

КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРОРАН ИНСТИТУТ ХИМИИ

5 B БОР	6 C УГЛЕРОД	7 N АЗОТ	8 O КИСЛОРОД
13 Al АЛЮМИНИЙ	14 Si КРЕМНИЙ	15 P ФОСФОР	16 S СЕРА
	Ti 22 ТИТАН	V 23 ВАНАДИЙ	Cr 24 ХРОМ
	32 Ge ГЕРМАНИЙ	33 As МЫШЬЯК	34 Se СЕЛЕН
		Nb 41 НИОБИЙ	Mo 42 МОЛИБДЕН
		51 Sb СУРЬМА	52 Te ТЕЛЛУР
			W 74 ВОЛЬФРАМ

2017



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ

2017

Сыктывкар 2018

Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2018. 112 с.

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук за 2017 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 2017 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

СТРУКТУРА ИНСТИТУТА.....	4
СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ.....	5
ИТОГИ ГОДА.....	6
ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ.....	6
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2017 год	7
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ	16
ПРОЕКТЫ, ПРОГРАММЫ, ГРАНТЫ.....	17
ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ.....	32
ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ.....	33
МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	41
ПУБЛИКАЦИИ.....	42
ИННОВАЦИИ.....	43
СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	43
РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ.....	44
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ.....	45
НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ	48
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗ Ti_3SiC_3 и Ti_4SiC_3 , ПОЛУЧЕННЫХ КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ВОС- СТАНОВЛЕНИЕМ TiO_2	48
АМИНОСПИРТЫ КАРАНОВОЙ И ПИНАНОВОЙ СТРУКТУР – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОЙ АЛЬДОЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИЗАТИНА С АЦЕТОНОМ.....	60
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОИДОВ.....	66
МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХИТИНА В ЗОЛЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	72
МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДАМИ: ПРИНЦИП РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТА- ЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	86
МЕДЬ- И МАГНИЙЗАМЕЩЕННЫЕ НИОБАТЫ ВИСМУТА: СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА..	91
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА.....	96
КОНФЕРЕНЦИИ.....	100
ЮБИЛЯРЫ.....	103
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА.....	108
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ.....	109

Структура Института

ДИРЕКЦИЯ

Временно исполняющий обязанности директора
Светлана Альбертовна РУБЦОВА
доктор химических наук

Помощник директора
Альбина Фоатовна БУГАЁВА

Заместитель директора по научной работе
Юрий Иванович РЯБКОВ
доктор химических наук

Заместитель директора по общим вопросам
Виктор Егорович ЖЕРОНКИН

Ученый секретарь
Ирина Владимировна КЛОЧКОВА
кандидат химических наук

АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

Главный бухгалтер
Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

Ведущий экономист
Елена Ивановна ЭЙХМАН

Ведущий бухгалтер
Светлана Александровна КУТЕПОВА

Ведущий специалист по кадрам
Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА

Ведущий юрисконсульт
Александр Владимирович КАПИТОНОВ

Ведущий специалист по организации и проведению закупок
Светлана Алексеевна ЯКОВЛЕВА

Главный инженер по патентной и изобретательской работе
Любовь Бореевна ПЕЧЕРСКАЯ

Ведущий документовед
Наталья Владимировна АНДРЕЕВА

Заведующая канцелярией
Марина Владимировна ДРУГОВА

Ведущий инженер по материально-техническому снабжению
Ольга Николаевна ГРИБОВА

Ведущий специалист по охране труда
Светлана Владимировна ГЛАБАЙ



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: Петр Александрович СИТНИКОВ

Группа технологии композиционных материалов
Руководитель: Петр Александрович СИТНИКОВ

Лаборатория физико-химических методов исследования
Заведующий: Раис Асхатович САДЫКОВ

ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

Профсоюз
Председатель: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

Совет молодых ученых
Председатель: Анатолий Константинович МЕЛЕХИН

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»;
 - 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;
 - 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);
 - Автоматические цифровые поляриметры P3002 RS, PolAAr-3001;
 - Дериватограф Q – 1500 D;
 - Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
 - Ультрацентрифуга MOM-3180;
 - Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
 - Машина разрывная ИР5057-50;
 - Испытательный пресс ИП-100;
 - Шкафы сушильные: «Универсал-3В», ES-4610;
 - Центрифуги: УО-01.00.000; CM-6M.01; CM-6M;
 - Вакуум-выпарная установка ВВУ-50;
 - Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
 - Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
 - Электропечь Linn High Therm HT-1800;
 - Электропечь лабораторная «SNOL»;
 - Печи вакуумные: СШВ3-1.25/25-ИГ; СНВ3-1,3.1/16 – ИЗ;
 - Ротационные испарители: «Heidolph»; «Hei-VAP Advantage»;
 - Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
 - Генератор азота NM30LA (США);
 - Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
 - Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS»;
 - Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus;
 - Платформа для параллельного синтеза Poly BLOCK;
 - Фрезерно-сверлильный станок;
 - Титратор цифровой «Biotrate»;
 - Термостат ТКВ-2;
 - Вакуумные насосы;
 - Комплект «Титрион-Base-1»;
 - Магнитные мешалки;
 - Микроскоп «Альтами CM 1065-T»;
 - Прибор для получения особо чистой воды «Водолей»;
 - Аналитические весы;
 - Весы неавтоматического действия «ACCULAB»;
 - pH-метры.
- В 2017 г. было приобретено следующее оборудование:
- УВИ спектрофотометр,
 - Система вакуумной перегонки,
 - Мешалки магнитные,
 - Шкаф сушильный,
 - Насос вакуумный, весы.
- Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**
- Сервер Института входит в локальную сеть Коми НЦ УрО РАН. Официальный сайт Института: www.chemi.komisc.ru.

Итоги года

ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

44. Фундаментальные основы химии

1. Поиск новых реакций и совершенствование методов получения природных изопреноидов, порфиринов и гетероциклических соединений; научные основы химии и технологии экологически безопасной комплексной переработки растительного сырья.

Научный руководитель:

чл.-корр. РАН Кучин А.В.

2. Структурные особенности строения растительных макромолекул, их трансформация, в том числе каталитическая, с целью получения инновационных материалов.

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

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

3. Разработка физико-химических основ и высокоэффективных методов получения новых

конструкционных, полифункциональных керамических, полимерных и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного – минерального и растительного – сырья.

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

48. Фундаментальные физико-химические исследования механизмов физиологических процессов и создание на их основе фармакологических веществ и лекарственных форм для лечения и профилактики социально значимых заболеваний

4. Разработка инновационных фармакологических субстанций и материалов медицинского назначения на основе компонентов природного происхождения для лечения социально-значимых заболеваний.

Научный руководитель:

чл.-корр. РАН Кучин А.В.

Важнейшие законченные результаты за 2017 год

44. Фундаментальные основы химии.

1. Новые функциональные производные изоборнилфенолов – перспективные стабилизаторы полимерных материалов, антиоксиданты различных органических систем, в том числе и биологических.

Синтезированы ряды новых *O*-, *N*-, *S*- и *Hal*-содержащих функциональных производных изоборнилфенолов: первые представители гибридных фенольных антиоксидантов, включающих изоборнильный, 1-фенилэтильный или 1-фенилпропильный фрагменты в одной молекуле; осуществлена модификация изоборнилфенолов путем введения аминотетильного, аллильного, гидроксиалкильного или галогеналкильного заместителей в *пара*-положение по отношению к гидроксильной группе фенола; получены новые изоборнилфенолы с атомами

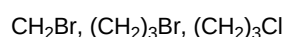
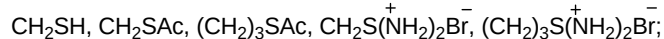
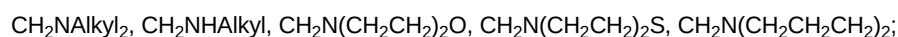
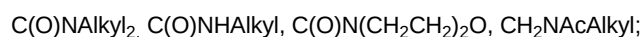
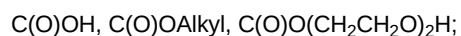
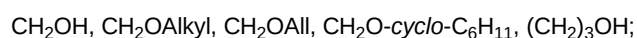
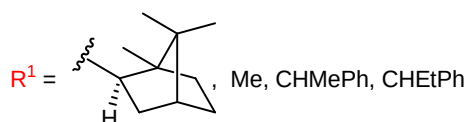
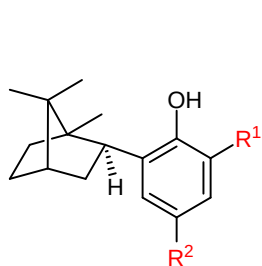
серы в составе различных функциональных групп.

С использованием различных биологических и химических модельных систем продемонстрирована перспективность функциональных производных изоборнилфенолов в качестве новых фармакологических субстанций, радиопротекторов, антиоксидантов и стабилизаторов технического назначения.

Изв. АН. Серия хим. 2017. № 10. С. 1881 – 1890.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Буравлёв Е.В., к.х.н., н.с. Щукина О.В., д.х.н., г.н.с. Чукичева И.Ю., к.б.н., с.н.с. Шевченко О.Г. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН).

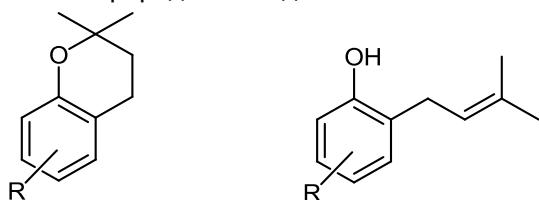
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.



2. Установлены закономерности селективного получения аналогов природных пренилфенолов и бензопиранов.

Определены оптимальные условия алкилирования фенолов алифатическими терпеновыми спиртами с использованием $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ или $(\text{PhO})_3\text{Al}$ в качестве катализаторов, которые позволяют селективно получать аналоги природных пренилфенолов и бензопиранов.

Полученные результаты представляют несомненный интерес для дальнейших фундаментальных исследований в области синтеза аналогов природных соединений.



R = H, орто-ОН, пара-ОН, мета-ОН

Исполнители: к.х.н., н.с. Федорова И.В., к.х.н., н.с. Королева А.А., аспирант Низовцев Н.А., д.х.н., г.н.с. Чукичева И.Ю.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

3. β -Аминоспирты на основе 3-карена и α -пинена – новый тип хиральных органокализаторов асимметрической альдольной реакции 4,6-дибромизатина с ацетоном.

β -Аминоспирты, синтезированные на основе α -пинена и 3-карена (4-7), впервые предложены в качестве хиральных органокализаторов асимметрической альдольной реакции 4,6-дибромизатина 1 с ацетоном 2, продуктом которой является ингибитор промиелоцитарных лейкозных клеток человека HL-60 Convolutamidine А 3. В условиях катализа β -аминоспиртами карановой и пинановой структур в среде толуола (R)- и (S)-изомеры Convolutamidine А получены с энантиомерной чистотой до 90%.

ЖОрХ. 2017. Т. 53(3). С. 338 –345.

Изв. АН. Серия хим. 2017. №2. С. 293 – 296.

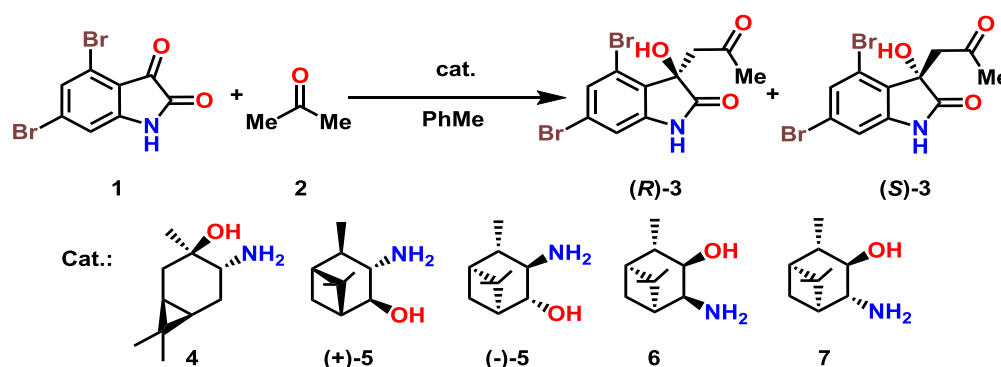
5 мольн. % 4	20 мольн. % (+)-5	5 мольн. % (-)-5	20 мольн. % 6	20 мольн. % 7
72 ч	20 ч	72 ч	72 ч	20 ч
20°C	20°C	20°C	20°C	20°C
Выход 75%	Выход 62%	Выход 86%	Выход 90%	Выход 79%
(R)-3	(S)-3	(R)-3	(R)-3	(R)-3
ее 80%	ее 83%	ее 90%	ее 69%	ее 63%

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-09352 А).

