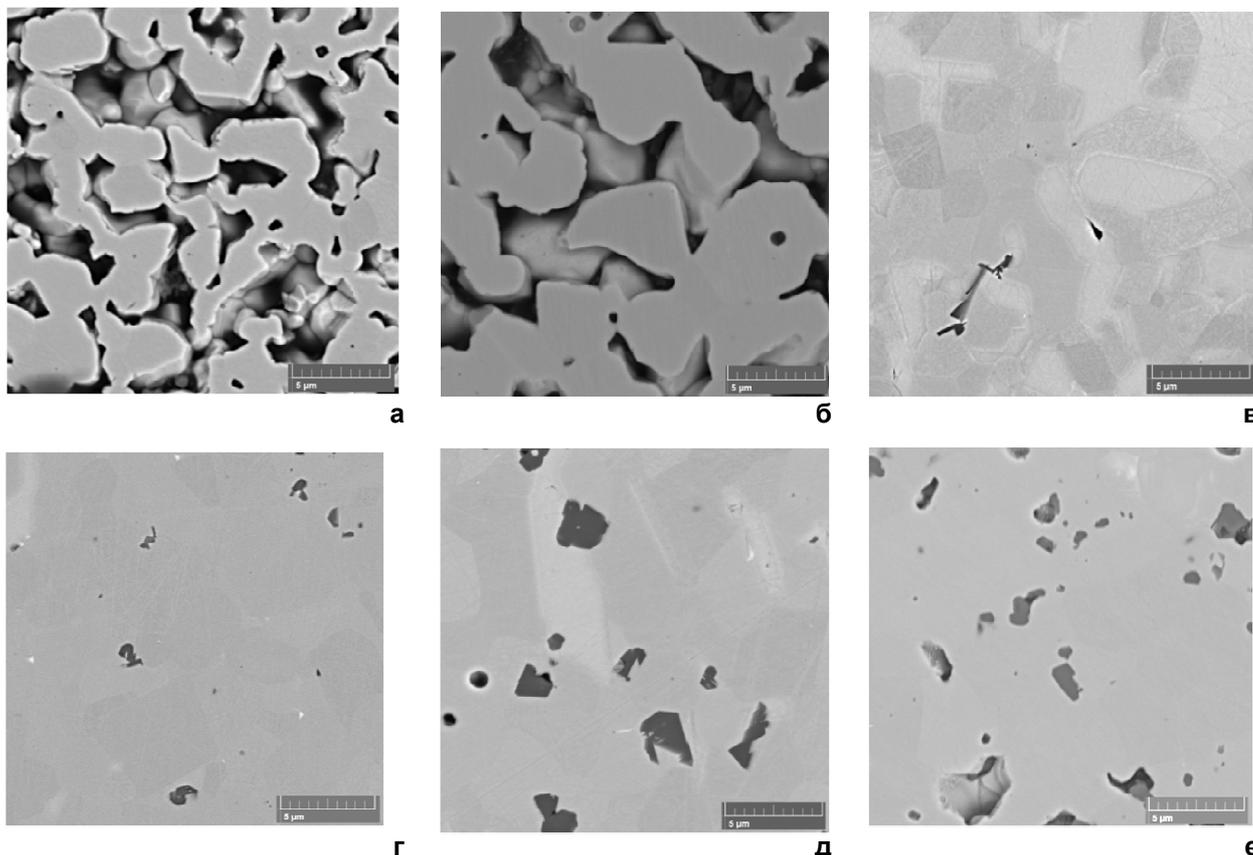


Рисунок 6 Микроструктура полученной керамики: а) образец E1; б) образец E41; в) образец E3; г) образец E40; д) образец E29; е) образец E31.

Представленные данные показывают, что химическое модифицирование порошков TiC путём силицирования в газовой атмосфере SiO действительно оказывает существенный положительный эффект на их уплотнение и спекание. Относительная плотность керамики, полу-

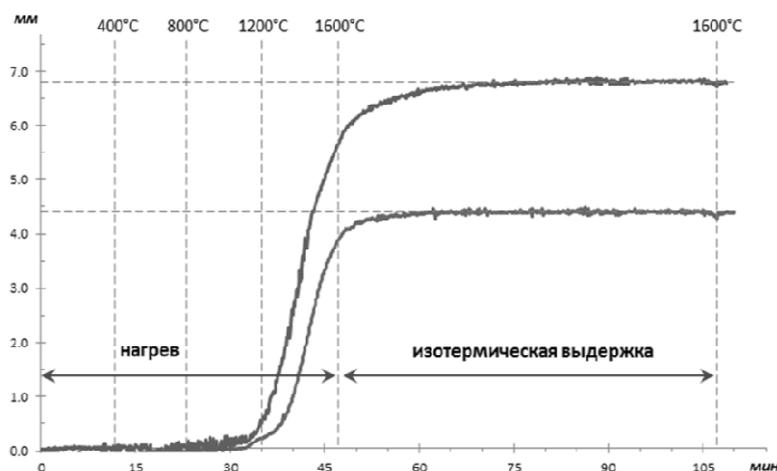
ченной в результате горячего прессования несилицированных порошков, составила лишь 0.70 – 0.85. Уровень термобарического воздействия в этом случае был явно недостаточен для полного уплотнения материала. Пористость сохранилась на уровне 15–30 %. Напро-

тив, для керамики, полученной из предварительно силицированных порошков TiC, степень уплотнения оказалась намного выше. Относительная плотность образцов составила 0.85–1.0, а пористость не превышала 15%. При этом керамика имела однородную микроструктуру, образованную зёрнами изометрической, либо слегка призматической формы размером 2–8 мкм. При использовании порошков, силицированных по каскадной схеме, в микроструктуре керамики также присутствовали изометрические частицы SiC размером 1–3 мкм, которые были равномерно распределены среди частиц основной фазы.

На рис. 7 приведены типичные кривые уплотнения порошков TiC в ходе горячего прессования. Для силицированного порошка уплотнение началось сразу после подъёма температуры выше 1000°C. Для несилицированного порошка температура начала уплотнения была несколько больше – около 1150°C. В обоих случаях процесс уплотнения материала продолжался в ходе всей последующей стадии нагревания вплоть до достижения стадии изотермической выдержки (в данном случае – 1600°C). При этом скорость уплотнения силицированного порошка была выше, чем несилицированного. На стадии изотермической выдержки скорость уплотнения силицированного порошка TiC заметно снизилась, и окончательное уплотнение образца было достигнуто в течение первых 30 мин изотермической выдержки. Для несилицированного порошка этот период был ещё короче и составил всего 15 мин.

Суммарная линейная усадка силицированного порошка была на 50–60 % больше, чем несилицированного. Анализ представленных данных показал, что характер уплотнения силицированных и несилицированных порошков в целом одинаковый. Однако при прочих равных условиях наличие на поверхности частиц TiC модифицирующего слоя  $Ti_3SiC_2$  позволяет добиться существенно более высокой степени уплотнения.

Наилучшие результаты по спеканию и уплотнению керамики из модифицированных порошков TiC были достигнуты на образцах Е 29 и Е 40, их остаточная пористость составила меньше 2%. Для этих образцов были определены прочностные характеристики. Прочность на изгиб и трещиностойкость образца Е 40 имели значения  $370 \pm 95$  МПа и  $5,6 \pm 0,6$  МПа·м<sup>0.5</sup>, соответственно. Для образца Е 29 эти характеристики составили, соответственно,  $330 \pm 50$  МПа и  $6,2 \pm 0,6$  МПа·м<sup>0.5</sup>. Сравнивая эти результаты с прочностными характеристиками керамики на основе TiC, полученной другими методами, можно заключить, что по трещиностойкости наша керамика превосходит известные аналоги; а по механической прочности сопоставима с ними. Повышенная трещиностойкость, очевидно, обусловлена наличием в материале наноламинатного  $Ti_3SiC_2$ , который способствует локализации повреждений на наноразмерных элементах структуры, обеспечивает керамике псевдопластичный характер деформации и препятствует ее макроразмерному разрушению.



**Рисунок 7.** Кривые уплотнения порошков TiC в ходе одноосевого горячего прессования: а) силицированный порошок (образец Е 5); б) несилицированный порошок (образец Е 39).

Таким образом, нами предложен новый способ химического модифицирования порошков TiC путем силицирования в газовой атмосфере SiO. Данный подход позволяет существенно улучшить термомеханические характеристики порошков и добиться их спекания до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия. В результате удается получить керамику с высокими прочностными характеристиками.

#### Литература

1. Кипарисов С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение [Текст] / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. – М.: Металлургия, 1987. 216 с.
2. Cheng L. Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition [Текст] / Cheng L., Xie Z., Liu G., Liu W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 3399–3406.
3. Barsoum, M.W. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates [Текст] / M.W. Barsoum // Prog. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
4. Истомина Е.И. Силицирование карбидов титана парами SiO [Текст] / Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1134–1139.
5. Истомина Е.И. Силицирование оксикарбидов титана монооксидом кремния [Текст] / Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 710–717.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ ТЕМПЛАТОВ

Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>, Мишаков И.В.<sup>2</sup>, Ситников П.А.<sup>1</sup>, Стрельцов И.А.<sup>2</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

#### Введение

В современном материаловедении получение керамических волокон базируется на трех основных методах: прядение волокон из расплавов, формование волокон из высоковязких золь или гелей и метод пропитки. В литературе описан ряд материалов (темплатов), которые используются в качестве основы для пропитки. В большинстве случаев это биополимеры (вискоза, хлопок, шерсть, рами, целлюлоза и др.) и синтетические волокна, с различными геометрическими параметрами.

Данная работа направлена на исследование физико-химических закономерностей формирования керамических волокнистых материалов при использовании наноразмерных углеродных волокон в качестве темплата [1-9]. Данных по использованию наноразмерных углеродных материалов в качестве темплатов получения оксидных систем крайне мало [10-15]. В основном, работы, где совместно используются наноразмерные частицы оксидов металлов и углеродные материалы касаются нескольких направлений, во-первых, получение компози-

ций из углеродных материалов, покрытых неорганическими оксидами, за счет чего получают новые системы с повышенными физическими и физико-химическими свойствами, в том числе происходит термическая и химическая защита углеродных систем [16-19], во-вторых, армирование керамических матриц углеродными волокнами и трубками [20-25], и, в-третьих, использование углеродных материалов в качестве сорбентов ионов металлов и частиц оксидов [26-28].

#### Экспериментальная часть

Золь гидроксида алюминия получали с использованием гексагидрата хлорида алюминия. В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор аммиака (1:1). После растворения навески соли алюминия в воде, раствор отфильтровывали, помещали на магнитную мешалку, к полученному раствору по каплям из бюретки добавляли раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления опалесценции раствора и достижения значения  $\text{pH}=5,5$ . Золь гидроксида алюминия был изучен методом динамического

светорассеяния (ДСР), средний гидродинамический радиус частиц в золе равен 75,3 нм (рис. 1). Потенциал поверхности + 62,1 мВ, что говорит о хорошей агрегативной устойчивости дисперсных систем. В течение всего эксперимента размер частиц не менялся. По данным гравиметрии, массовая доля дисперсной фазы в золе составляла 0,7 %.

В работе были использованы углеродные нановолокна (УНВ) трех морфологических типов (стопчатые, коаксиально-конические и перистые), полученные методом газохимического осаждения в группе мембранно-каталитических процессов Института катализа СО РАН [29]. С целью удаления остатков катализатора УНВ кипятили в концентрированной азотной кислоте в течение двух часов.

Углеродные нановолокна помещали в раствор хлорида или в золь гидроксида алюминия. Соотношение компонентов (в пересчете на оксид металла) варьировали в пределах от 1:1 до 1:6. Для установления равновесия процесса сорбции ионов металлов или наночастиц гидроксида на углеродных волокнах делали выдержку в течение часа. Оптимизацию режима термической обработки и удаление углеродного темплата изучали с помощью методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученную композицию сушили при 120°C в течение часа и обжигали на воздухе до 800°C в течение 10 ч. После обжига получали алюмооксидные материалы.

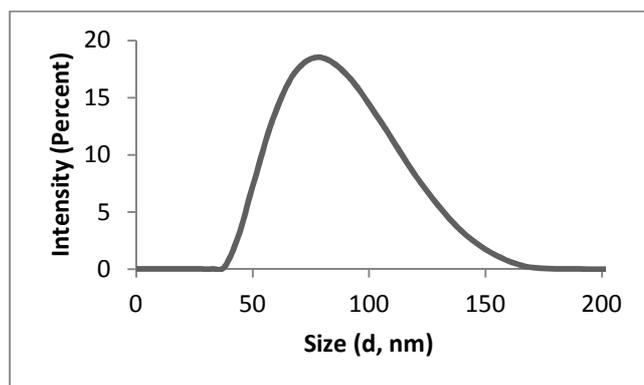
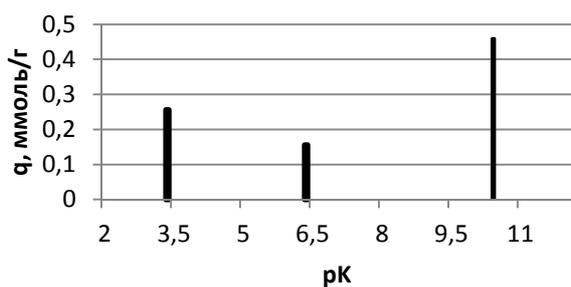
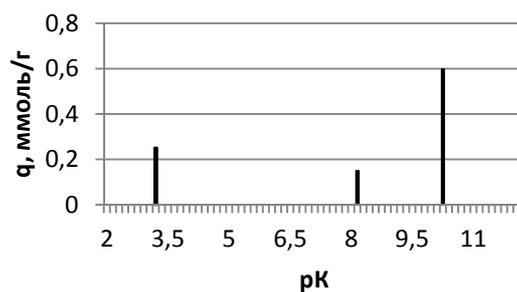


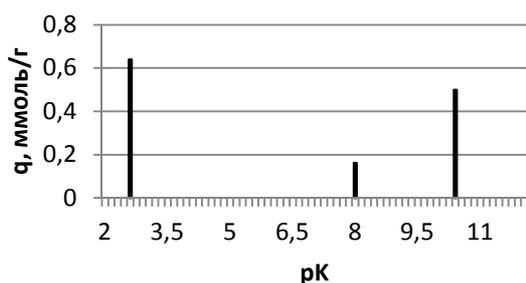
Рисунок 1. Распределение по размерам частиц в золе гидроксида алюминия.



а



б



в

Рисунок 2. pK-спектры углеродных нановолокон коаксиально-конического а) стопчатого; б) перистого; в) морфологических типов.

### Обсуждение результатов

Методом потенциометрического титрования водных суспензий углеродных нановолокон, с использованием математического аппарата, предложенного в работе [30] установлено, что при окислении, образуется три кислотно-основных центра, которые можно отнести к гидроксильной ( $pK \approx 10-11$ ), карбонильной ( $pK \approx 7-8$ ) и карбоксильным группам ( $pK \approx 3$ ) (рис. 2).

Обработка концентрированной минеральной кислотой приводит не только к удалению катализатора, а также к функционализации поверхности и снижению гидрофобности УНВ [31,

32]. Можно сделать предположение, что осаждение наночастиц оксида на углеродном компоненте происходит за счет взаимодействия между функциональными группами на их поверхности [33].

На рис. 3 представлены кривые ДСК и ТГ углеродных нановолокон перистого морфологического типа. Следует отметить, что вид кривых и наблюдающиеся температурные эффекты аналогичны для нановолокон всех морфологических типов. Все испытания проводили в воздушной атмосфере, скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и предварительной сушке образцов до  $120^\circ\text{C}$ .

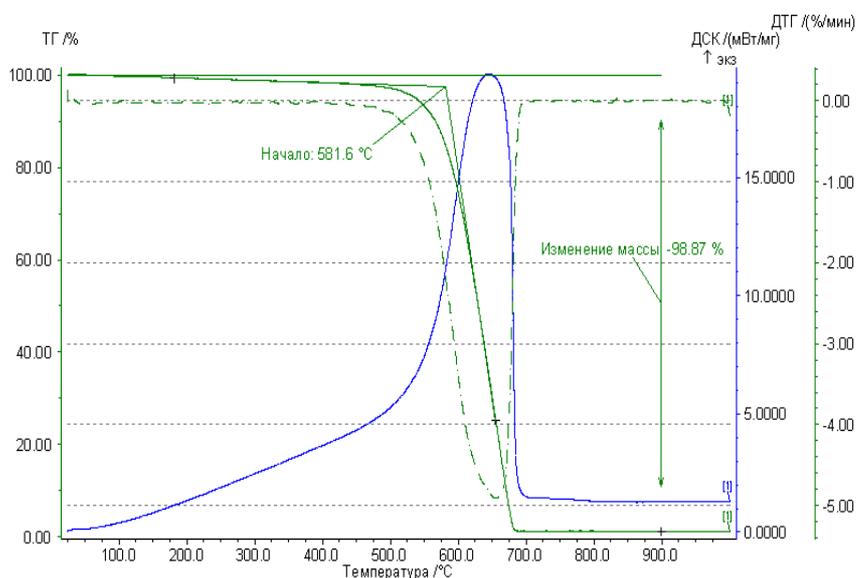


Рисунок 3. Кривые ДСК и ТГ углеродных нановолокон перистого типа.

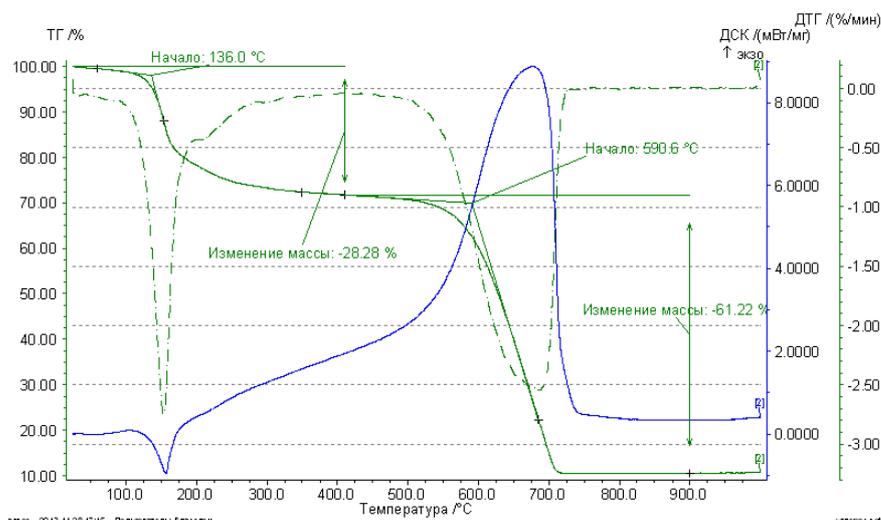


Рисунок 4. Кривые ДСК и ТГ углеродных нановолокон, пропитанных раствором соли.

Уменьшение массы образца сопровождается резким экзотермическим эффектом, связанным с выгоранием углерода на воздухе. Все изменения массы и тепловые эффекты заканчиваются при 700°C.

Исследование композиции (углеродные волокна, пропитанные раствором соли и высушенные до 120°C) методом ДСК (рис. 4) показало, что при температуре около 120°C начинается эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, который можно отнести к началу кипения гексагидрата и удалению кристаллизационной воды из кристаллогидрата соли металла. Окончание удаления углерода смещается в сторону высоких температур и заканчивается около 720°C. Общие потери массы составляют 89,5%.

Присутствие наночастиц в системе не оказывает существенного влияния на общую картину удаления углеродного темплата (рис. 5).

Наблюдается небольшое уменьшение массы при температурах до 300°C, связанное с удалением структурной воды из гидратной оболочки частиц. Аналогично исследованию чистого углерода, все изменения массы и тепловые эффекты заканчиваются при 700°C.

Исходя из описанных исследований, было сделано заключение, что 800°C является оптимальной температурой для полного удаления углеродной матрицы. Также эта температура позволяет получать активные формы оксидов металлов. Например,  $\gamma$ -модификация оксида алюминия характеризуется большой величиной удельной поверхности, широким набором поверхностных гидроксильных групп и относительной стабильностью в температурном интервале, то есть свойствами подходящими для каталитических процессов.

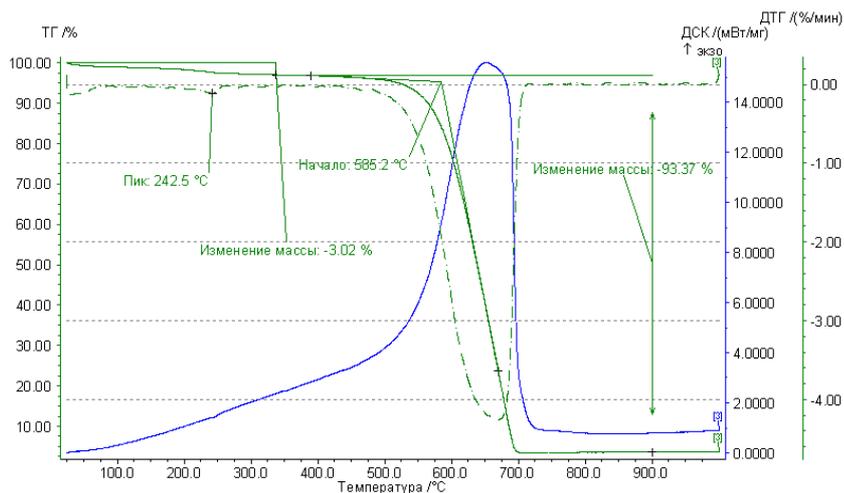


Рисунок 5. Кривые ДСК и ТГ углеродных нановолокон, пропитанных золев.

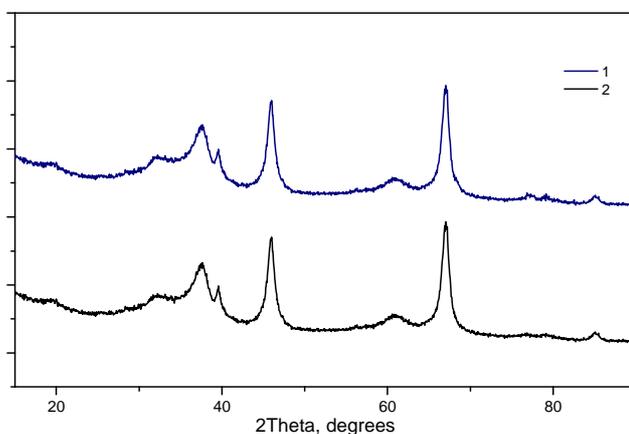


Рисунок 6. Кривые РФА волокон, полученных с использованием: 1 – хлорида алюминия, 2 – золя гидроксида алюминия.

По данным рентгенофазового анализа после удаления углеродной матрицы при использовании в качестве прекурсора хлорида алюминия и золя оксида алюминия, образуется гамма фаза оксида алюминия (рис. 6).

Материалы, полученные при пропитке коаксиально-конических УНВ раствором соли представляют собой волокна оксида алюминия с большим числом спеченных агломератов (рис. 7а). Использование золя гидроксида алюминия в качестве прекурсора, приводит к образованию рыхлых агломератов с развитой структурой. Образование волокон не происходит (рис. 7б).

На рис. 8 представлены спеченные агломераты частиц оксида алюминия. При пропитке стопчатых УНВ раствором соли или золем гидроксида алюминия волокнистой структуры не образуется. Этот факт является следствием большой закоксованности углеродного образца, что при пропитке приводит к образованию монолитных композиций.

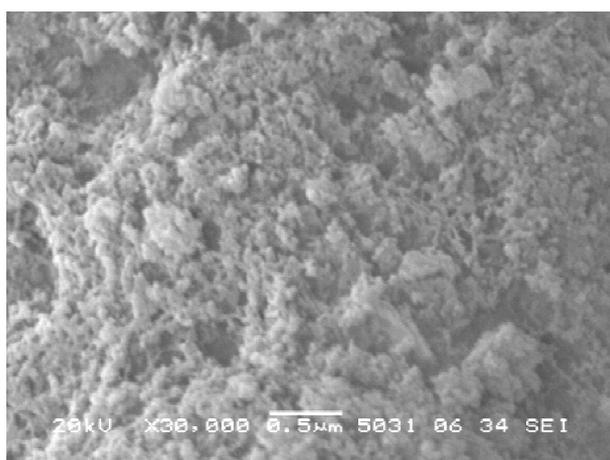
На рис. 9 представлены микрофотографии нановолокон оксида алюминия, полученных с использованием хлорида алюминия и перистых УНВ. Соотношение по массе  $Al_2O_3:УНВ=1:6$ . Средний диаметр волокон соответствует исходным УНВ и составляет 70 нм и волокна повторяют морфологию исходных УНВ. Для по-

лученных керамических волокон характерна развитая структура с площадью поверхности 173 м<sup>2</sup>/г.

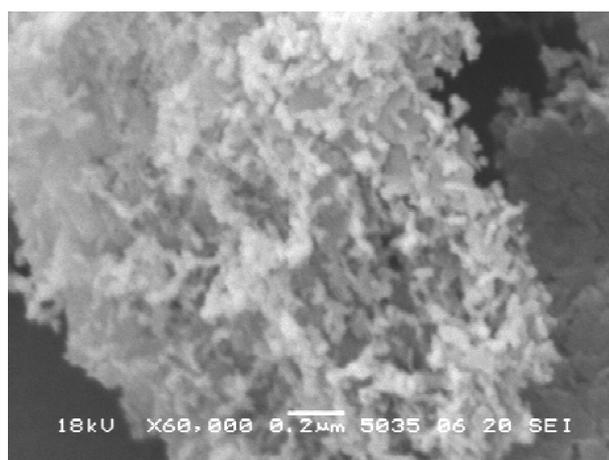
Следует отметить, что уменьшение содержания темплата в начальной композиции приводит к увеличению среднего диаметра волокна до 150 нм. При этом наблюдается уменьшение площади поверхности до 125 м<sup>2</sup>/г.

Использование золя гидроксида алюминия для пропитки УНВ при обжиге приводит к получению волокон оксида алюминия со средним диаметром 50-60 нм (рис. 10). Площадь поверхности составляет 149 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, изучен процесс удаления углеродного темплата. Полученные волокна оксида алюминия исследованы методами РФА, СЭМ, физической сорбции азота. Выявлены основные закономерности (соотношение компонентов, кислотно-основные и поверхностные характеристики прекурсоров, морфология темплатов), влияющие на формирование алюмооксидных волокон. Нановолокна оксида алюминия в  $\gamma$ -форме  $Al_2O_3$  являются перспективными для использования в качестве носителя катализаторов, а так же могут быть использованы для создания активных слоев керамических мембран и мембранно-каталитических реакторов.

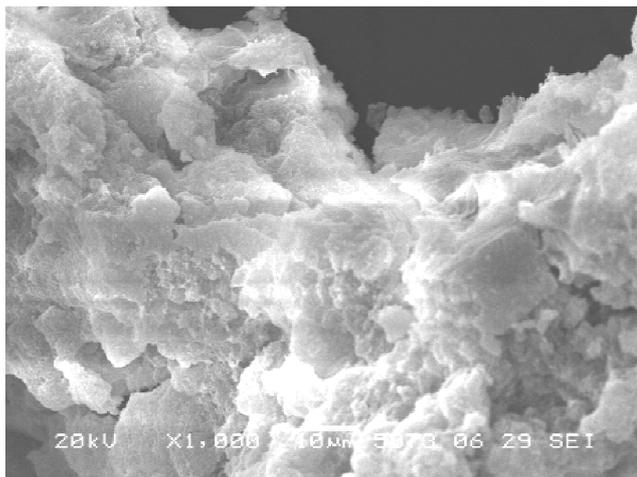


а

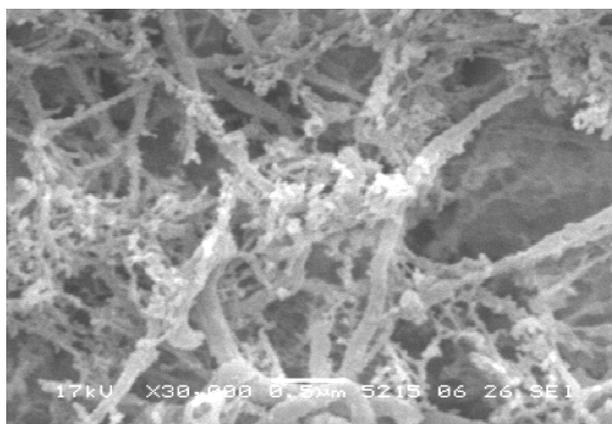
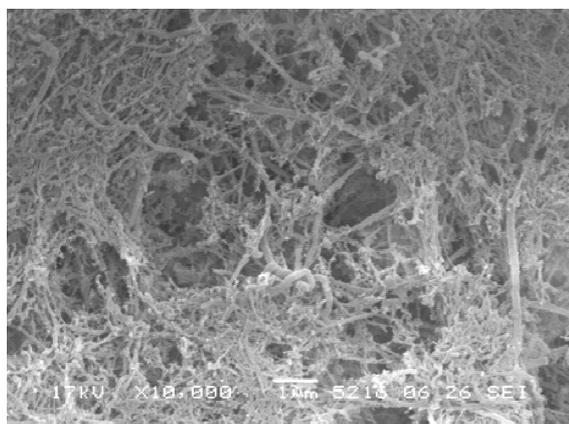


б

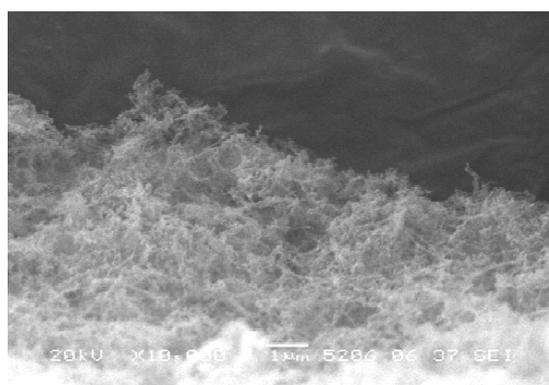
**Рисунок 7.** Материалы из оксида алюминия, полученные из композиций:  
а) хлорид алюминия и УНВ (КК); б) золь и УНВ (КК).



**Рисунок 8.** Аллюмооксидный материал, полученный из композиций  $\text{AlCl}_3$  + УНВ (С).



**Рисунок 9.** Волокна оксида алюминия, полученные с использованием  $\text{AlCl}_3$  и УНВ (П).



**Рисунок 10.** Волокна оксида алюминия, полученные с использованием золя и УНВ (П).

#### Литература

1. Benitez-Guerrero M., Perez-Maqueda L.A., Sanchez-Jimenez P.E., Pascual-Cosp J. Characterization of thermally stable gamma alumina fibresbiomimicking sisal // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 185. P.167–178.
2. Hwang K.-J. et. Al. Synthesis and characterization of hollow  $\text{TiO}_2$  fibers using Ceibantandra

- (L.) Gaertn. (kapok) as a natural template // *Materials Letters*. 2014. V. 115. P. 265–267.
3. Conversion of cellulose materials into nanostructured ceramics by biomineralization // *Cellulose*. 2007. V. 14 P. 269–279
  4. Cho Y., Lee Ch., Hong J. Pore size effect on the formation of polymer nanotubular structures within nanoporous templates. *Colloids and Surfaces A // Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 443. P. 195–200.
  5. Lu H., Zhang L., Xing W., Wang H., Xu N. Preparation of TiO<sub>2</sub> hollow fibers using poly(vinylidene fluoride) hollow fiber microfiltration membrane as a template // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 94. Iss. 2–3, P. 322–327.
  6. Hu X., Wang X., Liu J., Zhang Sh., Jiang Ch., He X. Fabrication of mesoporous dendritic silica nanofibers by using dendritic polyaniline templates // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 137. Iss. 1. P. 17–21.
  7. Xuan Fang, Shuang LiXiaohua Wang, Fang Fang, Xueying Chu, Zhipeng Wei, Jinhua Li, Xinying Chen, Fei Wang The growth and photocatalytic property of ZnO nanofibers synthesized by atom layer deposition using PVP nanofibers as templates // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 263. P. 14–17.
  8. Guo-RongXu, Jiao-Na Wang, Cong-Ju Li Template directed preparation of TiO<sub>2</sub> nanomaterials with tunable morphologies and their photocatalytic activity research // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 279. P. 103–108.
  9. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные материалы // *Наука и техника*. Минск, 1991.
  10. Amit K. Roy, Stefan Knohl, Werner A. Goedel. Alumina microtubes prepared via template-directed pulsed chemical vapor deposition (pulsed CVD) // *J Mater Sci*. 2011. V. 46. P. 4812–4819/
  11. Yingjiu Zhang, Jun Liu, Rongrui He, Qi Zhang, X. Zhang, Jing Zhu. Synthesis of alumina nanotubes using carbon nanotubes as templates // *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 360. P. 579–584.
  12. Liu Preparation of meso-macroporous  $\alpha$ -alumina using carbon nanotube as the template for the mesopore and their application to the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases // *J. Porous Mater*. 2013. V. 20. P. 789–798.
  13. Hitoshi Ogihara, Sadakane Masahiro, Yoshinobu Nodasaka, Wataru Ueda. Synthesis, characterization and formation process of transition metal oxide nanotubes using carbon nanofibers as templates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. Vol. 182. Iss. 6. P. 1587–1592.
  14. Dengsong Zhang, Chengsi Pan, Liyi Shi, Lei Huang, Jianhui Fang, Hongxia Fu. A highly reactive catalyst for CO oxidation: CeO<sub>2</sub> nanotubes synthesized using carbon nanotubes as removable templates // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 117. Iss. 1–2. P. 193–200.
  15. Железнов В.В. Морфология и структура полученных при синтезе на углеродном микроволокне наноконпозтов ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2013. Т.80. № 4. С. 596–603.
  16. Santosh Aryal, Chul Ki Kim, Kwan-Woo Kim, Myung Seob Khil, Hak Yong Kim. Multi-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber by electrospinning // *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 28. Iss. 1. P. 75–79.
  17. Mao-Sung Wu, Yang-Hui Ou, Ya-Ping Lin. Electrodeposition of iron oxide nanorods on carbon nanofiber scaffolds as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. Iss. 9. P. 3240–3244.
  18. Soonhyun Kim, Minsun Kim, Young Kwang Kim, Sung-Ho Hwang, Sang Kyoo Lim. Core-shell-structured carbon nanofiber-titanate nanotubes with enhanced photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 148–149. P. 170–176.
  19. Seungki Hong, Sangkyu Lee, Ungyu Paik Core-Shell. Tubular Nanostructured Electrode of Hollow Carbon Nanofiber / Manganese Oxide for Electrochemical Capacitors // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 141. P. 39–44.
  20. Subhani T., Shaffer M.S.P., Boccaccini A.R. Carbon nanotube (CNT) reinforced glass and glass-ceramic matrix composites // *Ceramic Nanocomposites*. 2013. P. 208–256.
  21. Zapata-Solvas E., Gomez-Garcia D., Dominguez-Rodriguez A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. Iss. 12. P. 3001–3020.
  22. Fawad Inam, Andrew Heaton, Peter Brown, Ton Peijs, Michael J. Reece / Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-

- carbon nanotube (CNT) nanocomposites // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. Iss. 1. P. 511–516.
23. A.R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, F. Kaya. Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. Iss. 5. P. 1115–1129.
24. Ken Hirota, Hiroaki Hara, Masaki Kato. Mechanical properties of simultaneously synthesized and consolidated carbon nanofiber (CNF)-dispersed SiC composites by pulsed electric-current pressure sintering // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 458. Iss. 1–2. P. 216–225.
25. Yan-li Wang, Xu-jian Wang, Liang Zhan, Wen-ming Qiao, Xiao-yi Liang, Li-cheng Ling. A high strength carbon nanofiber / honeycomb cordierite composite produced by chemical vapor deposition // *New Carbon Materials*. 2012. Vol. 27. Iss. 2. P. 153–156.
26. Fabio Augusto, Leandro W. Hantao, Noroska G.S. Mogollon, Soraia C.G.N. Braga. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction TrAC // *Trends in Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 43. P. 14–23.
27. Herrero Latorre C., Alvarez Mendez J., Barciela Garcia J., Garcia Martin S., Pena Crecente R.M. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 749. P. 16–35.
28. Xiaojing Liang, Shujuan Liu, Shuai Wang, Yong Guo, Shengxiang Jiang. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes // *Journal of Chromatography A*. 2014. Vol. 1357. P. 53–67.
29. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму, карбидного цикла // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 6. С. 916–921.
30. Рязанов М.А. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2011. № 2. С. 25–29.
31. Gregory J. Ehlert, Yirong Lin, Henry A. Sodano. Carboxyl functionalization of carbon fibers through a grafting reaction that preserves fiber tensile strength // *Carbon*. 2013. №13. P. 4246–4255.
32. H.J Yoo, K.H Kim, S.K Yadav, J.W Cho. Effects of carbon nanotube functionalization and annealing on crystallization and mechanical properties of melt-spun carbon nanotubes/poly(ethylene terephthalate) fibers // *Composites Science and Technology*. 2012. №32. P. 834–1840.
33. Eduardo J. Bottani, Juan M.D. Tascon. Adsorption by Carbons // *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier. 2011. 776 p.

**МЕЗОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III)**Михайлов В.И.<sup>1</sup>, Кривошапкин П.В.<sup>1</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>2</sup><sup>1</sup>Лаборатория ультрадисперсных систем.<sup>2</sup>Лаборатория физико-химических методов исследования.**Введение**

Оксидные пленки широко используются как в качестве различного рода покрытий, защищающих материалы и приборы от различных повреждений, царапин, коррозии и окисления [1], так и в качестве селективных и каталитически-активных слоев керамических мембран [2]. Основными преимуществами алюмооксидных пленок являются их термическая, химическая и радиационная устойчивость, а также высокие значения ширины запрещенной зоны и диэлектрической проницаемости [3]. Пленки оксида железа (III) являются многообещающим полупроводниковым материалом, который можно использовать в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, датчиков влажности, оптических и магнитных устройств [4], а также в каталитических, фотокаталитических и фотоэлектрохимических целях. Кроме того, пленки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  являются превосходным материалом для конверсии солнечной энергии, поскольку значение ширины запрещенной зоны позволяет использовать около 40% падающего солнечного излучения [5].

В литературе описаны различные способы получения оксидных пленок: CVD (химическое парофазное осаждение) [6], спрей-пиролиз [7], нанесение покрытий осаждением из жидких реактивов (wet chemical deposition) [8], лазерное парофазное осаждение (laser ablation deposition) [9], золь-гель метод [1, 10, 11] и др. Среди них работы по получению пленок оксида алюминия, допированных оксидом железа (III), встречаются редко. В частности, в работах [1, 12] подобного рода пленки были получены методом противодиффузии, однако его недостатком является зависимость содержания оксида железа (III) в конечном образце от времени синтеза.