Исполнители: м.н.с. Банина О.А., к.х.н., с.н.с. Судариков Д.В., к.х.н., с.н.с. Фролова Л.Л.

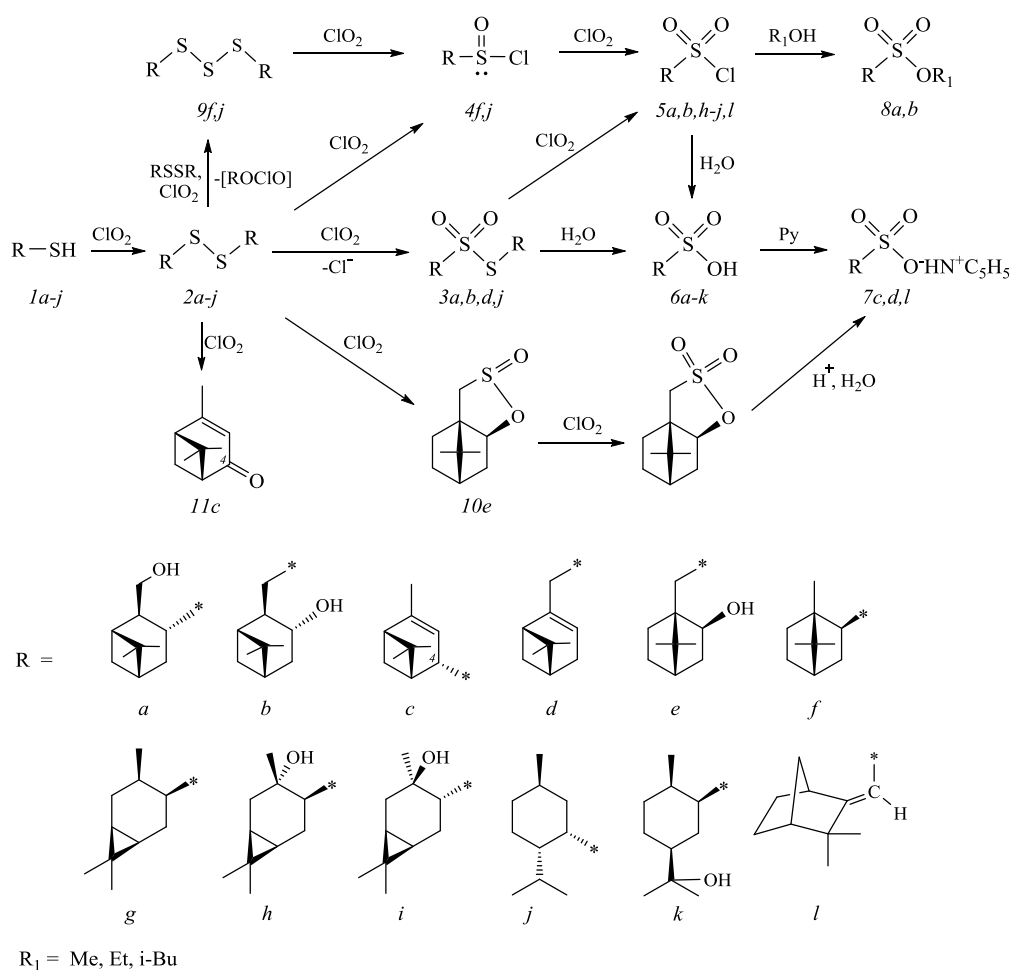
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.

Лаборатория химии окислительных процессов.



4. Изучены реакции окисления терпеновых тиолов ментановой, изоборнановой, карановой и пинановой структур диоксидом хлора. Установлены закономерности окисления в зависимости от структуры субстрата, природы растворителя, порядка смешения реагентов и мольного соотношения реагирующих веществ. Получен ряд новых S-, O-содержащих терпеноидов: ди-, три-сульфидов, тиолсульфонатов, сульфинил-, сульфонилхлоридов, сульфоновых кислот, эфиров сульфоновых и сульфоновых кислот. Установлена антимикробная активность тиолсульфонатов гидроксипинановой структуры в отношении *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* и *Cryptococcus neoformans*.

При окислении монотерпеновых тиолов диоксидом хлора увеличение мольного количества окислителя приводит к поэтапному образованию продуктов с нарастающей степенью окисления серы: дисульфиды (2) – тиолсульфонаты (3) – сульфин- (4) – сульфохлориды (5) – сульфокислоты (6), их соли (7) или эфиры (8) (см. схему). Недостаток окислителя в реакционной смеси приводит к накоплению хлорированных продуктов. Выявлена зависимость направления реакций монотерпеновых тиолов 1a-j с диоксидом хлора от структуры субстрата. Для монофункциональных неоментан- и изоборнантиолов 1f,g характерна реакция полисульфуризации с образованием в качестве основного продукта трисульфидов 8f,g; реакции изоборнанных тиолов 1e,f отличаются от пинановых 1a-d высокой стереоселективностью в отношении сульфинильных производных 4f, 10e; для изоборнанового гидрокситиола характерно замыкание цикла с образованием



единственного S_S -диастереомера сульфина *10e*; для реакций карановых тиолов *1g-i* характерно раскрытие пропанового цикла *6k*, а для изоборнанового гидрокситиола *1e* – камфеновая перегруппировка; наличие в трансвербентиоле двойной связи приводит к образованию вербенона *10c*.

Показано влияние природы растворителя на селективность и направление реакции: азотсодержащие апротонные растворители способствуют окислению тиолов до соответствующих кислот *6a-k*, предотвращают кислотнокатализируемые перегруппировки в реакциях карановых тиолов *1g-i* и изоборнанового гидрокситиола *1e* с диоксидом хлора.

ЖОрХ. 2017. 6. С. 844 – 852.

Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 10. P. 1374 – 1402.

Исполнители: к.х.н., н.с. Гребенкина О.Н., к.х.н., с.н.с. Лезина О.М.

Лаборатория химии окислительных процессов.

5. Впервые установлены структурные элементы водорастворимого пектина древесной зелени ели (*P. abies*).

Методами структурной химии углеводов, включая 1D и 2D ЯМР-спектроскопию, установлено, что пектин ели по строению относится к пектинам с традиционной моделью структуры. Среди особенностей структуры отмечено, что рамногалактуронан-I, содержащий в боковых цепях разветвленный 1,5- α -L-арабинан, представлен преимущественно короткими фрагментами, а также отделен от связанных с арабиногалактановыми белками участков пектина линейными элементами гомогалактуронана, которые практически не ацетилированы и не метоксилированы.

Установленные особенности структуры пектина ели представляют интерес для уточнения общей модели строения пектиновой макромолекулы.

Carbohydrate Polymers. 2017. 175. 699-711. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.022

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Макарова Е.Н., к.х.н., н.с. Шахматов Е.Г.

Лаборатория химии растительных полимеров.

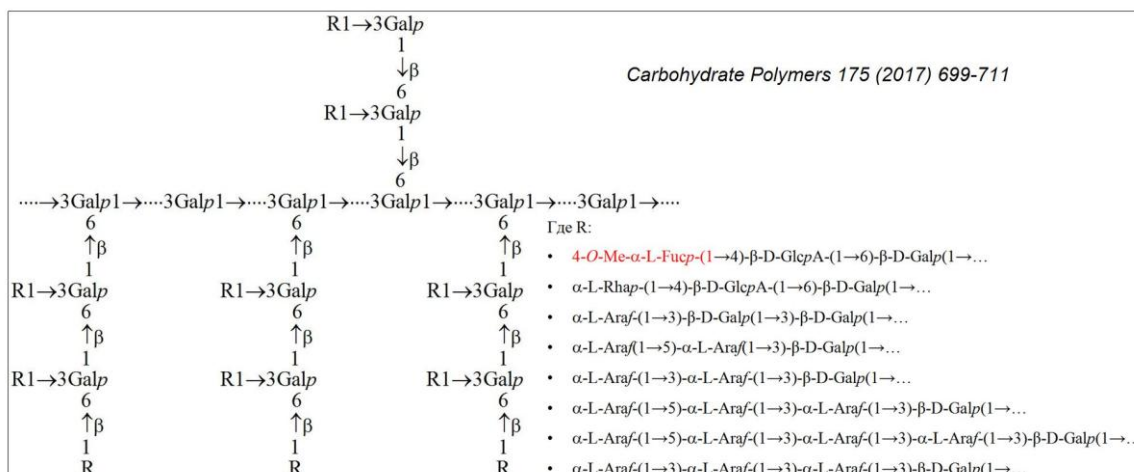
6. Получены новые данные о структуре углеводной части арабиногалактановых белков, выделенных из древесной зелени ели (*P. abies*) водной экстракцией.

Главная цепь макромолекулы арабиногалактановых белков ели представлена остатками 1,3-связанной β -D-галактозы и 3,6-ди-O-замещенной β -D-галактозы. Особенностью структуры является присутствие остатков необычного моносахарида 4-O-Me- α -L-фукозы, не встречавшегося ранее ни в пектинах, ни в арабиногалактановых белках, выделенных из других источников. Установлено, что звенья 4-O-Me- α -L-фукозы находятся на невозстанавливающих концах боковых цепей углеводной части макромолекулы арабиногалактановых белков и связаны с остатком глюкуроновой кислоты посредством 1,4-связи. Выявлено наличие в структуре большого количества терминальных остатков α -L-арабинозы, α -L-рамнозы и α -L-фукозы.

Carbohydrate Polymers. 2017. 175. 699-711. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.022

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Макарова Е.Н., к.х.н., н.с. Шахматов Е.Г.

Лаборатория химии растительных полимеров.



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

7. Синтезированы биополимерные нанокристаллы типа «ядро-оболочка», содержащие на поверхности сульфозфирные группы, перспективные в качестве доступного прекурсора для получения биополимерных нанокристаллов, конъюгированных с биологически активными молекулами, белками, катализаторами.

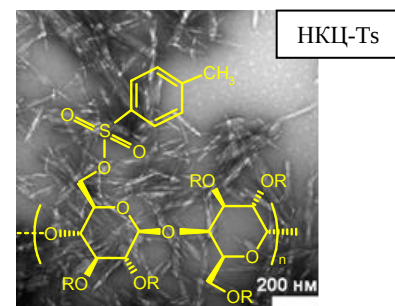
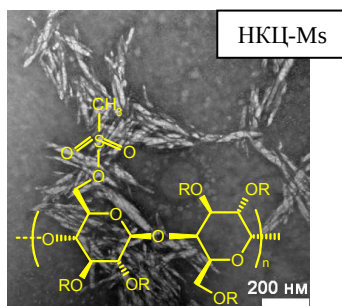
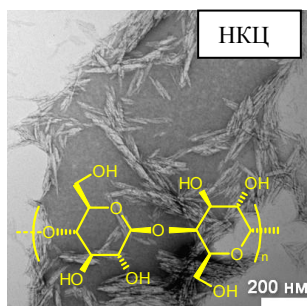
Поверхность нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) со стержнеобразной формой, полученных каталитическим сольволизом полисахарида в системе органических растворителей в присутствии 0.25 мольн.% H₃PW₁₂O₄₀, со средними размерами частиц 180×8 нм функционализирована методом формирования О-эфиров метан- и п-толуолсульфоновых кислот в гетерогенной среде. В результате впервые синтезированы мезилаты (НКЦ-Ms) и тозилаты (НКЦ-Ts) со степенью замещения до 7.0 и 11.0 (в расчёте на ангидроглюкозные

единицы всего объема биополимерной наночастицы).

С увеличением степени замещения изменяется агрегативная устойчивость ультрадисперсий модифицированной НКЦ, размер и морфология частиц сохраняются (см. рисунок). Полученные эфиры НКЦ являются удобными промежуточными продуктами для осуществления разнообразных реакций нуклеофильного замещения с целью получения стержнеобразных наночастиц, имеющих упорядоченное биополимерное ядро и поверхность с ковалентно связанными целевыми молекулами (лекарственными средствами, белками, нуклеиновыми кислотами, катализаторами).

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Торлопов М.А.

Лаборатория химии растительных полимеров.



Микрофотографии нанокристаллов целлюлозы до и после функционализации поверхности (ПЭМ, контрастное вещество – UO₂(CH₃COO)₂).

8. Выявлены основные закономерности и факторы, влияющие на структурообразование в гидрозолях нанокристаллического хитина в присутствии низкомолекулярных солей и биополимерных электролитов.

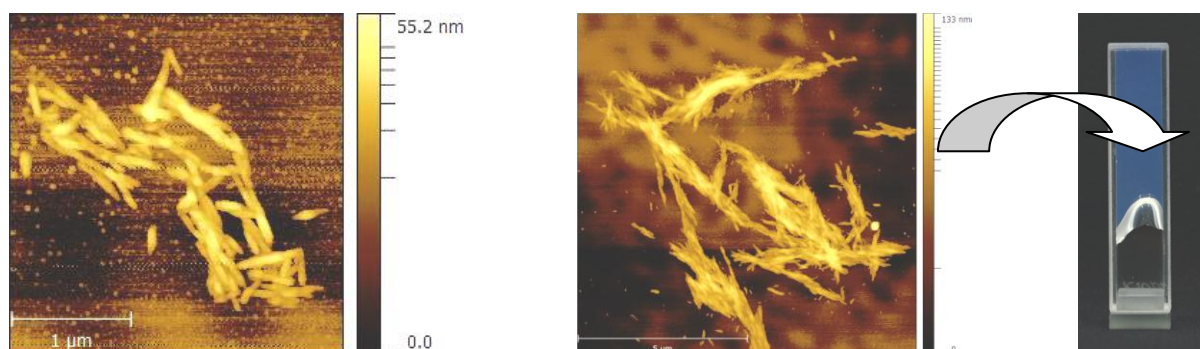
Детально исследованы электроповерхностные, молекулярно-гидродинамические, конформационные и оптические свойства гидрозолей нанокристаллов хитина (НКХ) с размерами частиц 200×8 нм, а также факторы и закономерности, определяющие структурообразование в системах НКХ, и полиэлектролитных комплексов с их участием. Показано, что введение электролитов (KCl, NaCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 , сульфатированный полиглюкан) приводит к возникновению пространственных структур с переходом от свобододисперсных к связанно-дисперсным (агрегированным) системам, что кардинальным образом изменяет структурно-механические свойства зольей. Основываясь на данных, полученных методами ротацион-

ной и капиллярной вискозиметрии, а также скоростной седиментации и динамического рассеяния света, показано, что смена характера структур и структурообразования в дисперсиях НКХ происходит в интервале концентраций электролита $C(M_nCl_m) = 10 \div 30$ mM. В этом диапазоне наблюдается формирование крупных надмолекулярных структур типа «молекулярной решетки» и исчезновение оптической анизотропии в системах. Найдено, что данный эффект проявляется при введении на порядок меньших концентраций сульфатированного полисахарида. Установлено, что среднее значение коэффициента седиментации частиц НКХ в воде составляет $s = 1500$ S.

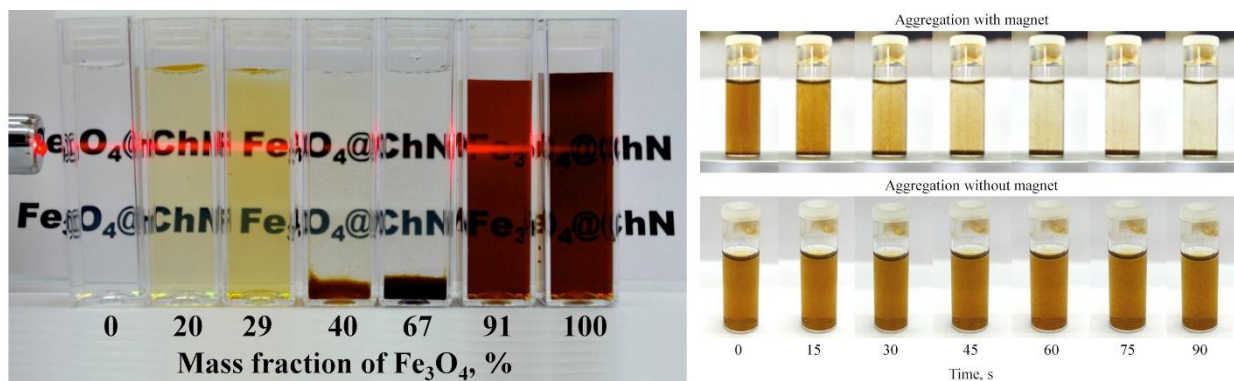
Carbohydrate Polymers. 2017. 174 (15). 1164-1171. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.07.036.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Торлопов М.А., м.н.с. Мартакова Ю. В.

Лаборатория химии растительных полимеров.



Микрофотографии (атомно-силовая микроскопия) частиц хитина в чистом растворителе (слева), сформировавшихся агрегатов в присутствии KCl, $C(\text{KCl}) = 20$ mM. Справа – образующийся гидрогель (концентрация дисперсной фазы 0.7 %) при той же концентрации соли.



Фотографии гибридных систем $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKX}$ (слева) и процесса магнитного осаждения дисперсий $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKX}$ во времени (справа).

9. Гибридные магнитные дисперсии магнетит – нанокристаллический хитин: перспективные материалы для адресной доставки лекарственных препаратов в живых организмах.

Впервые разработан способ получения гибридных частиц магнетит – нанокристаллический хитин ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HKX}$), основанный на процессе гетерокоагуляции между наночастицами хитина и магнетита. Предложен механизм формирования указанных структур за счет электростатического взаимодействия, подтвержденный расчетами в рамках теории ДЛФО, исследованиями методами микроэлектрофореза и потенциометрического титрования. Гибриды образуют устойчивые дисперсии при содержании Fe_3O_4 <30 масс.% и >90 масс.% (см. рисунок). При наложении внешнего магнитного поля гибридные частицы притягиваются к магниту, а после удаления магнита и перемешивания – редиспергируются с сохранением агрегативной и седиментационной устойчивости (см. рисунок). Подобные системы перспективны для использования в адресной доставке лекарственных препаратов в живых организмах.

Исполнители: к.х.н., н.с. Михайлов В.И.;

к.х.н., н.с. Мартаков И.С.; к.х.н., с.н.с.

Торлопов М.А.

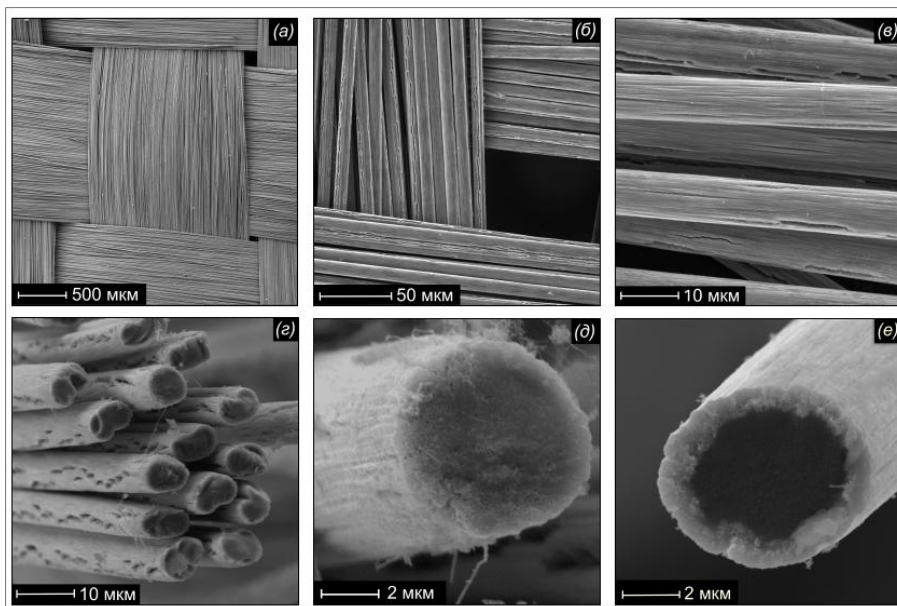
Лаборатория химии растительных полимеров, лаборатория ультрадисперсных систем.

10. Разработан метод получения непрерывных волокон SiC и текстильных материалов из них, основанный на силицировании углеволокнистых материалов-прекурсоров в газовой атмосфере SiO.

Разработан метод получения текстильных материалов (тканей, лент, жгутов, рукавов и т.п.), состоящих из непрерывных мультифиламентных волокон SiC с диаметром филаментов около 7 мкм. Метод основан на продолжительной силицирующей обработке углеволокнистых текстильных материалов-прекурсоров в газовой атмосфере SiO при температурах 1300 – 1450 °C в реакторе периодического действия в соответствии с реакцией: $2\text{C} + \text{SiO} = \text{SiC} + \text{CO}$. Получены образцы текстильных материалов из волокон SiC, характеризующихся высокой степенью конверсии углеродного прекурсора в карбид (см. рис.).

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

Лаборатория керамического материаловедения.



Микроструктура текстильного материала из волокон SiC, полученного путём силицирования углетка-ни в газовой атмосфере SiO: фрагмент плетения (а); область пересечения нитей (б); пучок волокон SiC в продольном направлении (в); пучок волокон SiC в поперечном направлении (г); одиночное волокно SiC (д). Поперечное сечение композитного волокна SiC/C, полученного в результате неглубокого силицирования (е).

11. Впервые методом вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов титана и циркония получены твердые растворы кремнийсодержащих MAX-фаз $(\text{Zr,Ti})_3\text{SiC}_2$ и $(\text{Zr,Ti})_4\text{SiC}_3$.

Впервые в системе Zr–Ti–Si–C синтезированы кремнийсодержащие MAX фазы, представляющие собой твердые растворы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{SiC}_2$ и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_4\text{SiC}_3$ с высоким содержанием циркония ($x = 0.25–0.50$). Синтез осуществлен методом вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов титана и циркония при температурах 1600 – 1650 °C с использованием карбида кремния в качестве восстановителя. Полученные MAX фазы перспективны для применения в качестве материалов для жестких условий эксплуатации, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных термических и механических воздействий.

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Истомин П.В.; к.х.н., н.с. Истомина Е.И.; к.т.н., н.с. Надуткин А.В., к.г.-м.н., с.н.с. Грасс В.Э.

Лаборатория керамического материаловедения.

12. Разработан метод получения термически устойчивых допированных титанатов висмута с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями, перспективных в качестве материалов для многослойных конденсаторов.

В результате изучения допирования титаната висмута со структурой типа пироклора s- и р-элементами методом твердофазного синтеза получены термические устойчивые соединения с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями. Титанаты висмута, допированные скандием и индием, по своим электрофизическим параметрам сопоставимы с цинксодержащим ниобатом висмута со структурой типа пироклора, используемым в настоящее время в электронике при изготовлении многослойных конденсаторов. Полученные соединения, в отличие от $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, разлагающегося при 612 °C, устойчивы вплоть до температур плавления (~1100 °C), что расширяет возможности их использования в качестве материалов для современной электроники (см. табл.)

Исполнители: д.х.н., в.н.с. Пийр И.В., м.н.с. Краснов А.Г. Л

Лаборатория керамического материаловедения

Таблица

Электрофизические параметры титанатов висмута со структурой типа пирохлора

Соединение	Частота	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1 МГц	69	0.0035
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1 МГц	71	0.0050
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1 МГц	98	0.0058
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Ch.G. Turner, 2014]	1 МГц	113	0.0053
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.8}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7-\delta}$ [K.B.Tan, 2009]	> 100 кГц	$\epsilon \sim 148$	0,002

48. *Фундаментальные физико-химические исследования механизмов физиологических процессов и создание на их основе фармакологических веществ и лекарственных форм для лечения и профилактики социально значимых заболеваний.*

13. Осуществлен синтез новых кариофиллановых тиосесквитерпеноидов и изучена их антиоксидантная и мембранопротекторная активности.

Впервые регио- и диастереоселективно получены кариофиллановые тиолы, сульфиды, ди- и бис-сульфиды с выходами до 80%. Разработан способ изомеризации эпоксидных кариофиллановых тиола и дисульфида до аллиловых производных. Проведен скрининг биологической активности полученных веществ. Выявлено, что высокую антиоксидантную актив-

ность проявляют дисульфиды, а наибольшую мембранопротекторную активность – 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиол, практически полностью ингибирующий гемолиз эритроцитов крови лабораторных мышей.

1. *ЖОрХ. 2017. Вып. 5., № 6. С. 837–843.*

2. *Mend. Comm. 2017. 27. 476 – 478.*

3. *Chemistry & Biodiversity. 2017. 14. P. 1700296.*

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

Лаборатория химии окислительных процессов.

ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЧЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ**44. Фундаментальные основы химии.**

1. Разработаны способы выделения из растительного сырья кремнезема и кремний-содержащих лигнополисахаридных комплексов. Предложена технологическая схема получения гибридных композиционных материалов на основе модифицированной частицами биогенного кремнезема полимерной матрицы, отличающихся улучшенными прочностными свойствами, тепло- и термостойкостью.

Комбинированием методов окислительного озоления, экстракции неорганическими кислотами и гидроксидами щелочных металлов растений-кремнефилов получены диоксид кремния с содержанием основного вещества до 99,9%, а также лигно- и лигнополисахаридные композиции с содержанием кремния $18,0 \pm 0,2\%$ и $2,0 \pm 0,1\%$ соответственно. Биогенный кремнезем характеризуется удельной поверхностью 40–60 м²/г и размерами частиц в пределах 0,070–0,150 мкм.