Используемый в данной работе золь-гель метод является относительно простым и недорогим способом синтеза нанодисперсных материалов. Его достоинством является возможность эффективно управлять свойствами конечного продукта, в частности, покрытий и пленок. Например, размер пор пленок (селективных слоев) можно регулировать, изменяя размер частиц исходного золя, состав компо-

зиции и условия термообработки. Толщину пленок можно изменять, варьируя концентрацию золя и объем наносимой композиции [2]. Введение в дисперсную систему синтетического или природного пленкообразующего полимера позволяет изменять вязкость золя, повышать пористость пленок и предотвращать формирование микротрещин при их сушке и обжиге, а это является важным требованием к качеству селективных слоев, наносимых на керамические подложки [13]. Мягкие условия синтеза (например, по сравнению с методами распыления и испарения) позволяют получать как аморфные, так и наноструктурированные оксидные пленки без побочных включений [14, 15].

В работе [11] золь-гель методом были получены алюмооксидные пленки, допированные оксидами переходных металлов (в том числе оксидом железа (III)) и исследованы их оптические свойства. Показано, что в присутствии оксида железа (III) обожженные пленки поглощают излучение в УФ области.

В настоящее время широко исследуется возможность использования системы « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ » в качестве катализатора разложения и окисления органических загрязнителей окружающей среды [16-18], реакции Фишера-Тропша [19], реакции получения углеродных нанотрубок [20] и др. В органическом синтезе чаще всего используют катализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [21].

Обычно в реакциях окисления и разложения органических загрязнителей в водной среде в качестве катализаторов используют кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), однако в процессе гомогенного катализа происходит образование устойчивых гидроксокомплексов металлов, что приводит к потере катализатора и образованию коррозионных отходов [22]. В настоящее время актуальной задачей является разработка эффективных гетерогенных катализаторов, сохраняющих свою эффективность в течение длительного времени. Использование гранулированных или мелкодисперсных катализаторов проблематично ввиду большого гидродинамического сопротивления при их использовании в реакторах проточного типа. Можно ис-

пользовать два пути решения данной проблемы. Во-первых, микрометровый каталитически-активный слой наносить на массивную подложку из пористой керамики, или же активный компонент распределять в фильтрационном слое мембраны-носителя. Нанесение (закрепление) каталитически активного слоя на пористые керамические фильтрационные мембраны, предназначенные для удаления механических примесей, позволяет совместить процесс механической фильтрации с каталитическим окислением органических соединений в потоке. В качестве такого каталитически-активного слоя могут выступать наночастицы оксида железа (III), распределенные в матрице наноразмерно-го оксида алюминия.

Например, в работах [16, 23] показано, что наночастицы оксида железа (III), нанесенные на алюмооксидный (или кремнеземный) носитель, более эффективны в очистке промышленных и загрязненных вод с участием пероксида водорода, чем обычная суспензия гранулированного оксида железа (III). Это объясняется тем, что в первом случае мы имеем дело со связнодисперсной системой, где наночастицы катализатора фиксированы в матрице, имеют стабильные размеры, а их поверхность содержит значительное число каталитически-активных центров.

В данной работе микрометровые мезопористые пленки с различным содержанием в них наночастиц оксидов алюминия и железа (III) были получены по золь-гель способу с использованием поливинилового спирта (ПВС) и проведено исследование физико-химических и каталитических свойств полученных материалов.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: гексагидрат хлорида алюминия,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , хч; гексагидрат хлорида железа,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , чда; аммиак водный,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , осч.; поливиниловый спирт (ПВС, Марка 16/1, сорт высший); бидистиллированная вода.

Синтез оксидных пленок проведен по золь-гель технологии в соответствии со схемой 1.

Для получения золя оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в  $60,0 \text{ см}^3$  дистиллированной воды растворяли  $14,9 \text{ г}$   $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . К полученному раствору при перемешивании на магнитной мешалке добавляли разбавленный раствор аммиака (1:1); в образовавшийся золь при постоянном перемешивании и нагревании до  $80^\circ\text{C}$  добавляли  $5,53 \text{ г}$  ПВС до полного растворения.

Золь оксида железа (III) получали добавлением  $25,0 \text{ см}^3$  4% водного раствора  $\text{FeCl}_3$  к  $75,0 \text{ см}^3$  кипящей дистиллированной воды (метод Крекке).

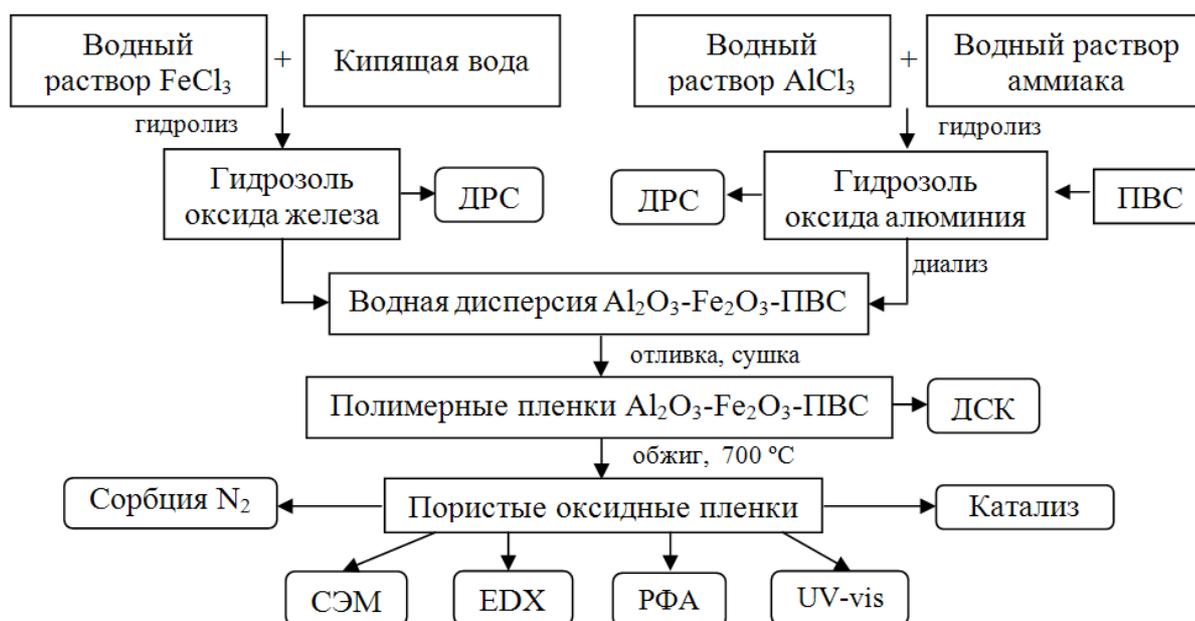


Рисунок 1. Схема получения нанопористых оксидных пленок.

Полученные коллоидные растворы охлаждали до комнатной температуры и проводили их диализ через полупроницаемую мембрану из регенерированной целлюлозы Cell Sep. По окончании диализа (проба на  $\text{Cl}^-$ -ион с  $\text{AgNO}_3$ ) значение pH дисперсионной среды в обоих случаях составляло 6,4. Учитывая плотности зольей и массовые доли в них дисперсной фазы, определяли соотношения объемов коллоидных растворов, смешением которых можно получить дисперсные фазы состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в которых содержание оксида железа (III) составляло 2, 10 и 20%. Приготовленные композиции переносили в чашки Петри (слой толщиной 5-7 мм) и высушивали при комнатной температуре. По окончании сушки были получены прозрачные полимерные пленки, содержащие наночастицы гидроксидов. Полимерные пленки обжигали со скоростью 2-3 °C/мин до температуры 700 °C с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. В результате обжига были получены алюмооксидные пленки толщиной 5-7 мкм с различной массовой долей оксида железа (2% – образец  $F_2$ , 10% – образец  $F_{10}$ , 20% – образец  $F_{20}$ ). Аналогичным образом были получены пленки оксида алюминия (образец  $F_0$ ) и оксида железа (образец  $F_{100}$ ). В последнем случае перед процедурой получения пленки в приготовленный золь оксида железа (III) при нагревании и перемешивании добавляли ПВС в количестве, обеспечивающем его массовую долю в золе 5 %.

Параллельно оксидным пленкам были получены ультрадисперсные порошки смешанного состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с содержанием в них оксида железа (III) 2% (образец  $P_2$ ), 10% (образец  $P_{10}$ ) и 20% (образец  $P_{20}$ ). Свойства этих порошков были сопоставлены с аналогичными свойствами оксидных пленок того же состава, что позволило выявить влияние ПВС на фазовый состав и текстурные характеристики пленок. Обжиг порошков проводили аналогично обжигу пленок.

Гидродинамический размер частиц в золях гидроксидов алюминия и железа (III) определяли методом динамического светорассеяния (ДРС) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG был определен оптимальный тем-

пературный режим обжига полимерных пленок. Морфология и структура оксидных пленок была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA3 TESCAN. Энергодисперсионный анализ (EDX) выполнен на рентгеноспектральном микроанализаторе Bruker Quantax 200 (анализ от В до U, разрешение на  $\text{MnK}\alpha$  – 125 эВ). Удельную поверхность и размер пор порошков и пленок определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе ASAP 2400 V3.07. Рентгенофазовый анализ пленок проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с излучением  $\text{Cu K}\alpha$  в интервале углов отражения  $2\theta$  от 20 до 70.

Для доказательства каталитической активности полученных оксидных пленок в качестве тестовой реакции была выбрана реакция разложения пероксида водорода.

Кинетические измерения проводили на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1700. Исходный раствор пероксида водорода готовили так, чтобы при длине волны 201 нм и толщине поглощающего слоя 1 см оптическая плотность была равна единице (0,005 моль/дм<sup>3</sup>). В кювету вносили фрагменты пленки, в которых масса оксида железа (III) соответствовала массе пероксида водорода в 3,0 см<sup>3</sup> раствора. За начало реакции был выбран момент внесения раствора пероксида водорода в кювету с фрагментами пленки.

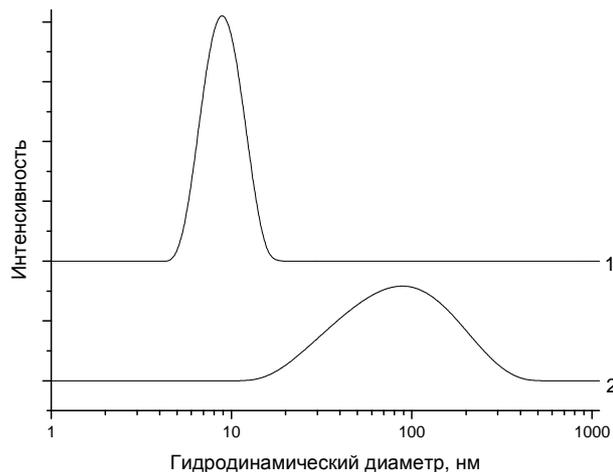
Кинетические данные получали в течение 24 часов, измеряя оптическую плотность реакционной смеси при длине волны 201 нм с интервалом 60 минут. Процедура измерения оптической плотности не превышала 10 секунд, чтобы минимизировать дополнительное разложение пероксида водорода под воздействием УФ-излучения.

### Результаты и обсуждение

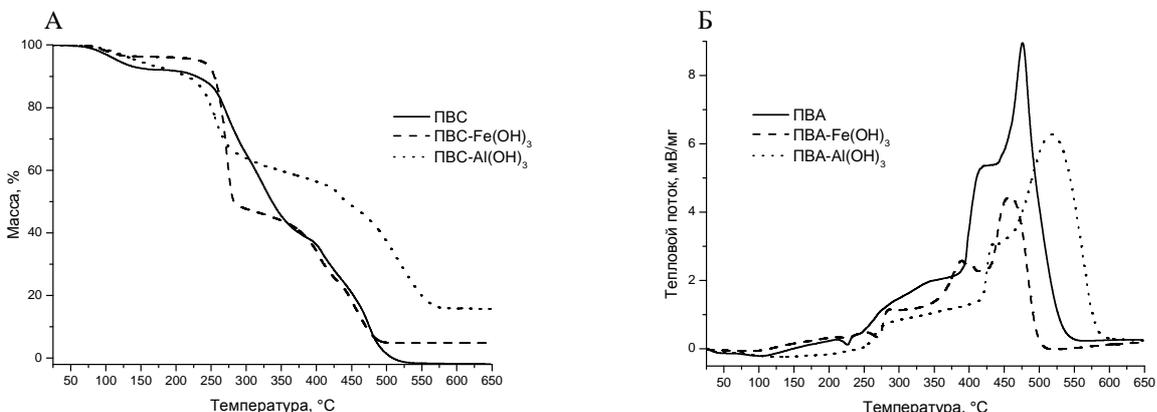
На рис. 2 представлены кривые распределения частиц по размерам для зольей гидратированных оксидов железа (III) (кривая 1) и алюминия (кривая 2). В первом случае частицы распределены по узкому интервалу со средним гидродинамическим диаметром 9 нм. Во втором случае полидисперсность выражена более ярко и имеет место широкий интервал распределения частиц по размеру со средним гидродинамическим диаметром около 90 нм.

Ход кривых ТГ и теплового потока как у пленкообразователя (ПВС), так и у полимерных пленок, содержащих наночастицы гидратированных оксидов алюминия и железа (III), по форме достаточно близок (рис. 3). На кривых ДСК всех исследуемых образцов (рис. 3, Б) имеет место широкий эндоэффект в интервале температур 75-150°C, сопровождающийся потерей массы за счет удаления адсорбированной воды (кривые ТГ, рис. 3, А). В интервале температур 250-550°C был зафиксирован ряд из трех экзоэффектов, соответствующих термоокислительной деструкции ПВС, протекающей в несколько стадий: образование гидроперекисей, дегидратация и образование хромофорных групп, появление карбонильных групп [24]. Параллельно с деструкцией ПВС происходит уменьшение массы образцов. Следует отметить, что присутствие оксидных наночастиц приводит к смещению положения эк-

зоэффектов разложения ПВС относительно чистого пленкообразователя. Так, для использованного в работе ПВС максимумы экзоэффектов деструкции соответствуют температурам 420 и 476°C, в присутствии наночастиц  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  они сдвигаются в сторону больших температур (430 и 525°C), а в присутствии наночастиц  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  – в сторону меньших температур (380 и 460°C). Эти результаты доказывают противоположное влияние добавок наночастиц оксидов алюминия и железа на термическую стабильность ПВС. Кроме того, температура полного разложения ПВС в присутствии наночастиц  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  оказалась ниже по сравнению с остальными образцами, что коррелирует с известным из литературы [25] фактом использования гидроксида алюминия в качестве антипирена пластмасс и красок.



**Рисунок 2.** Распределение частиц по размерам в золях: 1 – гидратированного оксида железа (III), 2 – гидратированного оксида алюминия.



**Рисунок 3.** Кривые ТГ (А) и теплового потока (Б) ПВС и полимерных пленок, содержащих наночастицы оксидов алюминия и железа.

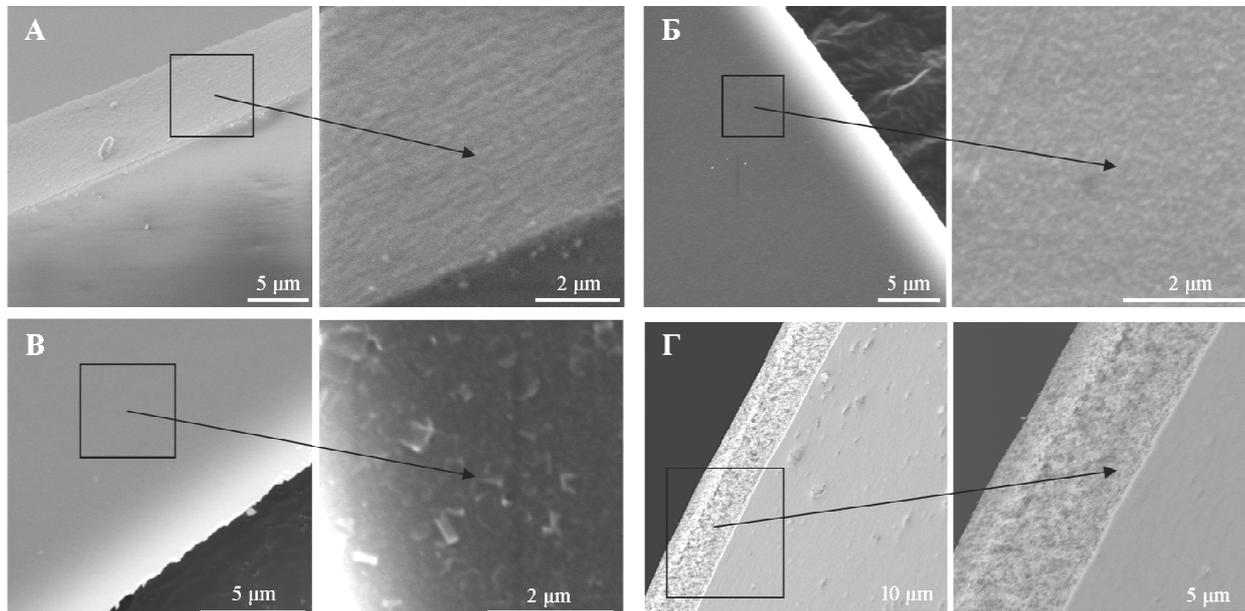
На рис. 4 представлены микрофотографии пленок с различным соотношением оксидов алюминия и железа. Толщина пленок составляет 5-7 мкм (рис. 4А, Г) и соответствует оптимальной толщине ультрафильтрационного слоя керамических мембран (2-10 мкм) [2]. Установлено, что с увеличением массовой доли оксида железа в пленках от 2 до 20 % их поверхность становится более рельефной, что отражает рост топографического контраста. Кроме того, сам контраст вдоль всей поверхности равномерный, а это свидетельствует о равномерном распределении оксида железа в алюмооксидной матрице [26]. На поверхности пленки оксида железа имеются углубления, а по микрофотографии скола можно заметить, что плотность частиц по толщине пленки не равномерна.

Элементный состав на различных участках поверхности каждой из пленок (для анализа выбирали не менее трех участков) достаточно близок, что указывает на высокую степень равномерности распределения наночастиц оксидов в полученных материалах. Экспериментально определенные массовые доли оксидов

алюминия и железа в пленках  $F_2$ ,  $F_{10}$  и  $F_{20}$  близки к выбранным составам (табл. 1).

На рис. 5 представлены дифрактограммы пленок и порошков одинакового состава: ( $F_2$  и  $P_2$ ) и ( $F_{20}$  и  $P_{20}$ ). Дифрактограммы алюмооксидных пленок и порошков с массовой долей оксида железа 2% ( $F_2$  и  $P_2$ ) (рис. 5, кривые 2 и 3) содержат только широкие рефлексии (311), (400) и (440), соответствующие фазе плохо окристаллизованного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 10-425). На дифрактограмме порошка с массовой долей оксида железа 20% (рис. 5, кривая 6) появляются рефлексии, соответствующие фазе гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 33-664), в то время как в пленках такого же состава (рис. 5, кривая 5) оксид железа находится в рентгеноаморфном состоянии.

По видимому, использование ПВС при получении пленок приводит в конечном счете к равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию с образованием кристаллической фазы в процессе обжига [13].

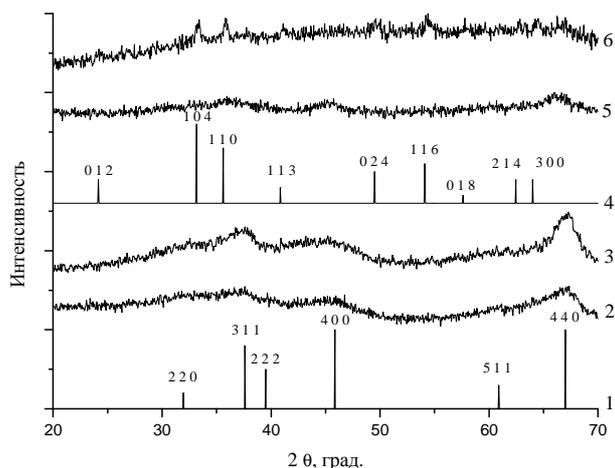


**Рисунок 4.** Микрофотографии поверхности пленок: А)  $F_2$ , Б)  $F_{10}$ , В)  $F_{20}$ , Г)  $F_{100}$ .

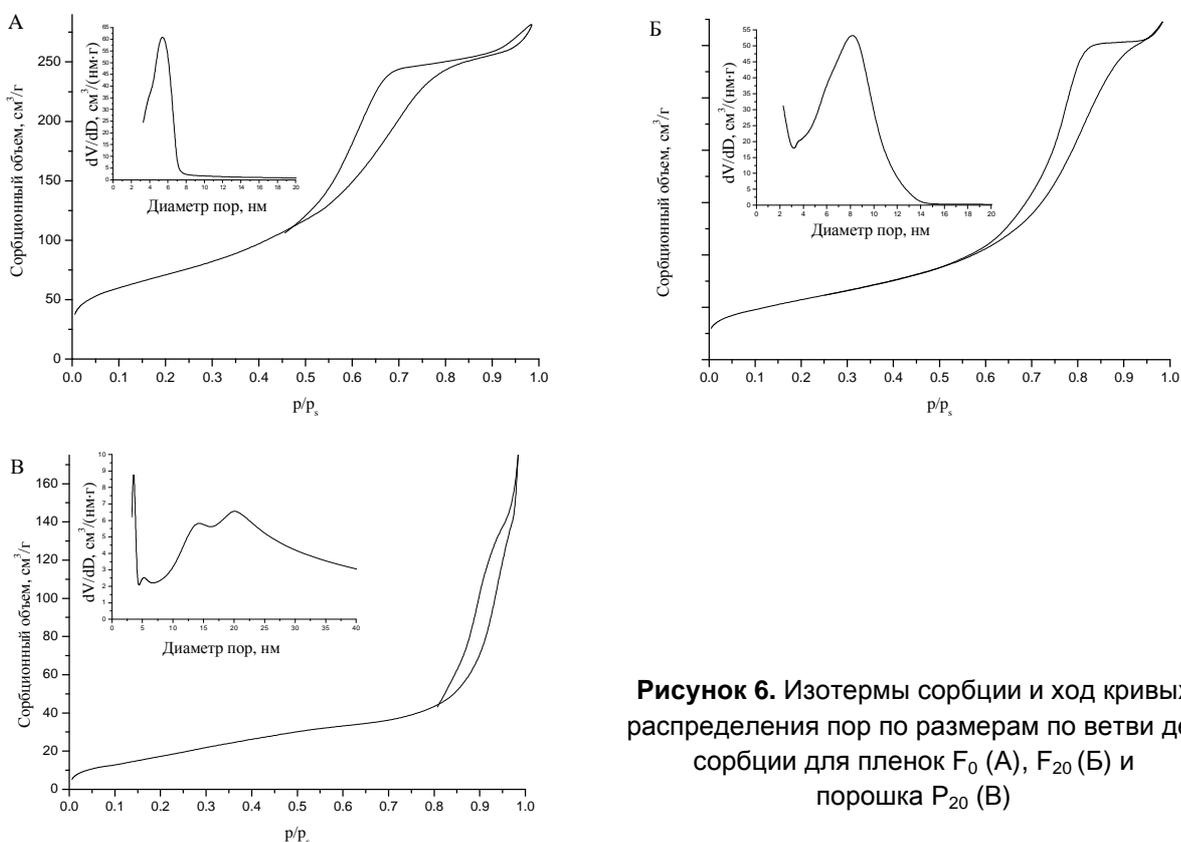
**Таблица 1.**

Результаты EDX-анализа алюмооксидных пленок, допированных оксидом железа

Образец	$F_2$		$F_{10}$		$F_{20}$	
	$\omega$ , %	$\sigma(\omega)$ , %	$\omega$ , %	$\sigma(\omega)$ , %	$\omega$ , %	$\sigma(\omega)$ , %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	97,9	0,8	86,1	1,0	78,0	1,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,1	0,4	13,9	0,6	22,0	0,8



**Рисунок 5.** Рентгеновские дифрактограммы: 1 –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 10-425); 2 –  $\text{F}_2$ ; 3 –  $\text{P}_2$ ; 4 –  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 33-664); 5 –  $\text{F}_{20}$ ; 6 –  $\text{P}_{20}$



**Рисунок 6.** Изотермы сорбции и ход кривых распределения пор по размерам по ветви десорбции для пленок  $\text{F}_0$  (А),  $\text{F}_{20}$  (Б) и порошка  $\text{P}_{20}$  (В)

На рис. 6 приведены изотермы сорбции и ход кривых распределения пор по размерам по ветви десорбции для пленок  $\text{F}_0$  (А),  $\text{F}_{20}$  (Б) и порошка  $\text{P}_{20}$  (В).

Все изотермы сорбции-десорбции имеют петлю гистерезиса, связанную с капиллярной конденсацией азота в мезопорах [27]. Изотермы сорбции для пленок относятся к IV типу, а форма петли гистерезиса близка к типу H2, что соответствует адсорбенту, имеющему трубча-

тые поры с узкими открытыми концами и сужениями.

Увеличение массовой доли оксида железа в порошках и пленках приводит к уменьшению удельной поверхности. В общем случае удельная поверхность порошков ниже, чем пленок того же состава. С ростом массовой доли оксида железа размеры пор как в порошках, так и в пленках увеличиваются, причем порошки имеют более широкое распределение пор по размерам и меньший их объем (табл. 2).

Влияние ПВС на текстурные характеристики пленок аналогично действию любой выгорающей добавки – она приводит к увеличению удельной поверхности и пористости образцов. Варьирование содержания оксида железа (III) в исходном смешанном золе  $Al_2O_3-Fe_2O_3$  в присутствии ПВС позволяет менять текстурные характеристики оксидных пленок, в частности, размер пор, что позволяет фракционировать частицы по размерам в мембранном процессе.

Реакция разложения пероксида водорода в присутствии оксидов переходных металлов имеет важное технологическое и экологическое значение, поскольку является составной частью процесса окислительной деструкции лигноцеллюлозной биомассы древесных опилок, торфа, технического лигнина, соломы, а

также используется для очистки воды от фенола и этиленгликоля [28].

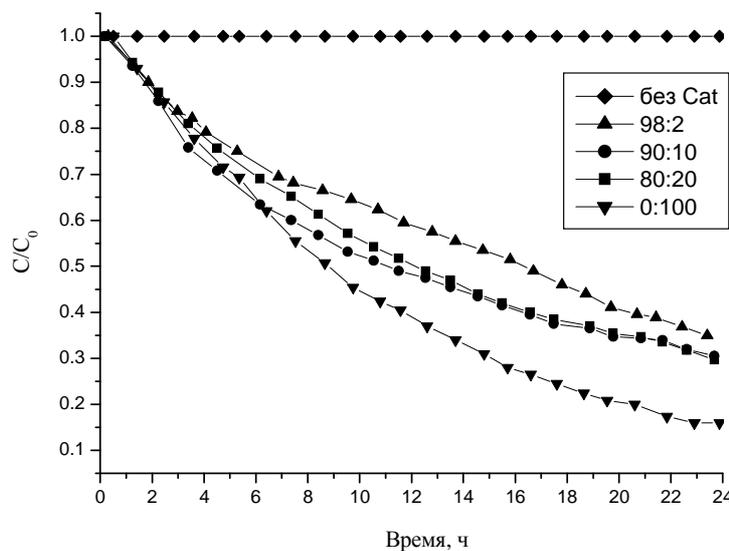
На рис. 7 приведены кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии оксидных пленок с различной массовой долей оксида железа (III).

Обнаружено, что все полученные образцы пленок, содержащие оксид железа, обладают каталитическими свойствами. В первые 2 ч. с момента начала реакции скорость разложения пероксида водорода близка для всех исследуемых образцов, а спустя два часа кинетические кривые расходятся. В общем случае, с увеличением массовой доли оксида железа в пленке усиливаются и ее каталитические свойства, хотя ход кривых для алюмооксидных пленок, содержащих 10 и 20% оксида железа, практически идентичен.

Таблица 2.

Текстурные характеристики пленок и порошков различного состава

Образец	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	Удельная поверхность, $м^2/г$
F <sub>0</sub>	0,44	5,3	255
F <sub>5</sub>	0,55	9,0	246
F <sub>10</sub>	0,59	9,7	243
F <sub>20</sub>	0,51	9,9	208
F <sub>100</sub>	0,05	16,8	13
P <sub>10</sub>	0,32	7,7	166
P <sub>20</sub>	0,40	23,5	67

Рисунок 7. Кинетические кривые разложения  $H_2O_2$  в присутствии пленок  $Al_2O_3-Fe_2O_3$

### Выводы

Золь-гель способом с использованием водорастворимого полимера (ПВС) получены алюмооксидные пленки, допированные оксидом железа, толщиной 5-7 мкм. Показано, что использование ПВС при получении пленок приводит в конечном счете не только к образованию мезопор с узким распределением по размеру, но и способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию. Установлено, что изменение массовой доли частиц оксида железа (III) в исходной композиции позволяет регулировать как текстурные характеристики, так и каталитическую активность конечных оксидных пленок. В результате появляется возможность использовать полученные материалы в качестве каталитически активных ультра- и наночистотных слоев керамических мембран, позволяющих совместить процесс механической фильтрации и каталитическую очистку потока от органических соединений.

### Литература

1. Kobayashi Y., Ishizaka T., Kurokawa Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method // *Journal of material science*. 2005. V. 40. № 2. P. 263-283.
2. Каграманов Г.Г., Холкин П.В., Лукашев Е.А. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2001. № 5. С. 2–13.
3. Авдеев С.П., Луговой Е.В., Сербя П.В. О влиянии электронно-лучевой обработки на поверхность диэлектрических пленок на основе  $Al_2O_3$  // *Известия Южного федерального университета*. 2011. Т. 117. № 4. С. 94-98.
4. Baratto C., Lottici P.P., Bersani D., Antonioli G., Gnappi G., Montenero A. Sol-Gel Preparation of  $\alpha-Fe_2O_3$  Thin Films: Structural Characterization by XAFS and Raman // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998. V. 13. № 1-3. P. 667-671.
5. Ricardo S. Schrebler, Hernán Altamirano, Paula Grez, Francisco V. Herrera The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of  $\alpha-Fe_2O_3$  thin films // *Thin solid films*. 2010. V. 518. P. 6844-6852.
6. S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H.-B. Gao Phase-Selective Deposition and Microstructure Control in Iron Oxide Films Obtained by Single-Source CVD // *Chem. Vap. Deposition*. 2002. V. 8. P. 277-283.
7. J.D. Desai, H.M. Pathan, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo Nanocrystalline haematite thin films by chemical solution spray // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. 705-709.
8. W. Lu, D. Yang, Y. Sun, Y. Guo, S. Xie, H. Li Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 147. P. 39-43.
9. M. Ouyang, H. Hiraoka Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by excimer laser ablation of a metal-containing polymer // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. № 8. P. 1099-1107.
10. S. Selim, A. Sawaby, Z.S. El. Mandouh Electrical and optical properties of ferric oxide thin films prepared via a sol-gel method // *Materials Research Bulletin*. 2000. V. 35. P. 2123-2133.
11. Ohta, Y. Kurokawa Optical properties of transparent alumina film doped with transition-metal oxide by the sol-gel process // *Journal of Materials Science*. 1992. V. 11. № 12. P. 868-871.
12. Y. Kobayashi, D. Kawashima, A. Tomita Preparation of a  $\gamma$ -Alumina Film Doped with Fine  $\gamma$ -Iron (III) Oxide Particles // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 8. P. 1887–1892.
13. Медведкова Н.Г., Назаров В.В. Физико-химические основы золь-гель процесса получения селективных слоев ультрафильтрационных керамических мембран из гидрозоля диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 1995. № 11. С. 19-21.
14. Lidia Armelao, Renzo Bertoncello, Laura Crociani, Giovanni Depaoli, Gaetano Granozzi, Eugenio Tondello, Marco Bettinelli XPS and UV-VIS Study of High-purity  $Fe_2O_3$  Thin Films obtained using the Sol-Gel Technique // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. P. 79-83.
15. Krivoshapkina E.F., Petrakov A.P., Krivoshapkin P.V., Zubavichus Y.V., Melgunov M.S. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol-gel method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013. 68. P. 488-494.

16. F.B. Li, X.Z. Li, C.S. Liu, T.X. Liu Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 149. № 1. P. 199–207.
17. Yan Liu, Dezhi Sun Effect of CeO<sub>2</sub> doping on catalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 143. № 1-2. P. 448-454.
18. Hsuen C.L., Huang Y.H., Chen C.Y. Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photooxidative degradation of reactive black 5 // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 129. № 1-3. P. 228-233.
19. Jo-Yong Parka, Yun-Jo Lee Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer–Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. V. 323. P. 84-90.
20. V.I. Alexiadis, X.E. Verykios Influence of structural and preparation parameters of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes // *Materials chemistry and physics*. 2009. V. 117. № 2-3. P. 528-535.
21. Rubinshtein A.M., Pribytkova N.A. Catalytic properties of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1961. V. 9. P. 163-169.
22. Попова С.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Гетерогенные каталитические системы в алкилировании фенолов // *Известия Коми НЦ УрО РАН*. 2013. № 2. С. 12-21.
23. Anh Le-Tuan Pham, Changha Lee, Fiona M. Doyle, David L. Sedlak A silica-supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. № 23. P. 8930-8935.
24. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
25. Волхов Ю.А. Алюминия гидроксид / *Химическая энциклопедия*. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 211.
26. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
27. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
28. Лесин В.И. Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа (III). Распад пероксида водорода / В.И. Лесин, Л.М. Писаренко. *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. С. 90-95.

**НОМИНАЦИЯ «ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ»****ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ**

Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н.

*Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, технологическая группа*

**Введение**

Для выделения экстрактивных веществ из растительного сырья используются методы экстракции водой, органическими растворителями, сжиженными газами. Преимуществом водной экстракции является экологическая безопасность процесса и продуктов, однако для достижения высокой степени извлечения экстрактивных веществ необходимо длительное проведение экстракции при высоких температурах, при этом биологически активные компоненты подвергаются деструкции. Использование воды в качестве экстрагента позволяет выделять только гидрофильные соединения.

Напротив, органические растворители привлекают разные по полярности соединения. Для экстракции используются в основном бензин, этиловый и изопропиловый спирты. Существенным недостатком этого способа является присутствие в продуктах остаточных количеств растворителей, а также пожароопасность процесса.

Хорошим экстрагентом с точки зрения селективности процесса и экологической безопасности продуктов переработки являются сжиженные газы, но при этом существенно возрастает себестоимость получаемых продуктов переработки, вследствие сложного дорогостоящего оборудования [1].

Способ эмульсионной экстракции с использованием в качестве экстрагента водно-щелочного раствора отличается экологической безопасностью, позволяет эффективно выделять как гидрофильные, так и гидрофобные соединения.

**Экспериментальная часть**

В экспериментах использовали древесную зелень пихты и ели, соответствующую условиям ГОСТ 21679-84, собранную в окрестностях г.Сыктывкара. Влажность сырья определяли по методу Дино-Старка [2].

Размол сырья осуществляли на дисковом измельчителе до фракции 80-100 мм, затем на

шнековом измельчителе до фракции 1,0–5,0 мм.

Эмульсионную экстракцию сырья проводили в лабораторном экстракторе объемом 1 л с механическим перемешивающим устройством, в пульсационно-фильтрационном, роторно-пульсационном и гравитационном аппаратах, модернизированном модуле.

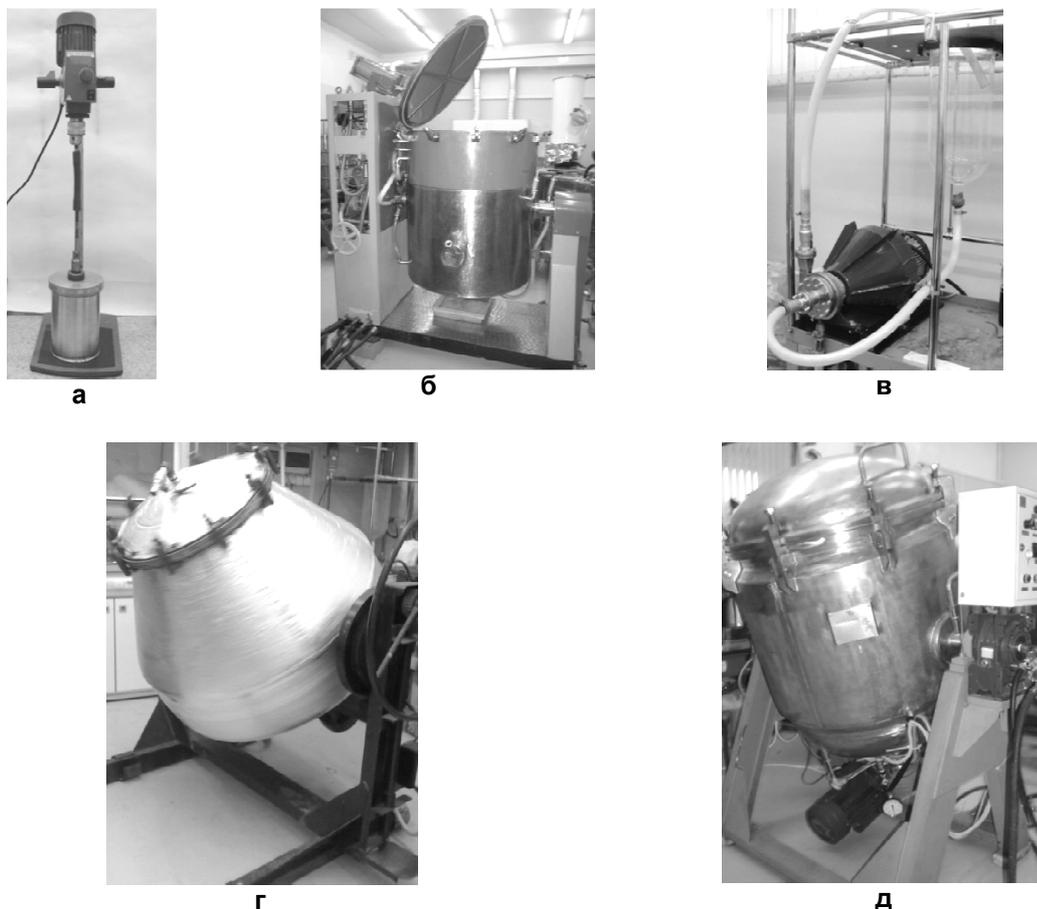
Выход экстрактивных веществ из полученных эмульсионных растворов определяли выделением нейтральных и кислых компонентов [3]. Исследование химического состава нейтральных компонентов проводили по методике [4]. Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции. Содержание каротиноидов анализировали методом УФ-спектроскопии. Содержание флавоноидов в пересчете на рутин (Alfa Aesar) проводили по методике [5].

Разделение компонентов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Alfa Aesar 70-230. Идентификацию компонентов проводили по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии в сравнении со спектрами стандартных образцов и с литературными данными.