Показана перспективность использования биогенного кремнезема и неорганических комплексов в качестве модифицирующих добавок эпоксиполимерных композиционных материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение биогенного кремнезема на стадии полимеризации олигомера марки ЭД-20 с изо-метилтетрагидрофталевам ангидридом снижает энергию активации процесса с 116 до 73 кДж/моль. В области «малых добавок» предел прочности на растяжение и модуль упругости Юнга гибридного композиционного материала повышаются на 15–20% (до 60 МПа и 4 ГПа соответственно), термостойкость композита увеличивается на 20% (до 140°C).

Исполнители: к.х.н. с.н.с. Щербакова Т.П., м.н.с. Васенева И.Н.

Лаборатория химии растительных полимеров.

Группа технологии композиционных материалов.

Проекты, программы, гранты

СВЕДЕНИЯ О РАБОТАХ, ВЫПОЛНЕННЫХ В РАМКАХ «ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013–2020 ГОДЫ» ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ УРО РАН

1. Проект № 15-21-3-11 «Направленная химическая трансформация биомакромолекул с целью создания композиционных материалов с инкорпорированными ультрадисперсными частицами».

Руководитель: к.х.н. Удоратина Е.В.

В проекте представлен новый подход к получению биокomпозиционных материалов, заключающийся в использовании полисахаридной компоненты для получения как матрицы, так и наполнителя в виде наноразмерных частиц.

В качестве матрицы биокomпозитов предложено использовать химически модифицированные пектиновые полисахариды, выделенные из растительных отходов. Впервые установлены структурные элементы макромолекул водорастворимых пектинов, экстрагированных из борщевика и древесной зелени ели. Синтезированы привитые сополимеры пектинов, участвующие в реакциях сшивки с целью получения гелеобразных продуктов.

Разработан новый метод направленного получения частиц нанокристаллической целлюлозы в безводной среде с использованием гетерополикислоты в качестве катализатора. Полученные частицы успешно инкорпорированы в матрицы промышленно освоенных полимеров. Показано, что благодаря варьирующемуся в широких пределах качественному и количественному составу полисахаридных частиц, их надмолекулярной организации, зависящей от растения – продуцента, регулируются свойства получаемых биокomпозитов.

Осуществлена химическая модификация поверхности частиц нанокристаллической целлюлозы. Впервые синтезированы сложные эфиры целлюлозных наночастиц, содержащие фрагменты бензойной кислоты, а также цианоэтиловые и тозилловые эфиры, образующие устойчивые гидрозоли.

Получен новый композиционный материал на основе гомогенного целлюлозосодержащего

раствора с инкорпорированной частицами неорганической природы поверхностью.

2. Проект № 15-6-3-42 «Физико-химические основы создания листовых композиционных материалов с керамической матрицей Ti_3SiC_2 из непорошковых слоевых композиций».

Руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

Показано, что основным фактором, влияющим на динамику образования титан-кремниевого расплава при СВС-компактировании непорошковых слоевых композиций $\text{Ti} - \text{SiC}$ является величина теплового эффекта для суммарной реакции горения слоевой композиции $(3+y-z) \cdot \text{Ti} + (1+x+2y) \cdot \text{SiC} + (1-2y-z) \cdot \text{C} + z \cdot \text{TiC} = [\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + y \cdot \text{TiSi}_2] \text{матрица} + x \cdot \text{SiC}$.

Наибольшее влияние на величину теплового эффекта оказывает параметр z , который устанавливает соотношение между углеродсодержащими добавками в исходной композиции, но не влияет на конечный состав продуктов. При изменении параметра z от 0 до 1 тепловой эффект суммарной реакции снижается с 500 до 330 кДж, т.е. почти в 1,5 раза.

Установлено, что продолжительность стадии пред-СВС оказывает отрицательное влияние на динамику образования титан-кремниевого расплава при СВС-компактировании непорошковых слоевых композиций $\text{Ti} - \text{SiC}$. Это обусловлено тем, что тугоплавкие продукты (TiC и Ti_5Si_3), образование которых происходит на стадии пред-СВС, блокируют возможные пути инфильтрации титан-кремниевого расплава в керамическую массу и тем самым препятствуют продвижению расплава.

3. Проект № 15-15-3-71 «Разработка физико-химических основ технологии гибридных эпоксиполимерных композиционных наноматериалов с повышенными трибологическими и прочностными характеристиками для Крайнего Севера».

Руководитель: д.х.н. Рябков Ю.И.

Впервые проведен анализ изменения краевого угла смачивания клеевого состава на основе эпоксидного связующего при добавлении оксида магния в качестве модифицирующей добавки на различных поверхностях (стекло, алюминий, сталь).

Наибольшее действие как положительное, так и отрицательное на смачиваемость эпоксидного связующего оказывает добавка модификатора в количестве 1 мас.%. Для стеклянной поверхности наблюдается отрицательный эффект: введение наполнителя приводит к увеличению значений краевого угла и снижению смачиваемости образца; для стальной поверхности – положительный эффект воздействия модификатора наблюдается только при температуре 75°C; для алюминиевой поверхности отмечается положительный эффект при всех заданных температурах, что приводит к значительному снижению значений краевого угла и улучшению смачиваемости клеевого эпоксидного связующего.

4. Проект № 15-11-3-37 «Новые коллоидно-химические системы и совершенствование процессов глубокого обогащения кварц-рутилового титанооксидного сырья».

Руководитель: к.х.н. Ситников П.А.

Предложены новые реагенты (на основе сераорганических соединений и наноцеллюлозы), оценена их эффективность. Изучение физико-химических свойств коллоидно-химических систем, содержащих оксиды титана, кремния, диспергированный лейкоксеновый концентрат и полифункциональные органические серасодержащие соединения, позволило сравнить эффективность новых и известных реагентов в зависимости как от параметров среды, так и от химической природы функциональных групп сераорганических соединений.

Пенная флотация с применением сульфидных и сульфоксидных соединений зависит от электрокинетических явлений в коллоидных системах. Агрегативная устойчивость коллоидных систем, сформированных с участием серасодержащих соединений, образующих двойной электрический слой, различна. Экспериментально измеренные значения ζ -потенциала на поверхности частиц кварца, рутила и зерен лейкоксенового концентрата во флотосистемах на основе сульфидсодержащих соединений и сульфокислоты (1-метилимидазол-2-сульфо-

кислота) показали, что соответствующие значения ζ -потенциала – 89 и 71 свидетельствуют о более высокой прочности диффузного слоя ДЭС в системе сульфокислоты и о нахождении в этом случае большего количества гидрофобных компонентов. Вследствие этого наблюдается более высокий выход пенного продукта, содержащего целевой оксид.

Серией экспериментов удалось показать, что флотосистемы с сульфидными соединениями (соответствующие концентраты и дистилляты нефти) позволяют получить продукт с содержанием диоксида титана 57–64 мас.%, в то время как при использовании синтетических соединений (дибензилтиолсульфоната и 1-метилимидазол-2-сульфокислоты) удается получить на выходе продукт с содержанием диоксида титана до 76 мас.%.

5. Проект № 15-9-3-60 «Металлоксидные каталитически активные материалы с иерархической пористой структурой».

Руководитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Получены керамические мембраны с селективным слоем из диоксида титана; углерод-металлоксидные системы, в том числе на основе углеродных нановолокон и наночастиц оксидов никеля, железа и титана. Комплексом методов исследования изучены морфология, состав и равномерность распределения полученных систем.

6. Проект № 15-15-34-68 «Инновационная биотехнология переработки древесной зелени хвойных пород для органического сельского и лесного хозяйства».

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

Для проведения испытаний на всхожесть семян и биометрические показатели проростков хвойных пород в начальный период их развития наработаны препараты Вэрва (эмульсионный экстракт древесной зелени пихты) и Вэрва-ель (эмульсионный экстракт древесной зелени ели). Отмечена положительная реакция всходов ели сибирской при обработке семян препаратами. Достоверное стимулирующее действие на показатели длины корня и проростка ели сибирской наблюдается при обработке семян препаратом Вэрва в дозе 0,1 мл/кг и препаратом Вэрва-ель в дозах 0,025 и 0,05 мл/кг. Для более полного изучения стимулирующего воз-

действия препаратов на всхожесть семян хвойных пород и развитие их проростков необходимо продолжить наблюдение в полевых условиях с учетом влияния внешних факторов, в частности, погодных и эдафических (почвенно-грунтовых).

7. Проект № 15-21-3-16 «О-, S-, N-производные монотерпеноидов: асимметрический синтез и биологическая активность».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Впервые разработаны и осуществлены синтезы изомерных 10-тиоизопинокамфеолов, 10-сульфанилкаран-4-олов и 4-сульфанилкаран-3-олов. На их основе получены дисульфиды с высокими выходами.

Исследованы реакции изоборнанных, пинановых и карановых гидрокситиолов с диоксидом хлора (ClO_2). Показано, что реакции изоборнанных тиолов с ClO_2 отличаются от реакций пинановых тиолов высокой стереоселективностью в отношении сульфинильных производных. Окислением гидрокситиолов ClO_2 получены новые S-, O- и Cl-содержащие терпеноиды.

Впервые синтезированы несимметричные дисульфиды на основе диацетонзащищенных 6-тиогалактопиранозы, 1-тиофруктопиранозы, неоментантиола, изоборнантиола, транс-вербентиола, миртентиола и цис-тиомиртанола. Проведена оценка мембранопротекторных и антиоксидантных свойств полученных дисульфидов на основании их способности ингибировать индуцированный H_2O_2 гемолиз эритроцитов, а также тормозить накопление вторичных продуктов перекисного окисления липидов и окисление гемоглобина.

Предложен метод синтеза хиральных имидазолалканаминов через сульфенимин, сульфенимины и N-замещенные сульфинамиды на основе неоментантиола. Обсуждены стереохимические особенности окисления сульфенимина и присоединения реагентов Гриньяра к сульфениминам.

Синтезированы фторсодержащие N-замещенные сульфинамиды через сульфенимины и сульфенимины на основе 4-карантиола. Обсуждены стереохимические особенности окисления сульфениминов и присоединения фторсодержащих реагентов к сульфениминам. Проведен скрининг проти-

вомикробной активности полученных соединений.

8. Проект № 15-5-3-12 «Синтез макрогетероциклических соединений на основе хлорофилла а и оценка их противоопухолевой активности».

Руководитель: д.х.н. Белых Д.В.

Синтезированы новые порфирилаты цинка и меди на основе производных хлорофилла а с этаноламидными фрагментами на периферии хлороинового макроцикла. Показано, что, несмотря на повышение гидрофильности производных, выявленные ранее тенденции влияния центрального атома на темновую токсичность производных хлорофилла а сохраняются, что позволяет предполагать их проявление и при большей гидрофильности полученных производных. Наиболее интересными с точки зрения разработки темновых цитостатиков направленного действия являются порфирилаты цинка.

9. Проект № 15-6-3-6 «Синтез новых гибридных антиоксидантов на основе терпенофенолов».

Руководитель: д.х.н. Чукичева И.Ю.

Получены новые симметричные и несимметричные 4,4'-[(бутилимино)диметилден]бис(2,6-диалкилфенолы) с изоборнильными или изоборнильными и *трет*-бутильными фрагментами, от которых можно ожидать проявления антиоксидантной активности.

Впервые на основе изоборнилфенолов, содержащих 1-фенилпропильный заместитель, синтезированы новые гибридные антиоксиданты. Определены оптимальные условия для синтеза 2-изоборнил-4-метил-6-(1-фенилпропил)фенола в присутствии катализатора ФИБАН К-1. Установлено, что сульфокатиониты ФИБАН К-1 и Amberlyst способствуют *пара*-замещению 2-изоборнилфенола.

Для изоборнилфенолов, содержащих 1-фенилпропильный заместитель, определены величины констант скоростей взаимодействия с пероксидными радикалами (k_7) и установлено, что изученные соединения обладают высокой антирадикальной активностью.

Проекты РФФИ

1. Конкурс проектов фундаментальных научных исследований

1. Проект № 15-08-08472_а «Высокотемпературные керамоматричные композиты Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой».

Руководитель: к.х.н. Истомин П.В.