**Обсуждение результатов**

Исследования эмульсионного способа переработки древесной зелени пихты и ели ранее были проведены с использованием лабораторного экстрактора (рис. 1) объемом 1 л с механическим перемешивающим устройством и пульсационно-фильтрационного модуля объемом 500 л.

Оптимальные условия эмульсионной экстракции сырья в пульсационно-фильтрационном модуле представлены в табл. 1. Выход экстрактивных веществ пихты в этих условиях составляет 7-9% от веса абсолютно-сухого сырья (а.с.с.). В ходе многолетних экспериментов был выявлен недостаток данного вида оборудования – это образование застойных зон в процессе переработки сырья.



**Рисунок 1.** Экстракторы:  
 а) лабораторный, б) пульсационно-фильтрационный, в) дельта-ротор, г) гравитационный,  
 д) модернизированный экстракционно-фильтрационный.

**Таблица 1.**

Условия экстракции древесной зелени в пульсационно-фильтрационном модуле

Показатель	Значение
Степень размола сырья, мм	1- 5 мм
Температура процесса, °С	50 ± 5
Гидромодуль	1/10
Концентрация экстрагирующего раствора, %	5
Время экстракции, ч	4

В данной работе продолжены исследования технологии выделения экстрактивных компонентов из хвойной древесной зелени по схеме 1. Для переработки сырья использованы дельта-ротор, гравитационный и модернизированный

экстракционно-фильтрационный аппарат (рис. 1).

Дельта-ротор относится к роторно-пульсационным аппаратам, реализующим метод гидромеханического воздействия на химико-технологические процессы. В дельта-роторе

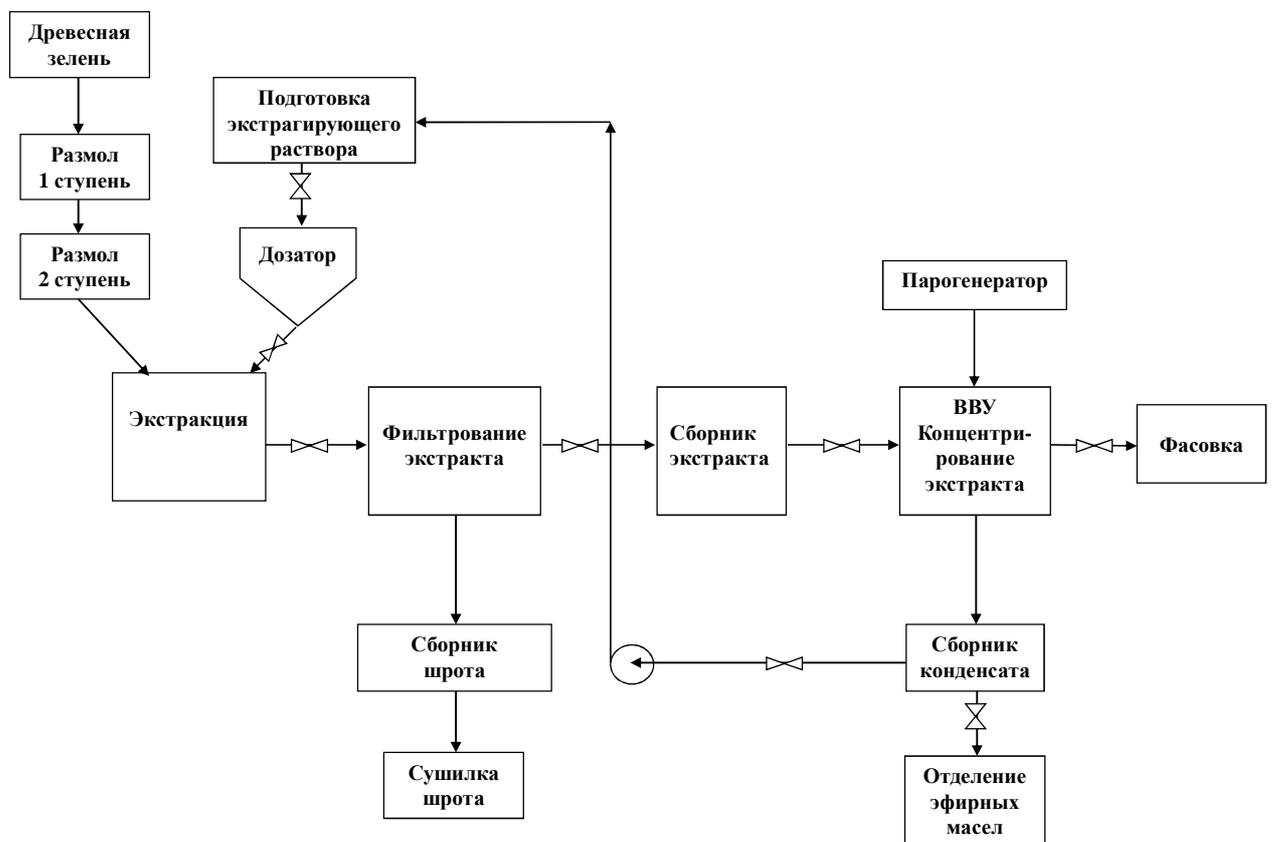
активный гидродинамический режим сочетается с мощным механическим воздействием на сырье. При этом существенно возрастает межфазная поверхность контакта жидкой и твердой фазы за счет измельчения сырья и улучшаются условия массопередачи [6]. В ходе проведения экспериментов по использованию дельта-ротора для эмульсионной экстракции хвойной древесной зелени был установлен ряд недостатков, не позволяющих использовать данный вид оборудования в нашей технологии. В первую очередь, это получение в результате обработки сырья трудно-разделяемой суспензии, а также забивка щелей в роторе и статоре, из-за чего приходится периодически останавливать и чистить аппарат.

Для проведения процесса эмульсионной экстракции непосредственно на месте лесозаготовок нами разработана мобильная гравитационная установка и подана заявка на патент. Корпус установки выполнен в виде барабана грушевидной формы, вращающегося под углом  $45^\circ$ , который приводится во вращательное

движение электродвигателем, установленным под днищем. В барабане имеются лопасти, приваренные к стенкам барабана и изогнутые в сторону вращения. При вращении барабана под углом сырье поднимается лопастями, а затем под действием гравитационных сил падает, что обеспечивает интенсификацию массообменных процессов за счет улучшения гидродинамических условий экстракции сырья.

Модернизированный экстракционно-фильтрационный аппарат совмещает в себе конструкционные элементы пульсационно-фильтрационного модуля и стандартного экстрактора с механическим перемешиванием.

В табл. 2 приведены результаты экспериментальной работы по исследованию эмульсионной экстракции хвойного сырья с использованием вышеперечисленного оборудования. Установлено, что в модернизированном экстракторе выход экстрактивных веществ достигает значений, полученных в лабораторных условиях.



**Схема 1.** Технологическая схема переработки хвойной древесной зелени методом эмульсионной экстракции.

Таблица 2.

Выход экстрактивных веществ из эмульсионных экстрактов пихты и ели при использовании различного оборудования

Экстрактор	Выход, % от веса а.с.с.		Технологические особенности
	ДЗ пихты	ДЗ ели	
Лабораторный	8 – 9	5 – 6	Рабочий объем 1л
Пульсационно-фильтрационный	6 – 7	3 – 4	Образование застойных зон
Дельта-ротор	10 – 11	7 – 8	Проблемы фильтрования
Гравитационный	6 – 7	4 – 5	Мобильный экстрактор
Модернизированный	8 – 9	5 – 6	

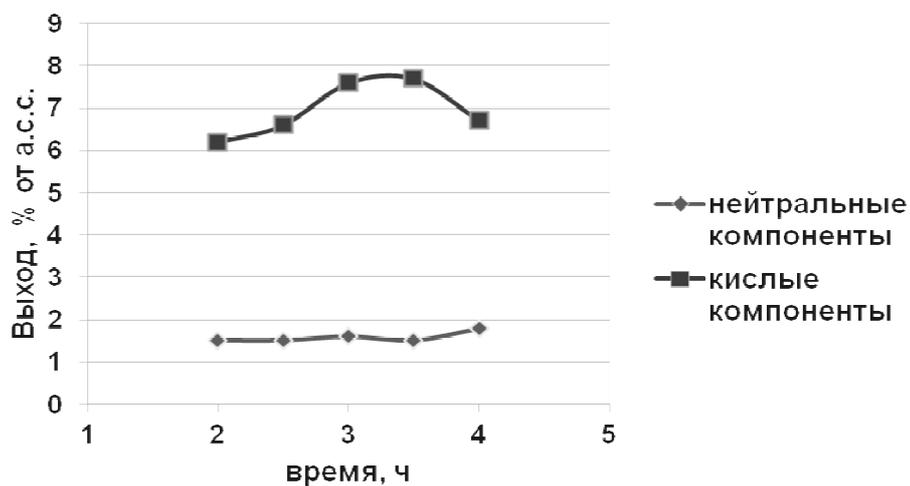


Рисунок 2. Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени пихты от времени процесса эмульсионной экстракции.

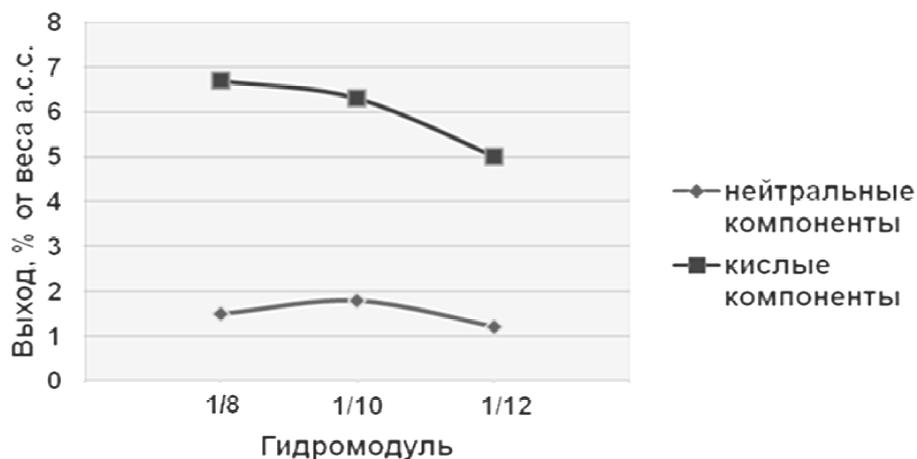
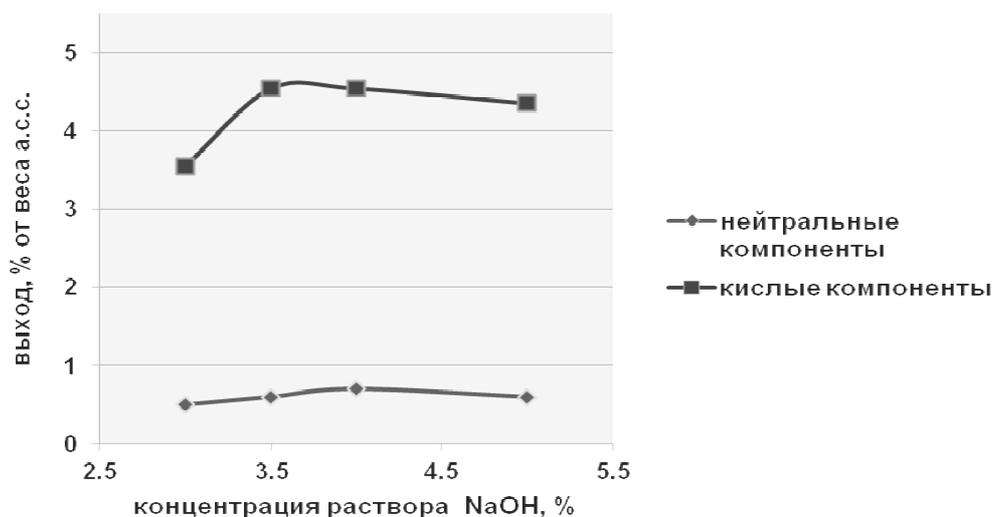


Рисунок 3. Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени пихты от гидромодуля процесса эмульсионной экстракции.



**Рисунок 4.** Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени ели от концентрации раствора NaOH.

На рис. 2–4 представлены результаты исследований эмульсионной экстракции сырья в модернизированном экстракторе. Установлено, что оптимальными условиями процесса являются длительность 3–3.5 часа, гидромодуль 1/8-1/10, концентрация щелочного раствора 3,5–5 %.

Исследования состава низкомолекулярных соединений показали, что в результате эмульсионной экстракции хвойной древесной зелени

выделяются как гидрофильные, так и гидрофобные компоненты (табл. 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что эмульсионная экстракция хвойной древесной зелени позволяет выделять биологически активные компоненты с высокими выходами. Испытания эмульсионных экстрактов показывают их высокую эффективность в качестве средств защиты растений и кормовых добавок для животных.

**Таблица 3.**

Выход компонентов из древесной зелени (ДЗ), % от веса сырья

Компоненты	ДЗ пихты	ДЗ ели
Эфирные масла	1.0-1.5	0.5-0.7
Полипrenoлы	0.1- 0.2	0.1-0.2
Ситостерин	0.8	0.8
Насыщенные спирты	0.08	0.02
Каротиноиды	1.60 мг%	1.65 мг%
Флавоноиды	1.1	0.8
Кислые компоненты	5.5 – 7	3.5 - 4.5

**Литература**

1. Рубчевская Л.П., Ушанова В.М., Журавлева Л.Н. Биологически активные вещества углекислотных и пропан-бутановых экстрактов древесной зелени // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С.80-83.
2. Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. М.: Высшая школа. 1966. С.22.
3. Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А. и др. Эмульсионный способ выделения липидов. Патент РФ № 2117487.
4. Королёва А.А., Карманова Л.П., Кучин А.В. Способ выделения полипренолов из растительного сырья // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 3. С. 97.
5. Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. «Казак университеті». Алматы. 2004. С. 242-243.
6. М.А. Балабудкин Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. М., Медицина. 1983. С.160.

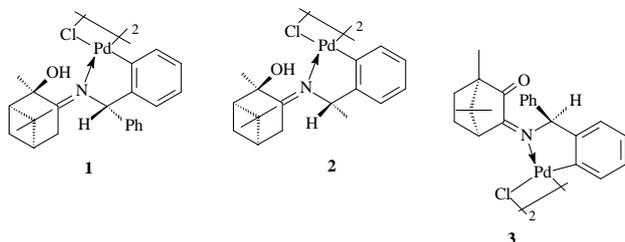
**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА  
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН  
ПО ИТОГАМ 2014 ГОДА**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОВЫХ *CN*-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ  
В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗЕЙ**

Гурьева Я.А.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

За последние годы в литературе появилось множество работ, свидетельствующих о высокой каталитической активности палладациклов различного типа в реакциях образования С-С связей<sup>1,2</sup>. Недавно нами были синтезированы новые *CN*-палладациклы **1-3** на основе иминопроизводных 2 $\alpha$ -гидроксипинан-3-она и камфоры<sup>3а-с</sup>. Эти комплексы были получены в виде чистых диастереомеров, поэтому изучение возможности применения этих соединений в каталитических реакциях и особенно в асимметрическом катализе является актуальной задачей.



Целью данной работы была оценка каталитической активности диастереомерно чистых терпеновых *CN*-палладациклов **1-3** в реакциях Сузуки, Хека и гидроарилрования норборнена.

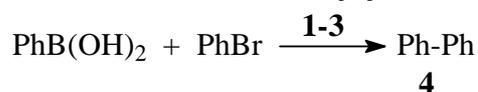
Каталитические свойства комплексов **1-3** были проверены на отдельных примерах реакций Сузуки и гидроарилрования норборнена (схема, таблица). Во всех случаях взаимодействия осуществлялись в стандартных условиях<sup>4</sup>.

Оказалось, что все три палладацикла успешно катализируют образование С-С связи в реакции Сузуки в очень мягких условиях – при комнатной температуре в водно-метанольном растворе с использованием поташа в качестве основания (таблица, опыты 1-3). Выходы бифенила **4** во всех случаях оказались выше среднего. Этот факт представляется интересным с точки зрения строения исследуемых

палладациклов, поскольку в них связь С=N находится в экзо-положении относительно палладиевого цикла. К настоящему моменту в литературе приводятся в основном данные об использовании *endo*-палладациклов<sup>5</sup> с имидами в качестве лигандов, как катализаторов образования С-С связей.

Реакцию гидроарилрования норборнена можно рассматривать как комбинацию реакции Хека с восстановлением двойной связи. Этот каталитический процесс успешно проходит как в присутствии циклопалладиевых комплексов С-N типа<sup>4b, 6</sup>, так и с использованием комбинации палладиевых солей или комплексов и хирального лиганда<sup>7</sup>, однако только в последнем случае реакция проходила с асимметрической индукцией. В присутствии 0.1 мол % комплекса **3** гидроарилрование норборнена иодбензолом прошло успешно, однако выход 2-фенилнорборнена **5** оказался средним (таблица, опыт 4). Оптимальным оказалось использование в реакции 0.5 мол % катализаторов **1-3**, выходы продукта в этом случае наблюдались высокие (таблица, опыты 4-7). В целом все исследованные хиральные палладациклы **1-3** проявили высокую диастереоселективность. Согласно спектрам ЯМР <sup>1</sup>H, во всех случаях образуется исключительно экзо-2-фенилнорборнан. Энантиомерный избыток (*ee*) определяли на основании литературных данных<sup>7</sup>. При общей невысокой асимметрической индукции (2-7 %) чуть более эффективными оказались пинановые системы.

**Реакция Сузуки**



## Реакция гидроарилирования норборнена

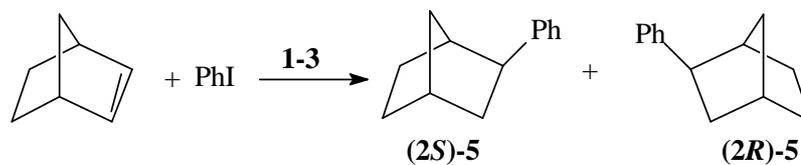


Схема 1

Таблица.

Реакции Сузуки и гидроарилирования норборнена, катализируемые палладациклами 1-3.

№ опыта	PhHal	Катализатор	Кол-во катализатора (мол. %)	Продукт	Реагенты - партнеры	Т, °С	Время реакции (ч)	Выход (%)	ee, %
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	1	0.5	4	PhB(OH) <sub>2</sub>	21	5	60	
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	2	0.5	4	PhB(OH) <sub>2</sub>	21	5	58	
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	3	0.5	4	PhB(OH) <sub>2</sub>	21	5	77	
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	3	0.1	5	норборнен	65	4	54	
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	1	0.5	5	норборнен	65	4	95	7
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	2	0.5	5	норборнен	65	4	90	7
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	3	0.5	5	норборнен	65	4	97	2

Таким образом, в ходе проведенного исследования показана высокая каталитическая активность хиральных терпеновых *CN*-палладациклов в реакциях Сузуки и гидроарилирования норборнена, проводимых в мягких условиях. Реакция гидроарилирования норборнена с участием диастереомерно чистых пинановых и борнанных палладациклов проходит с невысокой асимметрической индукцией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Коми (проект № 13-03-98805 р\_север).*

## Литература

- Dupont J., Consorti C.S., Spencer J., *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2527.
- Дунина В.В., Горунова О.Н., Зыков П.А., Кочетков К.А. *Успехи химии*, 2011, **80**, 53.
- Zalenskaya O.A., Gur'eva Y.A., Frolova L.L., Alekseev I.N., Kutchin A.V., *Natural Science*, 2010, **2**, 1189; (b) Кучин А.В., Гурьева Я.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Залевская О.А., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 745; (c) Гурьева Я.А., Залевская О.А., Алексеев И.Н., Фролова Л.Л., Слепухин П.А., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.* 2014, 1543.
- (a) Булыгина Л.А., Хрущева Н.С., Соколов В.И., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011, 252; (b) Хрущева Н.С., Булыгина Л.А., Соколов В.И., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012; (c) Соколов В.И., Булыгина Л.А., Хрущева Н.С., Иконников Н.С., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 1370; (d) Хрущева Н.С., Булыгина Л.А., Соколов В.И., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011, 493.
- Beletskaya P., Cheprakov A.V., *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4055.
- Yuan K., Zhang T.K., Hou X.L., *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 6085.
- Wu X.-Y., Xu H.-D., Tang F.-Y., Zhou Q.-L., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, **12**, 2565.

## СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Краснов А.Г.<sup>1</sup>, Королева М.С.<sup>1</sup>, Короткова Т.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

### Введение

Фотокаталитические процессы интересуют ученых в связи с возможностью их применения при производстве водорода путем расщепления воды, при очистке воды и воздуха от органических загрязнителей [1, 2]. Одной из важных задач последних лет считается разработка новых типов материалов, фотоактивных в диапазоне видимого света.

Благодаря особенностям электронного строения титанат висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  обладает фотокаталитической активностью в видимой области спектра ( $E_g=2,83$  эВ). Уменьшение размеров частиц приводит к увеличению фотоактивности [3,4]. Ранее нами керамическим методом были синтезированы катионсодержащие титанаты

висмута со структурой пирохлора, и определена их область стабильности [5-7]. Цель данной работы заключалась в синтезе высокодисперсных порошков Cu-, Fe-, Ni-, Co-содержащих титанатов висмута гидротермальным методом и изучении их фотокаталитической активности под действием видимого света.

### Экспериментальная часть

Катионсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора, общего состава  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-5}$  ( $M$  – Cu,  $x = 0,1; 0,5$ ;  $M$  – Fe, Co, Ni,  $x = 0,1; 0,35$ ), были синтезированы по методике, представленной в работе [8]. Типичная процедура синтеза представлена на рис. 1.

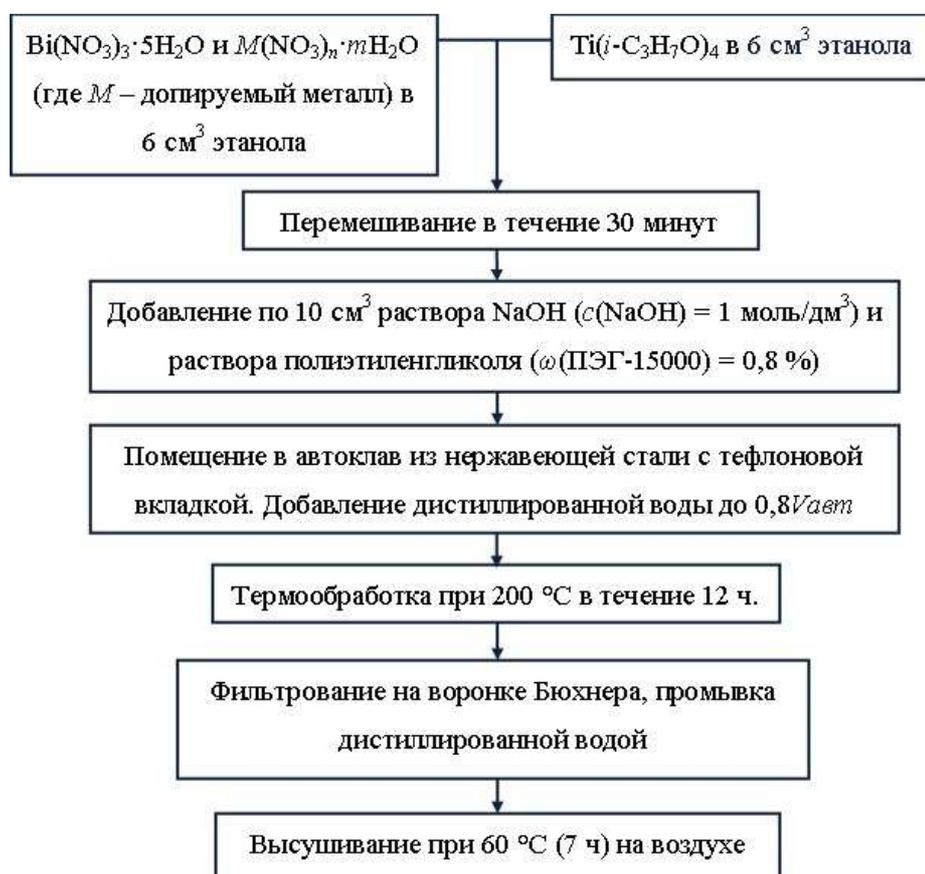


Рисунок 1. Пошаговая схема гидротермального синтеза  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-5}$ .

Часть полученных после синтеза порошков прессовали в таблетки и обжигали в муфельной печи при температуре 600 С в течение 5 ч.

Синтезированные соединения были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения с длиной волны  $\lambda=1,54056$  нм в угловом интервале  $2\theta$  от 10 до 80° (шаг – 0,05°) и временем экспозиции 2 сек. Морфология образцов была изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2010 (JEOL, Япония). Химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с помощью спектрометра Spectro ciros был проведен для образцов прокаленных при 600°С (5 ч) с целью установления точного состава соединений. В качестве источника атомизации был использован атомизатор с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). По результатам изучения образцов методом спектроскопии диффузного отражения была рассчитана ширина запрещенной зоны образцов. Аттестация образцов была проведена после гидротермального синтеза (обозначение  $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ -200 С – 12 ч) и после прокаливания при 600°С в течение 5 ч (обозначение  $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ -600°С – 5 ч).

Фотокаталитическая активность синтезированных порошков была оценена по разложению раствора красителя родамина Б при воздействии излучения ртутной лампы ДРЛ 250 (потребляемая мощность – 250 Вт. световой поток 13500 Лм). Для проведения

реакции фоторазложения 25 мг титаната висмута  $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$  помещали в 25 см<sup>3</sup> раствора родамина Б с молярной концентрацией  $c(РБ) = 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Далее систему облучали видимым светом при помощи ртутной лампы в течение 80 минут. В качестве фильтра УФ-излучения был использован раствор нитрита натрия концентрацией  $c(NaNO_2) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> и толщиной поглощающего слоя 5 см. Через определенные временные интервалы поочередно вынимали по одному образцу, проводили центрифугирование и определение оптической плотности раствора. Фотометрическое определение выполняли с помощью фотометра КФК-3 при длине волны  $\lambda = 554$  нм, соответствующей максимуму в спектре поглощения раствора красителя РБ.

### Результаты и обсуждения

В ходе проведенной работы было синтезировано восемь образцов отвечающих общему составу  $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$  ( $M - Cu, x = 0,1; 0,5; M - Fe, Co, Ni, x = 0,1; 0,35$ ). По результатам РФА образца  $Bi_{1,6}Fe_{0,35}Ti_2O_{7-\delta}$ -200°С – 12 ч установлено, что порошок после гидротермального синтеза находится в рентгеноаморфном состоянии. Вид рентгенограммы не позволяет соотнести ее к структуре пирохлора.

На рентгенограммах (рис. 3) прокаленных образцов (600°С в течение 5 ч) наблюдаются пики, соответствующие только рефлексам структуры пирохлора (карточка ICSD 50983).

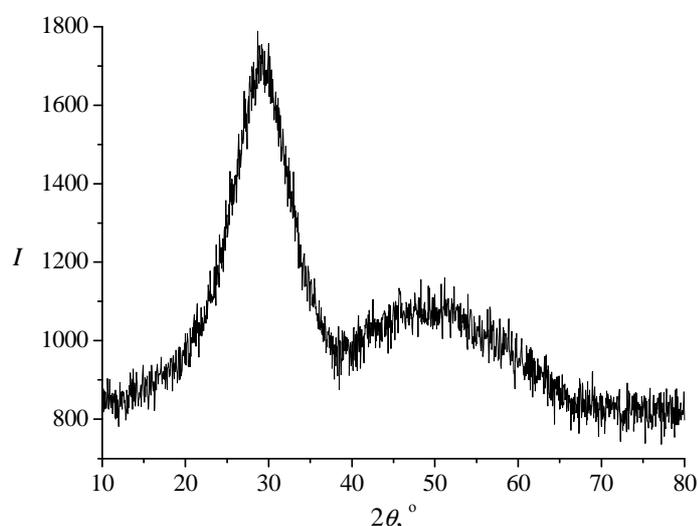
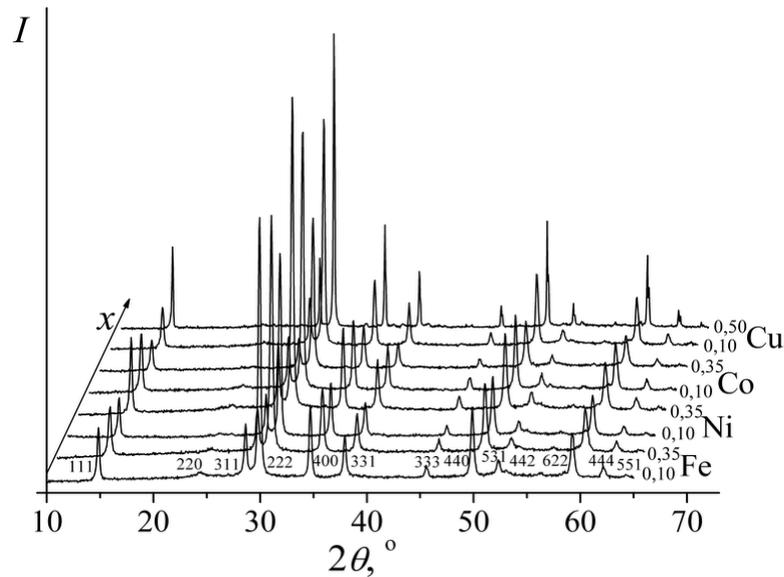


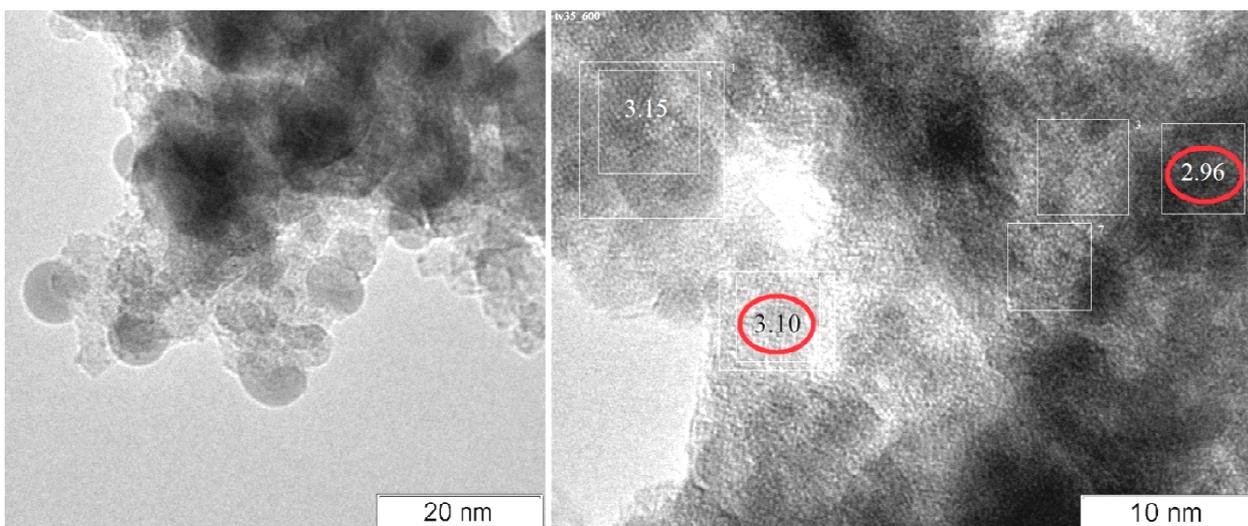
Рисунок 2. Рентгенограмма  $Bi_{1,6}Fe_{0,35}Ti_2O_{7-\delta}$ -200°С – 12 ч.



**Рисунок 3.** Рентгенограммы образцов титанатов висмута  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ -600°C – 5 ч, где  $M$  – Fe, Ni, Co, Cu.

Исследование образца  $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ -200°C – 12 ч методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что соединение состоит из частиц сферической формы размером около 30–50 нм. Также было выявлено четыре межплоскостных расстояния, два из которых 3,10 Å и 2,96 Å четко соответствуют структуре пирохлора – семейства плоскостей (311) и (222) соответственно (рис. 5).

Состав синтезированных образцов прокаленных после 600°C (5 ч) был определен химическим анализом с помощью метода АЭС ИСП. Согласно результатам содержание элементов в исследуемых образцах соответствует исходному, а расхождения могут быть объяснены погрешностью взвешивания реагентов и пробоподготовки (табл. 2).



**Рисунок 5.** ПЭМ микрофотографии образца  $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ -200°C – 12 ч.

Таблица 2.

Теоретически заданные и экспериментально полученные составы образцов после синтеза

№	Теоретически заданный состав	Экспериментальный состав образцов после синтеза
1	$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,66}\text{Fe}_{0,11}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
2	$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,63}\text{Fe}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
3	$\text{Bi}_{1,6}\text{Ni}_{0,10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,61}\text{Ni}_{0,05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
4	$\text{Bi}_{1,6}\text{Ni}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,66}\text{Ni}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
5	$\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,64}\text{Co}_{0,06}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
6	$\text{Bi}_{1,6}\text{Co}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,61}\text{Co}_{0,33}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
7	$\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,60}\text{Cu}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
8	$\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,64}\text{Cu}_{0,45}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

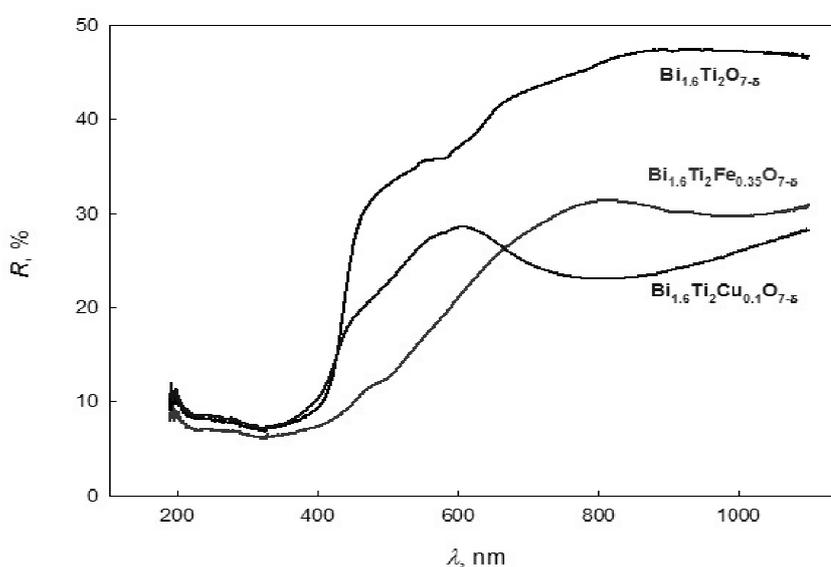


Рисунок 7. Спектры диффузного отражения образцов после гидротермального синтеза.

Расчет ширины запрещенной зоны был выполнен по построению Тауца (табл. 3). Наименьшей шириной запрещенной зоны обладает образец содержащий железо – 2,5 эВ. В связи с этим можно ожидать более высокой фотоактивности образца  $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  по сравнению с  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

Оценка фотокаталитической активности полученных нанодисперсных порошков проводи-

лась по степени разложения раствора красителя РБ под действием видимого света, источником которого служила ртутная лампа. Кроме катионсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора, была изучена фотоактивность недопированного пирохлора  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ , синтезированного аналогично остальным образцам. В табл. 4 представлены результаты тестов по фоторазложению РБ.

Таблица 3.

Расчетные значения ширины запрещенной зоны

Соединение	$E_g$ , эВ
$\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	2,8
$\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	2,8
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	2,5

Таблица 4.

Степень разложения красителя РБ в присутствии титанатов висмута при облучении ртутной лампой ( $t_{об} = 80$  мин),  $I(\text{NaNO}_2) = 5$  см.

№	Соединение	Степень разложения красителя РБ ΔА/А, %	
		200°C (12 ч)	600°C (5 ч)
1	$\text{Bi}_{1,60}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	11	9
2	$\text{Bi}_{1,66}\text{Fe}_{0,11}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	12	8
3	$\text{Bi}_{1,63}\text{Fe}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	17	14
4	$\text{Bi}_{1,66}\text{Ni}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	7	6
5	$\text{Bi}_{1,64}\text{Co}_{0,06}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6	6
6	$\text{Bi}_{1,61}\text{Co}_{0,33}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	–	3
7	$\text{Bi}_{1,60}\text{Cu}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10	2
8	$\text{Bi}_{1,64}\text{Cu}_{0,47}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	–	9

Примечание: тест фотокаталитической активности не проводился.

По полученным данным видно, что все подготовленные образцы обладают фотокаталитической активностью при воздействии видимого света. В присутствии порошков, прокаленных при 600°C (5 ч), степень разложения красителя уменьшилась до 5% по сравнению со значениями для аналогичных образцов, используемых после гидротермального синтеза. Это связано с увеличением размера частиц вещества в результате их спекания при высокотемпературной обработке. Наибольшую фотоактивность проявил образец состава  $\text{Bi}_{1,63}\text{Ti}_2\text{Fe}_{0,32}\text{O}_{7-\delta}$ -200°C – 12 ч, что согласуется с результатами спектроскопических исследований.

#### Заключение

Гидротермальным методом синтезированы допированные катионами меди, железа, кобальта, никеля нанодисперсные порошки титаната висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Методом РФА установлено, что полученные образцы содержат только фазу пирохлора. Методом ПЭМ показано, что образцы состоят из частиц сферической формы размером около 30–50 нм. Химический анализ методом АЭС ИСП показал близость экспериментально полученного и теоретически заданного состава порошков прокаленных при 600°C (5 ч). Фотокаталитическая активность образцов была оценена по степени разложения красителя РБ при воздействии видимого света.

Установлено, что катионсодержащие образцы, а также недопированный титанат висмута со структурой пирохлора проявляют фотоактивность в видимом свете. Максимальное фоторазложение РБ наблюдалось в случае образца  $\text{Bi}_{1,65}\text{Fe}_{0,32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ -200°C – 12 ч.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по программе научных исследований УрО РАН, проект №13-3-НП-339.*

#### Литература

- 1 Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 44. № 12. P. 8269–8285.
- 2 Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. № 1. P. 253–278.
- 3 Murugesan S., Subramanian V. Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications // Chem. Commun. 2009. № 34. P. 5109–5111.
- 4 Hou J., Jiao S., Zhu H., Kumar R.V. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity // J. Solid State Chem. 2011. Vol. 184. № 1. P. 154–158.
- 5 Piir I.V., Sekushin N.A., Grass V.E., Ryabkov Y.I., Chezhina N.V., Nekipelov S.V., Sivkov

- V.N., Vyalikh D.V. Bismuth manganese titanate: Crystal structure and properties // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 464–470.
6. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Korolev D.A., Chezhina N.V., Semenov V.G., Panchuk V.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 204. P. 245–250.
7. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Pikalova E.Yu., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlores // Solid State Ionics. 2014. Vol 262. P. 630–635.
8. Gu H., Hu Z., Hu Y., Yuan Y., You J., Zou W. The structure and photoluminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanoplates synthesized by hydrothermal method // Colloids Surf. A. 2008. Vol. 315. № 1-3. P. 294–298.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-ИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА АЛЛИЛБЕНЗОЛОМ

Сукрушева О.В., Чукичева И.Ю.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

### Введение

В настоящее время защита от старения полимерных материалов, производство которых растет с каждым годом, имеет большое практическое значение. Введение в состав полимерных материалов стабилизаторов позволяет улучшить свойства полимеров, а также повысить эксплуатационные характеристики изделий. Пространственно затрудненные фенолы являются наиболее эффективными стабилизаторами и широко используются для стабилизации топлив, масел, полимерных материалов, пищевых продуктов и т.п. Эффективность действия данных антиоксидантов во многом определяется объемом и положением заместителей в ароматическом ядре [1-4]. К тому же, данный класс соединений обладает рядом преимуществ: определенная химическая формула, постоянные физико-химические характеристики, хорошая растворимость в углеводородах и практически полная нерастворимость в воде, относительно низкая токсичность.