В ходе выполнения проекта изучены основные закономерности фазообразования и предложен механизм формирования керамоматричного композита Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой при иницировании безгазового горения в непорошковых композициях $Ti-SiC-(TiC)-(C)$, содержащих регулярно уложенные макроразмерные титановые элементы (стержни, пластины, трубки), пространство между которыми заполнено частицами SiC и модифицирующими углеродсодержащими добавками (сажа, TiC). Разработан шликерный способ изготовления реакционных непорошковых композиций $Ti-SiC$ для синтеза мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC . С использованием данного подхода получены образцы мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC со сквозными каналами круглой формы диаметром 0,8 – 1,6 мм и прямоугольной формы сечением 0,45 мм х 1,6 мм. Также разработана слоевая технология изготовления мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC из непорошковых реакционных композиций $Ti-SiC-(TiC)-(C)$. В этом случае реакционная композиция формируется путем послойной укладки титановых элементов и полимерных пленок, высоконаполненных частицами SiC и модифицирующими добавками TiC и углерода. С использованием данной технологии получены образцы мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC , характеризующиеся толщиной 1–2,5 мм и содержащие всего один ряд каналов диаметром 0,75 мм.

Разработанная мультиканальная керамика на основе Ti_3SiC_2 предназначена для продолжительной работы в жестких условиях, предполагающих комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных термических и механических воздействий. В частности, она может использоваться в системах фильтрации расплавов; компактных высокотемпературных теплообменниках; тепловых экранах; химических микрореакторах и т.п.

2. Проект № 15-03-09173_а «Изучение распределения атомов металлов (s-, p-, d-) по катионным позициям структуры пирохлора в замещенных титанатах висмута и его влияния на ионный транспорт».

Руководитель: д.х.н. Пийр И.В.

Определены условия образования допированных s-, p-, d- элементами (Li, Mg, Sc, Ga, In, Ni,) титанатов висмута со структурой типа пирохлора, и синтезированы однофазные соединения по методу твердофазных реакций. Разработаны методики получения высокодисперсных порошков для фотокатализа и получения пленочных покрытий: методы соосаждения и гидротермальный. Установлено преимущественное распределение атомов допанта (до $x < 0.4$) в позициях висмута в структуре пирохлора. Исследована проводимость образцов на воздухе в зависимости от температуры и концентрации допанта. Все исследуемые соединения характеризуются однотипным поведением и близкими по величине электрофизическими параметрами, проявляют свойства диэлектриков (проводимость $< 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), высокой диэлектрической константой $\epsilon \sim 78-109$ и низкими диэлектрическими потерями $\approx 10^{-3}$ при 1 МГц при комнатной температуре. Величины энергии активации 0.8–1.4 эВ для всех составов в области температур 400–750 °С указывают на доминирование ионной компоненты проводимости образцов. Кислородная проводимость в высокотемпературном диапазоне ($\geq 300 \text{ °C}$) для допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора подтверждается величинами энергии релаксации и результатами исследования изотопного кислородного гетерообмена на примере соединений состава $Bi_{1.6}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.6}$; $Bi_{1.4}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.3}$; $Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$; $Bi_{1.6}Cu_{0.2}Ti_2O_{6.6}$. Процесс изотопного обмена кислорода начинается при $T \geq 250 \text{ °C}$. Доля кислорода, участвующего в процессе достигает 0,46 при $T \sim 500 \text{ °C}$. По полученным результатам можно заключить, что определяющим фактором в транспорте кислорода является структура матрицы (титаната висмута со структурой типа пирохлора).

3. Проект № 15-03-09352_а «Хиральные органолизаторы на основе природных монокатерионов: дизайн и применение в асиммет-

рическом синтезе физиологически активных веществ».

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

В результате выполнения проекта получены обнадеживающие результаты, в которых несложные в получении оптически чистые аминоспирты карановой структуры блестяще показали себя как органокатализаторы в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном. Тщательно исследована органокаталитическая активность серии бициклических аминоспиртов пинановой и карановой структур, осуществлен подбор подходящих условий.

В результате работы синтезирована серия β -аминоспиртов карановой и пинановой структур – (+)-4 β -амино-3 α -гидрокси-*цис*-каран, (-)-3 β -амино-4 α -гидрокси-*транс*-каран, 4 α -амино-3 β -гидрокси-*транс*-каран, 3 α -амино-4 β -гидрокси-*цис*-каран, (+)-3 α -амино-4 β -гидрокси-10 β -пинан, (-)-3 α -амино-4 β -гидрокси-10 β -пинан, 3 α -гидрокси-4 β -амино-10 β -пинан, 3 α -гидрокси-4 α -амино-10 β -пинан, показана возможность их применения в качестве органокатализаторов в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном, продуктами конденсации которых являются ключевыми структурными элементами большого числа физиологически активных соединений, в частности, маремицина А и В, диоксибрассинина, а также конволютамидинов А, Е, биологически активный изомер которых имеет *R*-конфигурацию.

На модельной реакции изатина с ацетоном получены (*R*)- и (*S*)-изомеры 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона с энантиоселективностью 99 % в зависимости от структуры органокатализатора. Максимальное значение энантиомерного избытка *R*-3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона 99 % достигалось за 24 ч реакции при использовании в качестве катализатора (-)-3 α -амино-4 β -гидрокси-10 β -пинана. Проведение альдольного сочетания в присутствии (+)-3 α -амино-4 β -гидрокси-10 β -пинана также протекает с высокой энантиоселективностью, однако в этом случае образуется *S*-изомер 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона.

Исследована каталитическая активность β -аминоспиртов пинановой и карановой структур в асимметрической кросс-альдольной реакции изатина с ацетоном и получены отличные результаты по синтезу 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона с количественными вы-

ходами и энантиоселективностью до 99%. Осуществлен полный синтез 4,6-дибром производного 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона – *R*-конволютомидина А – ингибитора роста промиелоцитарных лейкозных клеток человека HL-60. На основе *пара*-нитроанилина в 6 стадий синтезирован 4,6-дибромизатин, конденсация которого с ацетоном в условиях асимметрического органокатализа β -аминоспиртами пинановой и карановой структур приводит к *R*-конволютомидину А с количественными выходами и энантиоселективностью до 90%.

4. Проект № 16-03-01064_а «Функционально замещенные моно- и сесквитерпеноиды в асимметрическом синтезе хиральных серосодержащих производных».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Продолжена функционализация моно-и сесквитерпеноидов *S*-, *N*- и *O*-содержащими реагентами и изучена их биологическая активность. Осуществлен синтез и изучена биологическая активность фторсодержащих аминопроизводных на основе 4 – каран-тиола. Синтезированы фторсодержащие *N*-замещенные сульфинамиды через сульфенимины и сульфенимины на основе 4-карантиола. Обсуждены стереохимические особенности окисления сульфениминов и присоединения фторсодержащих реагентов к сульфениминам.

Проведен скрининг противомикробной активности полученных соединений. Исследовано взаимодействие кариофилленоксида с 2-меркаптоэтанолом и 1,2-этандитиолом, в результате которых синтезированы серосодержащие производные с клвановой и кариофиллановой структурами сесквитерпеновых фрагментов. Осуществлен синтез кариофилл-4,8-диен-5-она (бетуленона) из α -бетуленола с выходом 96 %. Впервые на его основе присоединением тиоуксусной кислоты и тиолов синтезированы тиацетаты и сульфиды с ароматическими и гетероциклическими фрагментами с выходами до 95 % и диастереомерным избытком (d_e) до 80 %. Осуществлен селективный синтез эпоксикариофилл-9-илметилэтантаноата и эпоксикариофилл-9-илметантиола с выходами 89 и 95 %. На основе 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиола синтезированы сульфиды с алифатическими и ароматическими фрагментами с выходами до 89 %. Изучены окисли-

тельные трансформации алкилкардиофилланилсульфидов. Синтезированы сесквитерпеновые сульфоксиды и сульфоны с выходами до 56 и 74% соответственно. Установлено, что окислению сульфидов сопутствует перегруппировка эпоксидов в аллиловые спирты (с их последующим окислением). Изомеризацией 4,5-эпоксикардиофиллан-15-илтиола впервые получен 5-гидроксикардиофилл-3-ен-15-илтиол с выходом 40–45%. Осуществлен синтез кардиофиллановых тиотерпеноидов (тиолов, виниловых тиоэфиров, ди- и бис-сульфидов) с выходами до 80%. Установлено наличие антиоксидантных свойств полученных соединений в различных модельных системах. Выявлено, что наибольшую антиоксидантную активность проявляют дисульфиды, а наибольшую мембранопротекторную активность – 4,5-эпоксикардиофилл-9-илметантиол. Показано, что изомерия сесквитерпеновых фрагментов оказывает существенное влияние на биологическую активность соединений.

2. Конкурс инициативных научных проектов, выполняемых молодыми учеными в 2017 г.

1. Проект № 16-33-00108 мол_а «Гибридные композиты на основе нанокристаллической целлюлозы: получение, строение и свойства». *Руководитель: м.н.с. Мартаков И.С.*

В результате работы показано, что нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и неорганические наночастицы имеют различный механизм образования двойного электрического слоя. Химическая модификация нанокристаллической целлюлозы приводит к частичному замещению ионогенных гидроксильных групп, что снижает заряд поверхности и, следовательно, агрегативную устойчивость золей целлюлозы. Определение электрокинетических свойств исходных неорганических наночастиц и нанокристаллической целлюлозы позволило провести расчеты по обобщенной теории ДЛФО. Результаты расчета показали, что первым и самым важным условием взаимодействия разнотипных частиц и получения гибридов является противоположный знак заряда их поверхности. Такие частицы взаимодействуют по механизму безбарьерной гетерокоагуляции в первичном потенциальном минимуме, что при-

водит к образованию прочных коагуляционных контактов. Экспериментальное исследование гибридных систем, содержащих нанокристаллическую целлюлозу и наночастицы оксидов алюминия, титана, железа выявило диапазон ζ -потенциала, определяющий устойчивость получаемых дисперсий. Влияние массовых соотношений компонентов на устойчивость данных гибридных систем определяется вкладом поверхностного заряда каждого из компонентов смеси. Показана возможность получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных коллоидных дисперсий, так и гибридных систем в виде осадков с нейтральным поверхностным зарядом, что, в свою очередь, дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и неорганических наночастиц на морфологию и свойства гибридных частиц; предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции частиц в системах НКЦ– Al_2O_3 , НКЦ– TiO_2 , НКЦ– Fe_2O_3 . Электростатическое сближение частиц НКЦ и неорганических наночастиц является первой стадией взаимодействия; на второй стадии происходит образование водородных связей между ними и процесс взаимодействия завершается окончательным формированием структуры гибридной частицы. Гибридные золи могут служить для получения различных материалов – как объемных с низкой плотностью, так и пленочных беспористых материалов. Пленки, состоящие из гибридных частиц, перспективны в оптических приложениях, а также в качестве УФ-фильтров.

2. Проект № 16-33-00309 мол_а «Новые гибридные антиоксиданты на основе порфиринов и фенолов».

Руководитель: н.с., к.х.н. Рочева Т.К.

Синтезирована серия тетра(мезо-арил)-порфиринов, сочетающих в молекуле порфириновый макроцикл с фрагментами фенольных антиоксидантов – с различными способами связывания фенольного и порфиринового фрагментов. Выполнена оценка антиоксидантной активности полученных соединений по способности ингибировать процессы перекисного окисления липидов головного мозга лабораторных мышей (*in vitro*). Показано, что высокую антиоксидантную активность в этой модельной системе проявили порфирины, у кото-

рых фенольная гидроксильная группа мезо-заместителей расположена в *пара*-положении по отношению к порфириновому макроциклу. При изучении модельной реакции инициированного окисления этилбензола показано, что наиболее высокой антирадикальной активностью (АРА) характеризуются соединения, содержащие фенольный гидроксил в ароматическом фрагменте в *пара*-положении по отношению к порфириновому макроциклу, что хорошо согласуется с их антиоксидантной активностью. Дополнительное введение электронодонорных групп в фенольный фрагмент приводит к увеличению реакционной способности гибридной молекулы по отношению к свободным радикалам. Установлено, что синтезированные порфирины проявляют АРА, которая изменяется в зависимости от заместителей в порфириновом макроцикле и фенольном фрагменте. Показано, что способность фенольного гидроксила участвовать в процессах, связанных с ингибированием окисления этилбензола, зависит от непосредственного окружения фенольного заместителя: введение в фенильные группы порфирина метоксильных заместителей приводит к увеличению константы скорости реакции взаимодействия со свободными радикалами, в то время как наличие в *пара*-положении фенольного фрагмента электроноакцепторной группы приводит к ее уменьшению. В последнем случае происходит так же снижение стехиометрического коэффициента ингибирования, которое можно объяснить трудностью окисления сложноэфирной группы.

3. Проект РФФИ № 16-33-00066 мол_а «Роль наноразмерных частиц гидроксидов алюминия и железа при формировании высокоэффективных композиционных сорбентов в гидротермальных условиях».

Руководитель: к.х.н. н.с. Михайлов В.И.