На данный момент в России слабо развито производство фенольных антиоксидантов, в связи с этим Россия зависит от импортных производителей [5]. Поэтому разработка и применение отечественных конкурентоспособных ингибиторов является актуальным направлением в настоящее время.

### Обсуждение результатов

Изучено алкилирование 2-изоборнил-4-метилфенола *рац*-(**1**) аллилбензолом (**2**) в присутствии крезолата алюминия  $(\text{CH}_3\text{PhO})_3\text{Al}$  (10 масс. %),  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5 моль %), сульфокатионита ФИБАН К-1 (5 масс. %), Amberlyst 15 и Amberlyst 36.

Как видно из табл. 1, катализатор  $(\text{CH}_3\text{PhO})_3\text{Al}$  является не эффективным в данной реакции. При 100-160°C в присутствии  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  реакция также не идет, увеличение температуры реакционной смеси до 180°C способствовало образованию целевого продукта. Однако выход незначительный 22%, поскольку в этих условиях происходит изомеризация терпенового фрагмента исходного изоборнилфенола.

В присутствии ФИБАН К-1 при 100°C реакция протекала с низкой конверсией в течение 10 ч. Увеличение выхода продукта (**3**) до 46% происходило при 140°C. Увеличить нагрев реакционной смеси выше 140°C не позволяет стабильность катализатора.

В присутствии Amberlyst 15 и 36 реакция прошла с небольшой конверсией (54 и 32%). Более эффективным из этих двух катализаторов является Amberlyst 15.

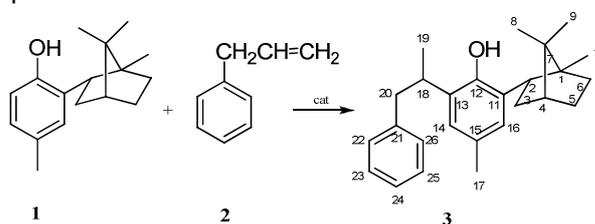


Таблица 1.

Опыт	Катализатор	Время, мин.	Температура, °С	Конверсия, %	Выход продукта (3), %
1	(CH <sub>3</sub> PhO) <sub>3</sub> Al	–	160	–	–
2	TsOH·H <sub>2</sub> O	28	180	78	22
3	ФИБАН К-1	45	100	58	26
4	ФИБАН К-1	62	140	74	46
5	Amberlyst 15	66,7	100	54	36
6	Amberlyst 36	90	100	32	29

Поскольку в синтезах использовали рацемический 2-изоборнил-4-метилфенола *рац*-(1), а в ходе реакции при атоме Н-18 формируется дополнительный хиральный центр, то продукт алкилирования – соединение (3) – представляет собой смесь диастереомеров. По соотношению интегральной интенсивности сигналов метильных групп терпенового фрагмента установили, что соотношение диастереомеров 1:1. К сожалению, не удалось разделить смесь диастереомеров. Структура полученного соединения доказана методом ЯМР спектроскопии. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н присутствует сигнал протона Н-18 в виде мультиплета в области 3.97-4.05 м.д., дублет при 0.86 м.д. соответствует метильной группе СН<sub>3</sub>-19, мультиплет протона Н-20 наблюдается в области 2.03-2.16 м.д., сигналы протонов ароматического кольца присутствуют в области 7.23-7.33 м.д.

Таким образом, сульфокатионит ФИБАН К-1 является наиболее эффективным катализатором для получения 6-изоборнил-4-метил-2-(1-фенилпропил)фенола. Продукт алкилирования представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 1:1.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С полученных соединений снимали на спектрометре «Bruker Avance II 300» (300.17 и 75.48 МГц). Химические сдвиги соотносили с сигналами дейтерохлороформа (δ<sub>Н</sub> 7.26, δ<sub>С</sub> 77.00 м.д.). Отнесение сигналов выполняли с использованием спектров ЯМР <sup>13</sup>С, записанных в режиме JMOD. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре «Shimadzu IR Prestige 21» в таблетках с KBr.

За ходом реакций следили методом ТСХ на пластинах Sorbfil (элюент циклогексан-Et<sub>2</sub>O, 50:1). Для обнаружения соединений пластины обрабатывали раствором 15 г KMnO<sub>4</sub>, 300 мл H<sub>2</sub>O и 0.5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Разделение продуктов реакций проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле производства Alfa Aesar (70/230μ).

*Синтез крезолата алюминия (CH<sub>3</sub>PhO)<sub>3</sub>Al.* В двугорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, нагревали до 160 °С 0.046 г (0.43 ммоль) *пара*-крезола. Алюминиевую стружку (0.0039 г (0.14 ммоль)) добавляли небольшими порциями. После полного растворения алюминия в *пара*-крезоле раствор охлаждали до 40 °С. Полученный катализатор использовали при алкилировании 2-изоборнил-4-метилфенола аллилбензолом.

*Алкилирование 2-изоборнил-4-метилфенола аллилбензолом.* В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещали при эквимолярной загрузке 2-изоборнил-4-метилфенол и аллилбензол. В качестве катализаторов использовали крезолат алюминия (10 масс. %), *пара*-толуолсульфокислоту (5 моль %) или гетерогенные сульфокатиониты (ФИБАН К-1, Amberlyst 15 и Amberlyst 36). Загрузку реагентов и катализатора проводили одновременно. Реакцию проводили при перемешивании при различных температурах. Реакционную смесь разделяли с помощью колоночной хроматографии (Silica gel 70/230 μ, элюент циклогексан-Et<sub>2</sub>O с увеличением доли последнего).

#### 4-метил-2-(1-фенил-пропан-2-ил)-6-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)фенол.

Светло-желтое кристаллическое вещество, представляющее смесь диастереомеров в соотношении 1:1.  $T_{пл}=83-84^{\circ}\text{C}$ .

ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3522.02 (OH); 2953.02; 2924.09; 1454.33; 1458.18 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1600.92 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 833.25; 864.11 ( $=\text{C}-\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.59 и 0.77 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ -10); 0.86 (д, 3H,  $J=7.5$  Гц,  $\text{CH}_3$ -19); 0.90 и 0.92 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ -8); 0.97 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ -9); 1.35-1.39 (м, 2H, H-5, H-6); 1.52-1.66 (м, 2H, H-3, H-6); 1.80-1.95 (м, 2H, H-4, H-5); 2.03-2.16 (м, 2H, H-20); 2.18-2.27 (м, 1H, H-3); 2.34 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ -17); 2.99-3.09 (м, 1H, H-2); 3.97-4.05 (м, 1H, H-18); 4.49 и 4.51 (с, 1H, OH); 6.95 и 6.98 (с, 1H, H-16); 7.02 (с, 1H, H-14); 7.23-7.33 (м, 5H, H-21, H-22, H-23, H-24, H-25). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.03 и 12.22 (C-10); 12.68 и 12.75 (C-9); 20.26 и 20.34 (C-8); 21.33 и 21.48 (C-17, C-19); 27.56 (C-5); 28.04 (C-20); 29.55 (C-3); 33.98 (C-6); 45.59 и 45.72 (C-18); 46.86 (C-2); 47.16 (C-4); 48.10 (C-7); 49.66 и 49.75 (C-1); 114.78 (C-15); 125.65 и 126.06 (C-14); 126.07 (C-24); 126.45 и 126.66 (C-16); 128.01 и 128.14 (C-23, C-25); 128.40 (C-11); 128.61 и 128.65 (C-22, C-26); 129.58 и 129.88 (C-13); 130.08 и 130.18 (C-21); 144.16 (C-15); 150.48 и 150.64 (C-12).

### Литература

1. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М. Химия. 1981, 386 с.
2. Шалыминова Д.П., Закирова З.З., Черезова Е.Н., Лиакумович А.Г. Метилбензилированные фенолы: изучение влияние структуры на эффективность антиокислительного действия в каучуке. Бутлеровские сообщения. 2008. Т. 13. № 1. С. 43-47.
3. Шалыминова Д.П., Самуилов А.Я., Хусаинов А.Д., Черезова Е.Н., Лиакумович А.Г. Вестник Казанского технологического университета. 2007. № 5. С. 49-55.
4. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия. 1972. 352 с.
5. Гоготов А.Ф., Чукичева И.Ю., Левчук А.А., Буравлев Е.В., До Тьем Тай, Батура И.И., Кучин А.В. Пространственно затрудненные терпенофенолы в качестве эффективных ингибиторов термополимеризации пиролизных производств. Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 287-294.

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Королева М.С.<sup>1</sup>, Белый В.А.<sup>2</sup>, Пийр И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория керамического материаловедения

<sup>2</sup>Лаборатория физико-химических методов исследований

### Введение

В настоящее время большое внимание привлекают титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , обладающего сегнетоэлектрическими свойствами. Они обладают высокой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса и поэтому широко используются в электроакустике, радиотехнике, измерительной технике. Допирование  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  катионами переходных металлов может увеличить рабочую область материала путем смещения температуры Кюри в высокотемпературную область.

### Экспериментальная часть

В нашей работе был осуществлен твердофазный синтез замещенных катионами хрома и железа титанатов висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ;  $0 \leq x \leq 3$ ). В качестве реагентов использованы оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.),  $\text{TiO}_2$  (о.с.ч., рутил),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.). Обжиг образцов осуществлялся при температурах ( $^\circ\text{C}$ ) 650, 850, 950 для всех составов и при  $x \leq 0,7$  дополнительно при 1050 и 1100  $^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu xrd-6000 (CuK $\alpha$ -излучение, 10-80 $^\circ$ , шаг – 0,05 $^\circ$ ), высокотемпературный РФА выполняли в области температур 200-800  $^\circ\text{C}$ . Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе Netzsch sta 409 PS/PG. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости получали на основе измерений емкости таблеток образцов (мост переменного тока – измеритель LCR цифрового МТ-4090) при нагревании (25-760 $^\circ\text{C}$ ).

### Результаты и обсуждение

Методом РФА установлена область образования замещенных твердых растворов со структурой слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ):  $0 \leq x \leq 1,70$  – для железосодержащих и  $0 \leq x \leq 0,98$  – для хромсодержащих составов. Для обеих систем по мере увеличения содержания допирующего металла сначала

происходит образование смеси перовскитовых фаз с числом слоев  $m = 3$  (пространственная группа  $B2cb$ ) и  $m = 4$  (пространственная группа  $Fmm2$ ) в перовскитоподобном блоке, а при  $x \geq 0,68$  структура характеризуется  $m = 4$ . Титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с трехслойной структурой ( $m = 3$ ) построен из перовскитоподобных слоев  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ , которые чередуются висмуткислородными слоями  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ . Перовскитоподобный слой образован из трех слоев октаэдров  $\text{TiO}_6$ , соединенных вершинами, в пустотах между октаэдрами расположены атомы висмута. В случае четырехслойных  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) часть атомов титана замещается на атомы железа или хрома, которые располагаются в октаэдрическом окружении.

На термограммах  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ), полученных методом ДСК, выявлены эндотермические эффекты, температуры которых для хром- и железосодержащих титанатов висмута несколько различаются. Для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$  на термограммах четко регистрируются эндотермические эффекты (без потери массы) в интервале температур 650–675 $^\circ\text{C}$ , который известен для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при 675 $^\circ\text{C}$  [1] (рис. 1а). По литературным данным для соединения  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$  с  $m = 4$  регистрируется эндотермический эффект при 660 $^\circ\text{C}$  [2], который авторы объясняют фазовым переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик». Для образцов с  $x=0,98$  с числом слоев  $m = 4$  (по РФА) зарегистрирован дополнительный эндотермический эффект при ~920 $^\circ\text{C}$ , происходящий также без потери массы, указывающий на возможный фазовый переход первого рода.

Для железосодержащих соединений  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x = 0,33, 0,40, 0,50$  и  $0,68$  на кривых ДСК до 1000  $^\circ\text{C}$  нет никаких термических эффектов в области температур перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик» как для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (рис. 1б). Для соединений  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x = 0,88$  и  $1,33$  на термограммах, кроме эндоэффекта при 660 $^\circ\text{C}$ , появляются эндотермические эффекты при 835 и 819 $^\circ\text{C}$ . В соединениях с общей формулой  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  (при избытке

ке атомов железа относительно  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) с  $5 \leq m \leq 9$  в области температур 800-840°C зарегистрирован фазовый переход, который некоторые исследователи также связывают с сегнетоэлектрическим переходом [3]. Наличие в этой области температур фазового перехода объясняется возможным условным выделением внутри перовскитоподобного блока элементарной ячейки феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , для которого при ~830 °C вероятно разложение [3]. По данным работы [4] эндотермический эффект для  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  с  $m=4$  обнаружен при 852°C (без потери массы), который авторы связывают с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Таким образом, присутствие эндотермических эффектов при ~830°C в получен-

ных нами твердых растворах  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x \geq 0,68$  также указывает на увеличение числа слоев в перовскитоподобном блоке.

Фазовый переход «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для недопированного  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  также, кроме ДСК, регистрируется в виде пика на зависимости  $\epsilon(T)$  (рис. 2). В этой же области температур для образцов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) разных составов на зависимостях  $\epsilon(T)$  зарегистрированы максимумы диэлектрической проницаемости. Значения  $\epsilon$  в максимуме зависимости ( $T$ ) с увеличением содержания железа уменьшаются (рис. 2б), с увеличением содержания хрома – увеличиваются (рис. 2а). Наличие максимумов указывает на наличие фазового перехода.

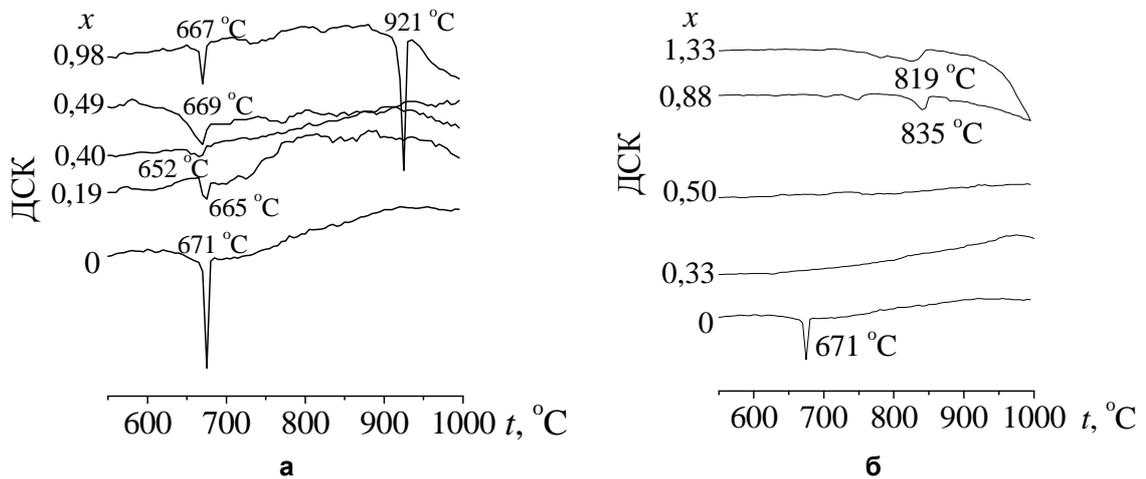


Рисунок 1. Термограммы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  (б) в режиме нагревания.

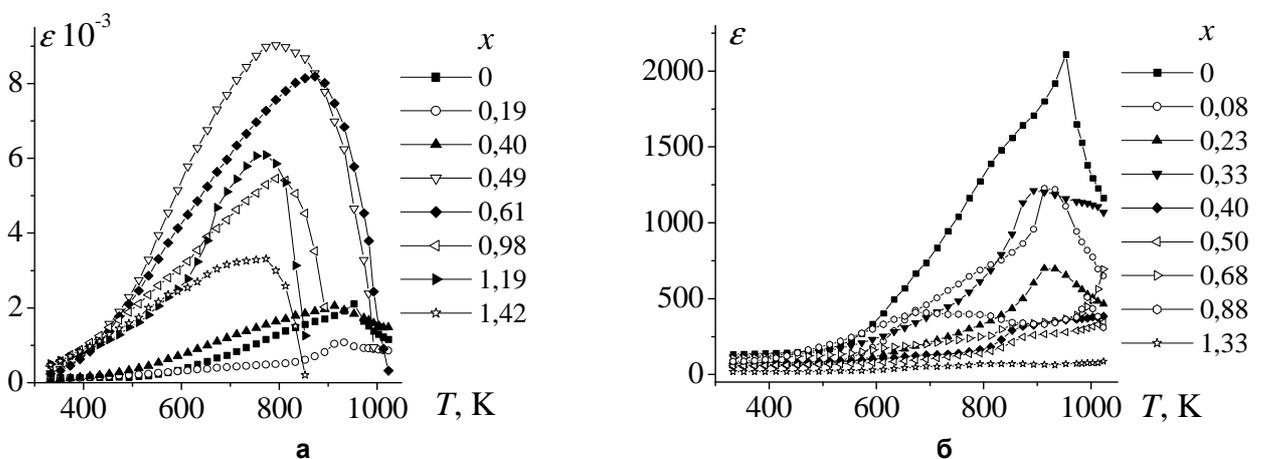


Рисунок 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  (б) при 200 кГц (б).

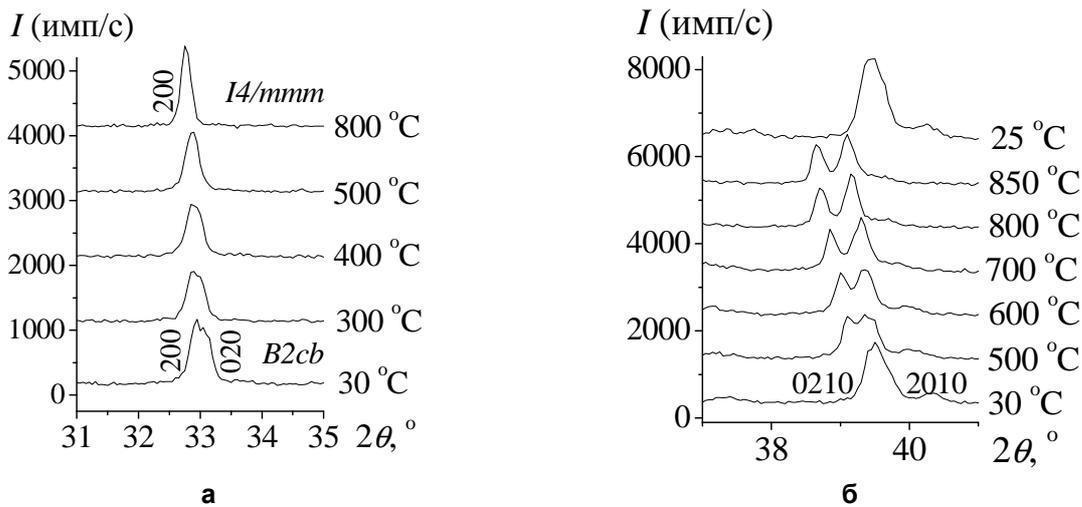


Рисунок 3. Рентгенограммы при разных температурах для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.63}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_{11.86}$  (а) и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$  ( $m = 4$ ,  $Fmm2$ ) (б).