Проект посвящен изучению процессов формирования новых композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа, имеющих потенциальное применение в сорбционных приложениях. В ходе работы разработаны методики получения композиционных порошков на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III) гидротермальным методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей (хлоридов, нитратов,

сульфатов) соответствующих металлов в присутствии карбамида (классический подход), а также золь гидроксидов алюминия и железа (оригинальный подход). Изучено влияние природы прекурсора (гидрозоли/растворы солей, природа аниона), соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе и присутствия поверхностно-активных веществ (катионного и анионного) на микроструктуру, фазовый состав, текстурные, термические и адсорбционные (по отношению к высокотоксичным соединениям Cr(VI) и метиловому оранжевому) свойства продуктов гидротермального синтеза. Определены оптимальные условия для получения порошков с повышенными адсорбционными характеристиками. Показано, что порошки композиционного состава имеют более высокую удельную поверхность и адсорбционную емкость по сравнению с однофазными продуктами, что связано со взаимным подавлением роста кристаллов в гидротермальных условиях и увеличением дисперсности порошков при одновременном формировании нескольких фаз. Добавка катионного поверхностно-активного вещества в исходные растворы также приводит к улучшению адсорбционных характеристик. Использование комбинированного золь-гель-гидротермального подхода позволило получить продукты с более высокими текстурными и адсорбционными характеристиками по сравнению с продуктами классического гидротермального синтеза, так как в качестве центров кристаллизации выступает большое количество уже имеющихся в системе наночастиц, равномерно распределенных в объеме. Полученные адсорбенты сочетают в себе высокую эффективность и скорость адсорбции, регенерируемость, экологичность, невысокую стоимость, а также обладают сопоставимой, а зачастую и более высокой сорбционной емкостью по сравнению с мировыми аналогами по составу и другими часто используемыми адсорбентами без дополнительного подкисления и изменения ионной силы раствора.

4. Проект РФФИ № 16-33-00153 мол_а «Получение новых протонных проводников на основе титанатов висмута со структурой пироклора, допированных Sc, In, Mg, Zn».

Руководитель: к.х.н. м.н.с. Краснов А.Г.

Проведен синтез Sc-, In-, Mg-, Zn-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ методом твердофазной реакции и сжиганием нитрат органических прекурсоров. С помощью методов XRD, СЭМ и АЭС-ИСП определены области существования твердых растворов со структурой типа пирохлора:

$\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5y+1.5x}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$; $y = 0.4$ при $x = 0.2-0.6$; $y = 0.6$ при $x = 0.4-0.6$); $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ при $0.05 \leq x \leq 0.3$, $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ при $0.1 \leq x \leq 0.6$; $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ при $0.05 \leq x \leq 0.5$. Определено соотношение элементов в однофазных соединениях со структурой типа пирохлора, показано, что элементный состав, после проведения синтеза, не изменяется.

Определено распределение атомов допантов Sc-, In-, Mg-, Zn- по катионным позициям пирохлора путем сопоставления экспериментальной пикнометрической и теоретической рентгенографической плотности и уточнением структурных параметров по методу Ритвельда. Показано, что допант преимущественно заполняет изначально вакантные позиции Bi при $x \leq 0.4$, при содержании допанта сверх стехиометрического состава происходит частичное замещение позиций Ti.

Выполнено исследование термической устойчивости Sc-, In-, Mg-, Zn-содержащих образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в воздушной и восстановительной атмосфере. Найдены температуры инконгруэнтного плавления образцов. Определено, что скандий- и индийсодержащие титанаты висмута со структурой типа пирохлора устойчивы на воздухе до точки инконгруэнтного плавления ($T_{\text{пл}} > 1230^\circ\text{C}$). С увеличением концентрации допанта (Sc, In) происходит увеличение температуры плавления соединений, следовательно, повышается их термическая стабильность. В восстановительных условиях (атмосфера водорода) допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора стабильны до температуры 300°C . Природа допанта не влияет на стабильность соединений, которая в основном обусловлена устойчивостью катионов висмута к восстановительному процессу.

Проведено исследование протонной проводимости соединений во влажной атмосфере с разными значениями парциального давления паров воды. Для соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Mg}, \text{Zn}$) при $x < 0.4$ с дефектностью в

позициях висмута и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O', наблюдается увеличение электропроводности во влажной атмосфере в области температур $240-640^\circ\text{C}$ при различных частотах налагаемого переменного тока, что связано с реализацией протонного транспорта. При полном заселении Bi-позиций катионами висмута и допанта в $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$ ($x \geq 0.4$) вакансии в подрешетке O' отсутствуют либо их недостаточно, и в этом случае температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной и сухой атмосфере совпадают, следовательно, протонный перенос отсутствует.

5. Проект № 16-33-00338 мол_а «Новые перспективные антиоксиданты на основе изоборнилфенолов».

Руководитель: к.х.н., н.с. Щукина (Сукрушева) О.В.

В ходе выполнения проекта синтезированы новые гибридные производные изоборнилфенолов и фенолов, содержащих в одной молекуле объемный терпеновый и 1-фенилэтильный фрагменты. В пара-положение молекул 2,6-диизоборнилфенола и 2-(изоборнил)-6-(1-фенилэтил)фенола введены аллильная, гидроксипропильная и хлорпропильная группы. Хлорпроизводные алкилфенолов являются промежуточными продуктами при синтезе перспективных полифункциональных антиоксидантов, способных ингибировать радикальноцепные процессы по различным механизмам. В результате выполнения проекта синтезированы новые несимметричные тиолы, сульфид и сульфен на основе хлорпроизводных изоборнилфенолов. Серосодержащие производные алкилированных фенолов являются эффективными биоантиоксидантами, которые широко применяются, как в полимерной промышленности, так и в медицине. Высокая активность данных производных обусловлена сочетанием антирадикальной активности фенольного фрагмента и противопероксидной активности серосодержащих групп.

Исследованы антирадикальная и антиоксидантная активность, а также мембранопротекторные свойства новых производных изоборнилфенолов в химических и биологических модельных системах. Выявлены закономерности «структура-свойство» для соединений, синтезированных в ходе выполнения проекта. Уста-

новлено, что варьирование заместителей в *пара*-положении может оказывать влияние на антирадикальную и антиоксидантную активности соединений в химических модельных системах. Показано, что наличие объемного фрагмента (изоборнильного или 1-фенилэтильного) в *орто*-положении приводит к снижению токсичности. Исследования антиоксидантной активности на субстрате, полученном из тканей головного мозга, показали, что соединения с фенилэтильным заместителем более активны, чем с терпеновым.

6. Проект № 16-33-00783 мол_а «Окисление монотерпеновых тиолов диоксидом хлора».
Руководитель: к.х.н., н.с. Гребенкина О.Н.

Известно, что монотерпеноиды являются природными биологически активными соединениями, обладающими антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, иммуномоделирующим, антигистаминным и противоопухолевым действием. Химическая модификация этих соединений позволяет расширить спектр биологической активности и повысить эффективность биологического действия. Так, например, введение в структуру терпена сульфогруппы позволяет снизить токсичность и повысить растворимость соединения в воде, что является важным при получении лекарственных средств. В настоящем проекте предлагается получение S-, O-содержащих производных монотерпеноидов путем окисления терпеновых тиолов диоксидом хлора. Задачи второго этапа работ: исследование биологической активности полученных ранее дисульфидов, тиолсульфонатов, сульфохлоридов и сульфокислот пинановой, карановой, борнановой и ментановой структур; получение патентов на изобретение способа получения серосодержащих терпеноидов. В процессе выполнения второго этапа работ установлена антимикробная активность тиолсульфонатов пинановой структуры. Тиолсульфонаты, полученные при окислении гидроксипинановых тиолов, показали активность в отношении *Candida albicans* (Кандида альбиканс), *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилокок) и *Cryptococcus neoformans* (криптококкус неоформанс).

7. Проект № 16-33-00771 мол_а «Синтез новых тиогликозидов с азотсодержащими гетероциклическими фрагментами».
Руководитель: к.х.н., м.н.с. Пестова С.В.

Осуществлен синтез сульфидов на основе глюкозы и гетероциклических тиолов. В качестве субстрата использовали селективно синтезируемый α -D-2,3,4,6-тетрабензоилглюкопиранозилбромид, полученный из пербензоил-O- α -D-глюкопиранозы. Сплавлением ацетилацетона, тиомочевины и *пара*-хлорбензойного альдегида или формальдегида в присутствии лимонной кислоты по реакции Биджинелли синтезированы 3,4-дигидропиримидинтионы с выходами до 95%. По реакции гетероциклических тиолов хиназолинового типа, в структурах которых также содержится пиримидиновый фрагмент и 2,3,4,6-тетрабензоил-O- α -D-глюкопиранозилбромид, используя систему $\text{Cs}_2\text{CO}_3 / (\text{Bu})_4\text{N}^+\Gamma^-$, получены сульфиды с выходами от 43 до 72%. Глюкопиранозил-3-фенилхиназолин-4(3H)-он-2-ил-сульфид с выходом 30% получен с использованием гидразин гидрата.

8. Проект № 16-38-00193 мол_а «Получение мембранно-разделительных материалов с иерархической пористостью на основе кордиерита».
Руководитель: к.х.н., н.с. Кривошапкина Е.Ф.

Цель проекта - получение материалов с иерархической пористой структурой на основе кордиерита с широким спектром применения. Идея проекта акцентирована на дизайне материалов с бимодальным распределением пор, реализуемая путем использования различных стратегий направленного синтеза кордиерита. Изучение влияния химического состава предшественников, способа синтеза и сушки на текстурные характеристики кордиеритовых слоев позволит регулировать фильтрационные свойства получаемых материалов. Создана макропористая керамика кордиеритового состава из природного и синтетического сырья по керамической технологии. Средний размер пор керамики из природного сырья составляет 15 мкм, открытая пористость достигает 30%. Показаны преимущества использования природного сырья по сравнению с синтетическими реагентами в процессе получения макропористой керамики кордиеритового состава. Золь-гель методом получены совместные агрегативноустойчивые системы на основе оксидов/гидроксидов алюминия, магния и кремния. На поверхности макропористой керамики получены нанодисперсные слои кордиерита толщиной до 30 мкм.

3. По результатам конкурса проектов, фундаментальных научных исследований, выполняемых молодыми учеными (Эврика! Идея)

1. Проект № 16-38-80093 мол_эв_а «Комплекс гидрофильно-гидрофобных мембран с наноструктурированным волокнистым слоем для глубокой очистки сточных вод».

Руководитель: к.х.н., н.с. Кривошапкина Е.Ф.

Разработаны комплекс высокоэффективных керамических мембран с наноструктурированным волокнистым рабочим слоем путем получения гидрофобных и гидрофильных нановолокон на макропористой керамике. Получены мембраны с гидрофобным углеродным волокнистым слоем и гидрофильным волокнистым слоем на основе оксидов алюминия и кремния. Волокнистая структура селективного слоя обеспечивает высокую пористость и производительность мембран, а применение различных по природе нановолокон позволяет селективно задерживать загрязняющие компоненты.

4. Конкурс проектов фундаментальных научных исследований, проводимый РФФИ и субъектами Российской Федерации (региональный конкурс)

1. Проект № 16-43-110179 р_а «Оптически активные монотерпеновые комплексы палладия в асимметрическом синтезе и катализе».

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

Синтезированы хиральные лиганды – производные этилендиамина и оптически чистого (+)-2-гидроксипиран-3-она – моноимин, диимин, несимметричный диамин, симметричный *цис,цис*- и *транс,транс*-диамины и несимметричные диимин и диамин, относящиеся к лигандам саленового типа. При взаимодействии полученных лигандов с тетрахлорпалладатом лития синтезированы новые хелатные комплексы палладия и комплекс палладия саленового типа.

Исследованы каталитические свойства полученных комплексов палладия в реакции гид-

роарилрования норборнена йодбензолом. Установлено, что в результате этой реакции образуется рацемический 2-фенилнорборнан с высокими выходами (90–97%), при этом реакция проходит за 4 ч при 65 °С. В качестве следующей модельной реакции для оценки каталитических свойств терпеновых палладиевых комплексов было выбрано асимметрическое 1,4-присоединение фенилборной кислоты к 2-циклогексенону-1. Первоначальное тестирование каталитической активности хелатного комплекса палладия, содержащего хиральный пинановый диамин, в этой реакции показало, что образуется оптически активный 3-фенилциклогексанон.

2. Проект № 16-43-110358 р_а «Реакции диоксида хлора с сера- и кислородсодержащими монотерпеноидами».

Руководитель: д.х.н. Рубцова С.А.

Исследованы закономерности окисления синтезированных нами карановых гидрокситиолов (3*R*)-4-сульфанилкаран-3-ола и (3*S*)-4-сульфанилкаран-3-ола диоксидом хлора. Методами ЭПР спектроскопии и потенциометрии изучена кинетика окисления монотерпеновых тиолов диоксидом хлора на примере окисления 4-карантиола. Проведено измерение величины окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ в реакции окисления 4-карантиола диоксидом хлора при различных способах подачи реагентов, что позволило рассчитать значения констант скорости первого порядка по диоксиду хлора. Определены значения констант скорости второго порядка для реакции 4-карантиола с диоксидом хлора. Изучена кинетика первой стадии окисления 4-карантиола с образованием дисульфида в многоступенчатом процессе окисления этого соединения диоксидом хлора в растворе ацетонитрила. Кинетика изучалась методом ЭПР по уменьшению сигнала парамагнитного диоксида хлора в реакционной смеси. Показано, что взаимодействие реагентов происходит по реакции первого порядка как по диоксиду хлора, так и по 4-карантиолу. Определены константы скорости первой стадии реакции при температурах -10, -15, -20 °С и энергия активации.

5. Конкурс междисциплинарных ориентированных фундаментальных исследований 2015 г. по актуальным темам

1. Проект № 15-29-01220 офи_м «Разработка новых эффективных радиопротекторных препаратов на основе аналогов природных фенолов».

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

Отсутствие как линейной зависимости «биологический эффект – доза» для биологически активных веществ всех типов, так и универсальных противолучевых средств, обеспечивающих защиту от воздействия радиации во всех диапазонах доз, вызывает необходимость прогнозирования роли исходного антиоксидантного статуса для отбора радиопротекторов в зависимости от их практического использования.

Получены новые функциональные и полифункциональные производные терпенофенолов – аналоги природных фенолов – для создания банка фармацевтических субстанций антиоксидантного действия, обладающих минимальной токсичностью и максимально выраженными радиопротекторными свойствами.

2. Проект № 16-53-00171 Бел_а «Низкомолекулярные компоненты растений и их аналоги как источник фармацевтических и агрохимических препаратов».

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

Цель проекта – получение новых биологически активных природных и структурно модифицированных соединений фенольного и изопреноидного ряда перспективных для разработки на их основе субстанций оригинальных лекарственных средств и препаратов для сельского хозяйства.

В результате выполнения проекта впервые синтезированы серосодержащие производные монотерпеноидов с неоментильными, каранильными и триазольными фрагментами. Проведена оценка их цитотоксичности, антиоксидантной и мембранопротекторной активности. Показано, что наибольшей антиоксидантной активностью в условиях H_2O_2 -индуцированного

окислительного стресса обладают миртанил-сульфанил-1Н-триазолы.

На основе природного флавоноида кверцетина и ряда гетероциклических аминов синтезировано семейство С-8-аминометильных производных в виде их гидрохлоридов. На модели окислительного гемолиза эритроцитов крови млекопитающих показано, что производные, содержащие морфолинометильную либо тиоморфолинометильную группы, выгодно отличаются от исходного кверцетина по способности защищать клетки в условиях острого окислительного стресса.

Определены закономерности процесса алкилирования фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина пренолом в присутствии реагентных и каталитических количеств органо-алюминиевых катализаторов и установлены условия селективного синтеза *орто*-пренилфенолов, хроманов, диарилалканоидов – аналоги природных фенольных соединений. Проведена первичная оценка токсичности, антиоксидантной и мембранопротекторной активности. Установлено, что наибольшей активностью обладают монокроманы на основе гидрохинона и резорцина, в структуру которых включен пренильный или изоборнильный фрагмент.

Выделены тритерпеновые кислоты из экстрактов древесной зелени пихты, полученных с использованием экологически безопасного эмульсионного способа без применения органических растворителей. Исследованы антивирусные и иммуномодулирующие свойства эмульсионных экстрактов древесной зелени пихты на куриных эмбрионах и цыплятах. Показано, что препарат не токсичен в использованных разведениях на суточных цыплят и проявляет выраженное вируцидное действие по отношению к вирусам ньюкаслской болезни и гриппа птиц.

Полученные результаты и приобретенный опыт будут способствовать развитию новых научных направлений и научно обоснованному внедрению в фармацевтическую практику и сельское хозяйство Республики Беларусь и Российской Федерации новых биологических препаратов.

Проекты РНФ

«Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами»

1. Грант РНФ №16-13-10367 «Дизайн гибридных полифункциональных биомолекул на основе терпенофенолов и порфиринов как путь к новым мультитаргетным лекарственным кандидатам».

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

Получены новые гибридные молекулы, в которых терпенофенольный фрагмент связан с порфириновым макроциклом различными линкерами (сложноэфирная, простая эфирная, амидная, аминометильная группы). Для решения этой задачи было изучено алкилирование и ацилирование гидроксильных и аминопроизводных хлорина е6 и тетра(мезо-фенил) порфина. В целом, взаимодействие 2,6-диизоборнил-4-бромометилфенола с гидроксильными и аминопроизводными хлорина е6 и тетрафенилпорфина происходит неселективно, образуются сложные для разделения смеси соединений и выходы продуктов алкилирования невысоки. Алкилирование производных хлорина е6 протекает с образованием только продуктов моноалкилирования. В случае аминопроизводного тетрафенилпорфина кроме продуктов моно- и диалкилирования по аминогруппе выделены небольшие количества продукта С-алкилирования. Производные с диизоборнилфенольным фрагментом, связанным с макроциклом сложноэфирной и амидной связями, получены ацилированием 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензойной кислотой гидроксильных и аминогрупп 13-амидных производных хлорина е6. В случае производных тетрафенилпорфина аналогичную реакцию удалось осуществить только с аминопроизводным.

Получен ряд несимметрично замещенных тетра(мезо-арил)порфиринов с диизоборнилфенольными и ди-*трет*-бутилфенольными заместителями на периферии макроцикла, подобраны оптимальные условия для синтеза тетра(мезо-арил)порфиринов с одним диалкилфенольным заместителем.

Синтезирована серия новых амидных конъюгатов взаимодействием метилфеофорбида-а и его карбоксильных производных с аминометильными производными 2,4-диметилфенола,

2-изокамфил-4-метилфенола, 2-борнил-4-метилфенола и 2-изоборнил-4-метилфенола.

Синтезирован ряд новых конъюгатов, содержащих хлориновый и изоборнилфенольный фрагменты, связанные между собой спейсерами различной длины.

Разработан способ получения 2,6-диизоборнил-4-(3-меркаптопропил)-6-метилфенола и наработаны тиопроизводные изоборнилфенолов (2,6-диизоборнил-4-меркаптометил-6-метилфенол, 2-изоборнил-4-(3-меркаптопропил)-6-метилфенол).

Для синтезированных конъюгатов выполнена оценка токсичности, мембранопротекторной, антиоксидантной активности. Полученные данные свидетельствуют о том, что структура терпенового фрагмента оказывает статистически значимое влияние на антиоксидантную активность синтезированных конъюгатов.

Изучена токсичность представленных конъюгатов со сложноэфирной и амидной связями между хлориновым макроциклом и терпенофенольным фрагментом. Полученные данные позволяют заключить, что токсичность конъюгатов обусловлена хлориновым фрагментом, однако при этом структурных особенностей для соединений, обладающих наименьшей токсичностью, выявить не удалось.

Для оценки нейропротекторной активности отобраны соединения с наименьшей токсичностью. Среди исследованных соединений конъюгат метилфеофорбида-а с 2-изоборнил-4-метил-6-(*n*-октил)аминометилфенолом, по сравнению с другими соединениями оказался в наибольшей степени способен поддерживать жизнеспособность клеток нейробластомы после H_2O_2 -индуцированного окислительного стресса.

Изучена антиоксидантная и мембранопротекторная активность тиопроизводных изоборнилфенолов в сравнении с 2,6-диизоборнилфенолом, а также исследованы цитотоксические свойства по отношению к нейробластоме. Показано, что во всех использованных модельных системах тиопроизводные изоборнилфенолов проявляют высокую антиоксидантную активность. Отмечено, что определенное значение для активности имеют количество терпеновых заместителей в *орто*-положении, а также длина спейсера между функциональными фрагментами молекулы.

2. Грант РФФИ №16-13-10148 «Функциональные металлизированные системы на основе синтетических и биополимеров: структура и физические свойства в растворах».

Руководитель: к.х.н. Цветков Н.В. (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»).

Основной исполнитель: к.х.н. Кривошапкин П.В.

Исполнитель: к.х.н. Торлопов М.А.

Получены устойчивые водные и водно-органические дисперсии наноразмерных частиц оксидов алюминия, кремния, титана и железа (III), а также гидрозоли гибридных частиц нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) – оксид металла/кремния. Установлено, что при введении в золи НКЦ небольших количеств золь оксидов металлов с противоположным знаком заряда (т.е. положительным), происходит снижение значений дзета-потенциала. При достижении его значений $-20 \sim +20$ мВ сформированная гибридная система теряет агрегативную и седиментационную устойчивость. Для гибридных дисперсий на основе НКЦ установлены интервалы стабильности. Системы нестабильны, когда концентрация неорганических наночастиц составляет: TiO_2 – 25–50%, Al_2O_3 – 25–55%, Fe_2O_3 – 20–50%. Установлено, что природа прекурсора оксидов металлов/кремния не оказывает значительного влияния на процесс взаимодействия компонентов. Установлено, что можно получить стабильные дисперсии как с отрицательно-, так и с положительно-заряженными частицами или с гибридными системами с нейтрализованным поверхностным зарядом путем управления концентрацией НКЦ/ Fe_2O_3 . Показано, что гетероагрегация гибридных дисперсий НКЦ– Fe_2O_3 происходит по механизму «нейтрализация заряда – перезарядка». Более подробно с результатами исследований гибридных дисперсий НКЦ– Fe_2O_3 можно ознакомиться в опубликованной статье: Mikhaylov, V.I., Torlopov, M.A., Krivoschapkina, E.F., Martakov, I.S., Krivoschapkin, P.V. Heteroaggregation of cellulose nanocrystals with Fe_2O_3 nanoparticles // Journal of Sol-Gel Science and Technology, April 2017, Pages 1-7, DOI: 10.1007/s10971-017-4374-3.

Изучены гидрозоли НКЦ, наноразмерные гибриды состава НКЦ– Al_2O_3 и оксид Al_2O_3 методами молекулярной гидродинамики и оптики. Получены сведения о гидродинамических и оптических характеристиках изучаемых частиц

НКЦ, оксида алюминия и гибридов в воде. Обнаружено, что все исследуемые системы обладают значительной полидисперсностью по размерам. Характеристика гидрозоля НКЦ выполнена по схеме, описанной в работе N. V. Tsvetkov, E. V. Lebedeva, A. A. Lezov, Torlopov M.A. et.al. Hydrodynamic and optical characteristics of hydrosols of cellulose nanocrystals // Colloid Polym Sci, 2017, doi 10.1007/s00396-016-3975-7. Рассчитаны значения масс частиц Al_2O_3 и НКЦ– Al_2O_3 . Методами молекулярной гидродинамики, оптики и микроскопии получены сведения о размерах ($R = 10$ нм) и форме ($p = 1.02$) частиц Al_2O_3 . Оценено число НЧ оксида алюминия в гибридных системах НКЦ– Al_2O_3 .

Исследованы способы регулирования процессов устойчивости и структурообразования, происходящих в гидрозолях нанокристаллического хитина (НКХ) под влиянием изменяющейся ионной силы. Использован комплексный подход на основе рассеяния света, реологии систем и теоретических расчетов с использованием теории ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека). Определяющий вклад в процесс структурообразования вносят особенности взаимного ориентирования и агрегирования стержнеобразных частиц НКХ. Дисперсии таких стержневидных частиц образуют ориентированные домены при концентрациях электролита 20–150 мМ с преимущественно параллельной ориентацией частиц. Сцепление происходит за счет коагуляции в дальнем потенциальном минимуме через прослойку воды, а с увеличением концентрации электролита системы претерпевают золь-гель переход с формированием седиментационно-устойчивой во времени, подвижной трехмерной структуры. Более подробно с результатами исследований НКХ можно ознакомиться в опубликованной статье: Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Tsvetkov N.V., Krivoschapkin P.V. Regulation of structure, rheological and surface properties of chitin nanocrystal dispersions // Carbohydrate Polymers, 2017, 174, pp. 1164-1171. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.07.036.

Программа «УМНИК»

1. Разработка методологии получения полифункциональных порошковых продуктов на основе макулатурного сырья.

Руководитель: м.н.с. Канева М.В.