Для железосодержащих соединений проведен дополнительный анализ рентгенограмм методом высокотемпературного РФА. По полученным дифрактограммам установлены изменения, происходящие со структурой в процессе нагревания (200-800°C). Для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11.8}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$  с увеличением температуры наблюдаются изменения формы пиков в рентгенограммах (рисунок 3). Для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11.8}$  с трехслойным строением перовскитоподобных блоков ( $m=3$ ) на рентгенограмме при  $2\theta=33^\circ$  изначально удвоенный пик с  $hkl$  200 и 020 при 400°C переходит в одиночный с  $hkl$  200. Структура при этом переходит от орторомбической ( $B2cb$ ) в тетрагональную ( $I4/mmm$ ) (рисунок 3а). В случае  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$  с пространственной группой  $Fmm2$  неразделенный пик при  $2\theta=39,5^\circ$  с  $hkl$  0210 и 2010 разделяется на два отдельных пика (рис. 3б). Такие структурные различия, очевидно, связаны с фазовым переходом.

### Выводы

В настоящей работе получены твердые растворы хром- и железозамещенных титанатов висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ;  $0 \leq x(\text{Fe}) \leq 1,70$ ;  $0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,98$ ) со структурой слоистого перовскита. В области составов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ )  $x < 0,68$  структура характеризуется трехслойным строением перовскитоподобных блоков ( $m=3$ ,  $B2cb$ ) и наличием фазового перехода в области температур 660-680°C, при  $x \geq 0,68$  структура характеризуется четырехслойным строением перовскитоподобного блока ( $m=4$ ,  $Fmm2$ ) и наличием дополнительного фазового перехода в области температур 820-840°C для

железосодержащих и при  $-920^\circ\text{C}$  – для хромосодержащих составов. На основе эндотермических эффектов на кривых ДСК, присутствия максимума на зависимости  $\chi(T)$ , структурной трансформации в области температур 675°C (для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-5}$ ), установлен фазовый переход  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$  ( $M - \text{Cr, Fe}$ ) со структурой слоистого перовскита, соответствующий переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31175 мол\_а).

### Литература

1. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices II – structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  // *Arci. Kemi.* 1949. № 1. P. 499-512.
2. Giddings A.T., Stennett M.C., Reid D.P., McCabe E.E., Greaves C., Hyatt N.C. Synthesis, structure and characterization of the  $n = 4$  Aurivillius phase  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$  // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 252-263.
3. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. № 3(6). С. 112-122.
4. Wu M., Tian Zh., Yuan S., Huang Zh. Magnetic and optical properties of the Aurivillius phase  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  // *Mater. Lett.* 2012. V. 68. P. 190-192.

## Конференции

В 2014 г. Институт химии провел две Всероссийские научные конференции: I Всероссийскую научную конференцию «Химия и фармакология растительных веществ» и IV Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов».

### I ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ФАРМАКОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»

4-6 июня 2014 г. в г. Сыктывкар состоялась Всероссийская научная конференция «Химия и фармакология растительных веществ», организованная Институтом химии Коми НЦ УрО РАН.

Научная программа Всероссийской конференции «Химия и фармакология растительных веществ» включала доклады по направлениям:

1. Фармакологические субстанции и препараты на основе низкомолекулярных компонентов растительного сырья.

2. Макромолекулярные соединения биомедицинского назначения.

На конференции было представлено и обсуждено 5 пленарных докладов, 17 устных секционных, 20 стендовых докладов. Очное участие в работе конференции приняли около 100 ученых, среди которых три члена-корреспондента РАН, 11 докторов наук, 26 кандидатов наук, научные сотрудники, аспиранты, студенты.

Сборник материалов Всероссийской конференции «Химия и фармакология растительных веществ» состоит из 99 тезисов. Список авторов докладов включает 315 человек из России, Беларуси, Казахстана, Узбекистана, Монголии.

С приветствием к участникам конференции выступили председатель организационного комитета конференции, член-корр. РАН Кучин А.В., заместитель директора Института физиологии Коми НЦ УрО РАН, д.м.н., Бойко Е.Р., д.б.н. Попов С.В.

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и ВУЗов из Казани, Москвы, Новосибирска, Перми, Сыктывкара (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарский государственный университет, НИИСХ Республики Коми Россельхозакадемии), Томска, Уфы.

В конференции принимали участие ученые из Монголии (Улан-Батор, Монгольский государственный университет).

Опыт производителей лекарственных препаратов показывает перспективность и приоритетность работ по созданию и организации производства конкурентоспособной на мировом рынке фармацевтической продукции на основе растительного сырья. Поэтому, поиск и разработка новых эффективных препаратов растительного происхождения, обладающих достаточной фармакологической активностью, низкой токсичностью, широким спектром фармакологических свойств и возможностью использования без опасности развития побочных эффектов, продолжает оставаться актуальной проблемой современной фармакологии.

Выделение растительных метаболитов, их химическая модификация с целью получения новых перспективных соединений, обладающих высокой физиологической активностью – одно из актуальных направлений химии природных соединений. Лекарственные препараты, создаваемые на основе растительного сырья путем химических трансформаций природных соединений имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с синтетическими. Обладая высокой биологической активностью, они в то же время проявляют лучшее сродство к органам и тканям человека, легче подвергаются метаболизму. Поиск и разработка новых эффективных препаратов растительного происхождения, обладающих достаточной фармакологической активностью, низкой токсичностью, широким спектром фармакологических свойств и возможностью использования без опасности развития побочных эффектов, продолжает оставаться актуальной проблемой современной фармакологии.

Научная программа Всероссийской научной конференции «Химия и фармакология расти-

тельных веществ» включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов по возобновляемому растительному сырью – источнику биологически активных соединений и фармакологических субстанций, разработке новых биологически активных добавок, лекарствен-

ных препаратов на основе природных компонентов.

*Конференция проходила при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-06019); Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.*



Участники I Всероссийской научной конференции «Химия и фармакология растительных веществ»

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

26–30 мая 2014 г. в г. Сыктывкар состоялась IV Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов». Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН.

Конференция по данной тематике является регулярной и проводится ежегодно с 2011 года.

Научная программа IV Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов по следующим научным направлениям:

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

Список авторов докладов включает 181 человек из России, Украины, Узбекистана и Казахстана.

Очное участие в работе конференции приняли 113 человек, среди которых два школьника, 56 студентов-химиков очного обучения Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института, 27 аспирантов, 18 молодых ученых, 10 ученых старше 35 лет. Среди участников 15 кандидатов наук, 8 докторов наук, 1 член-корреспондент РАН.

С приветствием к участникам конференции выступили исполняющие обязанности директора Института химии Коми НЦ УрО РАН, д.х.н. Садыков Р.А., заместитель Председателя Президиума Коми НЦ УрО РАН, д.б.н. Володин В.В., председатель совета молодых ученых, к.х.н. Кривошапкин П.В.

В рамках конференции была проведена школа для молодых ученых.

Во время работы конференции было представлено и обсуждено 11 лекций в рамках школы для молодых ученых, 36 устных секционных.

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.

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.

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и ВУЗов из Сыктывкара (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкарский торгово-технологический техникум, Сыктывкарский лесной институт), Новочеркаска, Перми, Уфы, Екатеринбурга, Чебоксар, Саранска, Новосибирска, Ухты, Санкт-Петербурга, Махачкалы, Казани, Боровска, Бийска, Барнаула, Тамбова, Архангельска, Владивостока, Самары, Томска, Иваново, Харькова, Караганды, Ташкента.

В рамках конференции для участников была организована экскурсия в Экспертно-криминалистический центр при МВД РФ г. Сыктывкар, в ходе которой предоставлена информация о технологиях при организации экспертно-криминалистической деятельности.

Во время экскурсии по Институту химии участники конференции были ознакомлены с приборной базой и основными достижениями Института.

Участники конференции отметили высокий уровень организации конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» и выразили благодарность организаторам этой конференции.

V Всероссийскую молодежную научную конференцию «Химия и технология новых веществ и материалов» решено провести в г. Сыктывкар, 25–28 мая 2015 г.

## Юбиляры

### *Алексеев Игорь Николаевич*

22 февраля 2014 г. исполнилось 50 лет научному сотруднику лаборатории физико-химических методов исследования **Алексееву Игорю Николаевичу**.

Игорь Николаевич поступил на работу в Институт химии в 1997 г. на должность младшего научного сотрудника лаборатории лесохимии. Работая – оказывал содействие в выполнении научно-исследовательских работ по синтезу кислородсодержащих производных терпеноидов, их очистке и выделению, расшифровке ЯМР спектров. При его участии в лаборатории выполнялись разработки, основанные на использовании природных веществ растительного происхождения для получения биологически активных соединений для медицины, сельского хозяйства. В 2003 г. он был переведен на должность ведущего электроника отдела автоматизации научных исследований, в 2004 г. – в лабораторию физико-химических методов исследования. В 2006 г. назначен на должность младшего научного сотрудника той же лаборатории. С июля 2007 г. по март 2011 г. возглавлял группу ЯМР исследований. В 2009 г. переведен на должность научного сотрудника лаборатории физико-химических методов исследования, где трудится по сей день.

Алексеев И.Н. является разработчиком курса лекций для студентов СГУ по информационным технологиям в химии. С 2009 по 2012 г. читал лекции «Химия терпенов» магистрантам СГУ. Им опубликовано около 20 научных работ в реферируемых научных журналах, двадцать три тезиса на различных конференциях, имеет 4 патента РФ. Алексеевым И.Н. установлены структуры 30 новых соединений и подготовлен атлас 160 терпеновых соединений. Он неоднократно входил в группу экспедиционного отряда Института химии по сбору образцов для исследований.

Игорь Николаевич является грамотным специалистом в области применения ЯМР спектроскопии, владеет разнообразными одномерными и двумерными современными методиками регистрации спектров и их квалифицированной интерпретацией. В процессе работы проявил себя грамотным экспериментатором, имеет хорошие профессиональные знания, необходимые для проведения экспериментальных работ и аналитических исследований. В 2006 г. награжден Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН.

## *Романтеев Вадим Николаевич*

24 июня 2014 г. отметил 60-летний юбилей заместитель директора по общим вопросам Института химии **Романтеев Вадим Николаевич**.

В Институте химии Вадим Николаевич работает с 1991 г. В 1996 г. назначен заместителем директора по общим вопросам.

За время работы зарекомендовал себя добросовестным, высококвалифицированным, ответственным работником. Он постоянно занимается укреплением материально-технической базы Института, обеспечивает заключение договоров по коммунальным услугам, с поставщиками материальных ресурсов, ведет контроль за противопожарным состоянием здания Института.

Вадим Николаевич руководит действующей комиссией Института по проведению годовых инвентаризаций и определению непригодности оборудования, хозяйственного инвентаря и

других материально-имущественных ценностей к дальнейшему использованию.

При его активном участии проведена реконструкция кровли здания Института, отремонтирован фасад. Проведен капитальный ремонт системы отопления с заменой всех отопительных приборов. Вадим Николаевич принимает активное участие в вводе в эксплуатацию вновь поступающего дорогостоящего научного оборудования. Дополнительно выполняет обязанности главного энергетика и механика.

Вадим Николаевич является членом профсоюза, награжден Почетной грамотой УрО РАН в 2004 г., в 2006 г. его заслуги были отмечены Почетной грамотой Коми научного центра, в 2011 г. Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН. В 2013 г. ему присвоено звание «Ветеран Коми научного центра УрО РАН».

## *Щербакова Татьяна Петровна*

9 августа 2014 г. отметила юбилей старший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров, кандидат химических наук **Щербакова Татьяна Петровна**.

Татьяна Петровна родилась в 1964 г. в г. Сыктывкаре. После окончания школы в 1978 г. поступила на учебу в Сыктывкарский целлюлозно-бумажный техникум на химико-технологический факультет. После его окончания в 1984 г. поступает в Ленинградскую лесотехническую академию им. Кирова по специальности «химическая технология целлюлозно-бумажного производства», которую окончила в 1991 г. До поступления в Институт химии Татьяна Петровна работала на различных должностях СЛПК: оператором, прессовщиком бумагоделательной машины, лаборантом по физико-механическим испытаниям, оператором производства древесной массы, затем мастером смены гидролизного производства СЛПК. В 1994 г. принята на работу в Институт химии на должность химика 1 категории лаборатории химии древесины. В 1996 г. переведена в должность младшего научного сотрудника. В 2001 г. переведена на должность научного сотрудника.

В 2005 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

В 2009 г. переведена в лабораторию химии растительных полимеров отдела органического синтеза, химии и технологии растительных веществ Института химии.

С 1998 г. совмещает работу с преподавательской работой в Сыктывкарском лесном институте. Является руководителем дипломных работ выпускников СЛИ. Под ее руководством защищено более 30 дипломных работ студентов СЛИ. С 2001 г. работала в должности старшего преподавателя, а с 2005 г. – в должности доцента кафедры ЦБП, ЛХ и ПЭ, читает лекции по курсу «Общая химическая технология» и проводит практические занятия со студентами по специальностям: «Общая химическая технология» и «Технология химической переработки древесины»

Проводила исследования по экологически безопасной отбелке хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и его производ-

ными, проводила исследования методов выделения и структурной модификации целлюлозы льна.

Входила в состав конкурсных комиссий Института химии по итогам научно-исследовательских работ.

Т.П. Щербакова – специалист в области химии и технологии переработки растительного сырья. В настоящее время проводит разработку методов структурно-химической модификации растительных полимеров для создания новых материалов на основе волокнистых, порошковых лигноцеллюлозных материалов, исследование химической структуры и свойств получения продуктов. В своей работе успешно применяет современные подходы химии углеводов и физикохимии полимеров, используя методы вискозиметрии, фотометрии, титриметрии, потенциометрии, ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофазного и термического анализа, ГЖХ, методы статистического анализа. Она постоянно изучает и анализирует научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по исследуемой тематике. Обобщает и систематизирует полученные результаты научных исследований, составляет научные отчеты по темам исследований лаборатории. Она обладает хорошим уровнем теоретических знаний в области химии древесины и высокомолекулярных соединений, физикохимии и смежных научных дисциплин.

За период работы Татьяной Петровной опубликовано свыше 60 научных работ, имеет 1 патент РФ. Участвует и выступает с докладами на региональных, всероссийских и международных конференциях.

В настоящее время по плановой теме НИР ведет раздел по направленной модификации биополимеров в гетерогенной и гомогенной средах, а также с использованием механохимических воздействий, для создания высокотехнологичных функциональных материалов.

В 2014 г. принята на должность старшего научного сотрудника лаборатории химии растительных полимеров отдела органического синтеза, химии и технологии растительных веществ Института химии.

За достигнутые успехи в научной деятельности Татьяна Петровна награждена почетными

грамотами Института химии, Президиума Коми НЦ (2011 г). В 2012 г. за значительный вклад в развитие научных исследований награждена Почетной грамотой Уральского отделения Российской академии наук.

**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

ОВОДОВ  
Юрий Семенович  
академик РАН

УДОРАТИНА  
Елена Васильевна  
кандидат химических наук

*Зам. председателя*  
РУБЦОВА  
Светлана Альбертовна  
доктор химических наук

ДЁМИН  
Валерий Анатольевич  
доктор химических наук

ПИЙР  
Ирина Вадимовна  
кандидат химических наук

*Ученый секретарь совета*  
КЛОЧКОВА  
Ирина Владимировна  
кандидат химических наук

РЯБКОВ  
Юрий Иванович  
доктор химических наук

ИСТОМИН  
Павел Валентинович  
кандидат химических наук

РЯЗАНОВ  
Михаил Анатольевич  
доктор химических наук

КРИВОШАПКИН  
Павел Васильевич  
кандидат химических наук

САДЫКОВ  
Раис Асхатович  
доктор химических наук

ЛОГИНОВА  
Ирина Валериановна  
кандидат химических наук

ЧУКИЧЕВА  
Ирина Юрьевна  
доктор химических наук

СИТНИКОВ  
Петр Александрович  
кандидат химических наук

БЕЛЫХ  
Дмитрий Владимирович  
доктор 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](mailto: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**

чл.-корр. РАН, доктор химических наук  
(8212) 21-84-77; 21-99-16  
[kutchin-av@mail.ru](mailto:kutchin-av@mail.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](mailto: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](mailto:udoratina-ev@chemi.komisc.ru)

*Заведующий лабораторией*

*ультрадисперсных систем*

**Павел Васильевич КРИВОШАПКИН**

кандидат химических наук  
(8212) 21-99-16  
[krivoshapkin@chemi.komisc.ru](mailto:krivoshapkin@chemi.komisc.ru)

*Заведующий лабораторией*

*керамического материаловедения*

**Юрий Иванович РЯБКОВ**

доктор химических наук  
(8212) 21-99-21  
[ryabkov-yi@chemi.komisc.ru](mailto:ryabkov-yi@chemi.komisc.ru)

*Заведующий лабораторией*

*физико-химических методов исследования*

**Раис Асхатович САДЫКОВ**

доктор химических наук  
(8212) 21-90-95 (доб. 51)  
[sadykov-ra@chemi.komisc.ru](mailto:sadykov-ra@chemi.komisc.ru)

*Заместитель директора по общим вопросам*

**Вадим Николаевич РОМАНТЕЕВ**

(8212) 24-79-18  
[romanteev-vn@bk.ru](mailto:romanteev-vn@bk.ru)

*Ученый секретарь*

**Ирина Владимировна КЛОЧКОВА**

кандидат химических наук  
(8212) 21-99-47  
[klochkova-iv@chemi.komisc.ru](mailto:klochkova-iv@chemi.komisc.ru)

*Ведущий инженер по патентной*

*и изобретательской работе*

**Светлана Александровна ЖЕРЕБЦОВА**

(8212) 44-57-89  
[jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru](mailto:jerebtsova-sa@chemi.komisc.ru)

*Главный специалист*

*по кадрам и аспирантуре*

**Евгений Степанович ЮРКИН**

(8212) 24-33-04  
[yurkin-es@chemi.komisc.ru](mailto:yurkin-es@chemi.komisc.ru)

*Ведущий инженер по охране труда*

*и технике безопасности*

**Валерий Иванович ЛАРИОНОВ**

(8212) 21-99-47  
[chemi@ksc.komisc.ru](mailto:chemi@ksc.komisc.ru)

*Главный бухгалтер*

**Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА**

(8212) 21-99-18  
[lobanova-tv@chemi.komisc.ru](mailto:lobanova-tv@chemi.komisc.ru)

*Заведующая канцелярией*

**Марина Владимировна ДРУГОВА**

(8212) 21-99-47  
[chemi@ksc.komisc.ru](mailto:chemi@ksc.komisc.ru)

*Ежегодник*  
*Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2014*

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<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл.-печ. л. 14,25.  
Тираж 300 экз.  
Заказ № 6331.

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

Отпечатано с оригиналов заказчика  
ООО «Центр оперативной полиграфии»  
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 70, оф. 209.