Согласно разработанной методологии, в системе $\text{TiCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{14}$ были получены полифункциональные порошковые материалы с поверхностью, модифицированной титансодержащими соединениями, которые при необходимости могли быть удалены водными растворами минеральных кислот. Порошковые продукты обладали насыпной плотностью 0.08–0.27 г/см³; средней длиной и шириной частиц 0.18–0.23 мкм и 29.7–31.2 мкм соответственно. Состав макулатурного сырья и порошковых материалов был представлен основными растительными компонентами: целлюлозой, лигнином, легкогидролизуемыми полисахаридами. Однако их количественное содержание было различным. В отличие от исходного сырья порошковые материалы характеризовались меньшим содержанием целлюлозы и лигнина, но большим содержанием минеральной составляющей, последний факт обусловлен дополнительным внесением титансодержащих соединений в результате обработки. Термическое поведение порошковых материалов определялось видом исходного сырья и условиями термической обработки. Так же была исследована длительность сроков хранения порошковой продукции. Установлено, что в течение 2 лет основные характеристики порошков сохраняются: содержание неорганической составляющей, компонентный состав, размерные характеристики. Полученные результаты раскрыли потенциальные возможности применения порошковых материалов, например, в качестве наполнителей и модификаторов полимерных композиций технического назначения, резин, пластмасс, строительных материалов, а также выгорающих добавок при производстве композиционных пористых материалов.

2. Разработка технологии получения новых наноматериалов на основе оксида тантала для радиосенсибилизации в онкологии.

Руководитель: м.н.с. Кошечкина Е.Д.

Наночастицы оксида тантала (Ta_2O_5) относятся к новому поколению контрастных агентов для лучевой визуализации, в частности, рентгеновской компьютерной томографии, обладающих улучшенными свойствами. Так, они биосовместимы, имеют высокий атомный номер и, соответственно, высокую энергию связи электрона с К-оболочкой, что придает им радиосенсибилизирующие способности и позво-

ляет функционировать в качестве эффективного контрастного агента для визуализации (коэффициент ослабления рентгеновского излучения (μ) 4.3 см²/кг при 100 кВ) и, кроме того, служить в качестве преобразователя для радикального разрушения злокачественных клеток. Дополнительным преимуществом является возможность комбинирования различных редкоземельных элементов в матрице Ta_2O_5 , что приводит к созданию наночастиц с настраиваемыми люминесцентными свойствами, в том числе ап-конверсионными. Использование ап-конверсионных наночастиц несет в себе неоспоримые преимущества для биовизуализации: возбуждающее инфракрасное излучение обеспечивает глубокое, неповреждающее проникновение в биоткань (окно прозрачности биологических тканей ~ 700 и 1200 нм), при этом минимизируется их автолюминесценция. Кроме того, ап-конверсионно люминесцирующие НЧ обеспечивают высокую фотостабильность и узкие полосы излучения.

Известно, что разрабатываемые для биомедицинских целей дисперсные системы должны обладать низкой цитотоксичностью, узким распределением частиц по размерам, высокой степенью кристалличности ядра, а также устойчивостью в водной среде и физиологических условиях.

В связи с этим в задачи первого этапа проекта входят разработка удовлетворяющего вышеперечисленным требованиям метода синтеза наночастиц Ta_2O_5 , в том числе допированных редкоземельными элементами, и дисперсий на их основе; исследование физико-химических свойств синтезированных систем. На втором этапе планируется провести изучение и адаптацию свойств водных дисперсий люминесцентных нанокристаллических частиц оксида тантала.

3. Разработка методов синтеза терпеновых тиоспиртов, обладающих радиопротекторной активностью.

Руководитель: м.н.с., асп. Банина О.А.

Тиоспирты, синтезированные на основе монотерпеноидов – камфоры и пулегона – в конце прошлого столетия нашли применение в асимметрическом синтезе биологически активных веществ в качестве высокоэффективных хиральных индукторов. Вместе с тем соединения такого типа представляют интерес и для

медицины, а именно – противолучевой терапии. Среди широко применяемых в медицинской практике препаратов выделяют ацетилцистеин, цистеамин, димеркапрол, Б-190. Однако их использование ограничивается достаточно высокой степенью токсичности, числом побочных эффектов, оказываемых на биологические объекты, организм человека. В связи с этим продолжает оставаться актуальным поиск новых действующих веществ, препаратов, которые будут нести меньший вред для организма и не проявлять токсичности по отношению к живым объектам.

Настоящий проект направлен на разработку методов синтеза тиоспиртов на основе природных 3-карена и пиненов. Сочетание в структуре гидрокситиолов липофильных и малотоксичных терпеновых фрагментов, тиогруппы позволяет ожидать меньшего числа побочных воздействий на организм в период противолучевой терапии по сравнению с имеющимися аналогами.

В ходе реализации проекта разработаны методы синтеза терпеновых тиоспиртов карановой и пинановой структур. Получена серия из шести тиоспиртов с различным расположением сульфгидрильной и гидроксильной групп. Наряду с серосодержащими производными 3-карена и пиненов получены аминокспирты, также представляющие интерес в качестве радиопротекторов.

4. Получение новых терпеновых сульфокислот и их производных, обладающих противогрибковой и антимикробной активностями.

Руководитель: м.н.с., асп. Гребенкина О.Н.

Известно, что монотерпеноиды являются природными биологически активными соединениями, обладающими антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, имму-

номоделирующим, антигистаминным и противоопухолевым действием. Химическая модификация этих соединений позволяет расширить спектр биологической активности и повысить эффективность биологического действия. Так, например, введение в структуру терпена сульфогруппы позволяет снизить токсичность и повысить растворимость соединения в воде, что является важным при получении лекарственных средств. В настоящем проекте предлагается получение S-, O-содержащих производных монотерпеноидов окислением терпеновых тиолов диоксидом хлора.

Задачи второго этапа работ: исследование биологической активности полученных ранее дисульфидов, тиолсульфонатов, сульфохлоридов и сульфокислот пинановой, карановой, борнановой и ментановой структур; получение патентов на изобретение способа получения серосодержащих терпеноидов.

В процессе выполнения второго этапа работ установлена антимикробная активность тиолсульфонатов пинановой структуры. Тиолсульфонаты, полученные при окислении гидроксипинановых тиолов, показали активность в отношении *Candida albicans* (Кандида альбиканс), *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Cryptococcus neoformans* (криптококкус неоформанс).

Подано две заявки на получение патентов:

1. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Сударинов Д.В., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. Монотерпеновые сульфокислоты. Заявка на патент № 2016112835, приоритет от 04.04.2016 г.

2. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. Сульфопроизводные α -пинена. Заявка на патент № 2017117974, приоритет от 25.05.2017 г.

Премии, стипендии, дипломы, награды, почетные звания

Почетная грамота Министерства развития промышленности и транспорта Республики Коми вручена заведующему лаборатории ультрадисперсных систем, к.х.н. **Ситникову Петру Александровичу**.

Почетная грамота Министерства образования, науки и молодежной политики Республики Коми вручена:

старшему научному сотруднику лаборатории керамического материаловедения, к.х.н. **Истомину Павлу Валентиновичу**;

старшему научному сотруднику лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, д.х.н. **Белых Дмитрию Владимировичу**.

Благодарность Госсовета объявлена ведущему научному сотруднику лаборатории ультрадисперсных систем, к.х.н. **Дудкину Борису Николаевичу**.

Почетная грамота УрО РАН вручена:

Садыкову Р.А.;
Лезиной О.М.;
Истоминой Е.И.;
Лоухиной И.В.;
Макаровой Е.Н.;
Васеневой И.Н.;
Кузнецову С.П.;
Жеронкину В.Е.;
Эйхман Е.И.;
Андреевой Н.В.

Благодарность УрО РАН объявлена:

Секушину Н.А.;
Зайнуллина Г.Г.;
Фроловой Л.Л.;
Логиновой И.В.;
Назаровой Л.Ю.;

Ипатовой Е.У.;
Попову А.В.;
Зайнуллиной Е.Н.;
Друговой М.В.;
Жеребцовой С.А.;
Грибовой О.Н.;
Кожемякиной Т.И.;
Савтенко В.Н.;
Кирпичеву В.Ф.;
Юдину Ю.Н.

Благодарственные письма УрО РАН вручены:

Крымской Ю.В.;
Сударикову Д.В.;
Шахматову Е.Г.;
Федоровой И.В.;
Торлопову М.А.;
Худяевой И.С.;
Белому В.А.

Почетная грамота Коми научного центра вручена:

Кутеповой С.А.;
Балденковой О.Е.;
Патову С.А.;
Смолевой С.Л.;
Надуткину А.В.;
Королевой М.С.;
Михайлову В.И.;
Буравлёву Е.В.;
Гурьевой Я.А.;
Мальшаковой М.В.;
Скриповой Н.Н.;
Казаковой Е.Г.;
Кувшиновой Л.А.;
Мартаковой Ю.В.;
Изместьеву Е.С.;
Пестовой С.В.;
Поповой Е.В.;
Смирновой Е.И.

Диссертации, ученые звания

ШАХМАТОВ ЕВГЕНИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ



26 мая 2017 г. в г. Новосибирске 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 «Строение пектина и углеводной части арабиногалактановых белков борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowsky M.*)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.10 – биоорганическая химия.

Научный руководитель:

к.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Макарова Е.Н.

Официальные оппоненты:

д.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН Абрамова Т.В.

к.х.н., научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН Рогачев А.Д.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН.

Актуальность: к наиболее сложноорганизованным и вариабельным по структуре компонентам клеточной стенки относятся пектиновые полисахариды и арабиногалактановые белки (AGP) – растительные полимеры, широко представленные в различных растительных источ-

никах. Пектины входят в большую группу гликаногалактуронанов, основным компонентом которых являются главным образом остатки 1,4- α -D-GalpA. Установлено, что моносахаридный состав и структурные элементы пектинов могут различаться не только у различных видов растений, но и отдельных тканей одного растения.

AGP – обширный класс высокогликозилированных белков, имеющих сложную структуру. Основную массу AGP (до 98%) составляет углеводная часть молекулы, состоящая из арабиногалактана типа II, и 2–10% полипептидный кор, содержащий главным образом такие аминокислоты, как Нур, Ala, Ser, Thr. Из всех полимеров клеточной стенки именно пектиновые полисахариды и AGP наиболее часто упоминаются как взаимосвязанные полимеры клеточной стенки. Отдельные элементы структуры пектиновых полисахаридов и AGP довольно хорошо охарактеризованы в литературе, однако до сих пор ведутся дискуссии о взаимодействии данных структурных элементов между собой и с другими компонентами клеточной стенки.

Многочисленные исследования, проведенные различными исследователями, использующими разнообразные виды растений, подтверждают существование комплексов пектин-AGP в клеточных стенках растительных тканей. Однако в целом информация о взаимодействии AGP с другими полимерами клеточной стенки, в частности, с пектинами, ограничена, в первую очередь в связи со сложностью и разнообразием строения этих полимеров. Идентификация связей между данными структурными элементами приведет к более глубокому всестороннему выяснению структуры растительной клеточной стенки.

Комплексное изучение перспективных хозяйственно-ценных видов растений – часть оценки природных ресурсов потенциального богатства растительного покрова России. Поэтому исследования местных растительных ресурсов для более полного их использования являются научной и практической задачей. Расширение ассортимента растений, являющихся сырьевой базой для получения полисахаридов, актуально в настоящее время.

Борщевик Сосновского (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) семейства Сельдереиные (Зонтичные) *Apiacea* Burnett (*Umbelliferae*) – гигантский травянистый многолетник высотой более 2 метров с мощным железисто опушенным полым стеблем и крупными перисто-рассеченными листьями. Дикорастущий вид борщевика Сосновского представляет несомненный интерес для исследования структуры полисахаридных комплексов, которые он содержит, поскольку обладает огромной биомассой, быстро размножается и отличается богатым биохимическим составом. Огромные территории, занятые борщевиком, подталкивают к поиску новых возможностей применения его биомассы. К настоящему времени исследования структуры пектиновых полисахаридов из борщевика проведены только для борщевика Меллендорфа, но и они ограничиваются только изучением моносахаридного состава. Между тем, целенаправленное изучение структурных особенностей компонентов *H. sosnowskyi* и их химических характеристик могут помочь разработать научные основы его переработки, что имеет решающее значение для определения перспектив его применения.

Цель работы: установление химической структуры пектиновых полисахаридов и углеводной части арабиногалактановых белков *Heracleum sosnowskyi*.

Задачи исследования:

1. Выделить и охарактеризовать AGP, пектиновые полисахариды и связующие гликаны из надземной части *Heracleum sosnowskyi*.
2. Установить характер изменения выхода и моносахаридного состава AGP, пектинов и связующих гликанов в зависимости от природы экстрагента и этапа экстракции при выделении их из надземной части *Heracleum sosnowskyi*.
3. Изучить строение углеводных цепей AGP и пектиновых полисахаридов *Heracleum sosnowskyi* методами структурной химии углеводов.

Научная новизна:

1. Впервые выделены и охарактеризованы AGP, пектиновые полисахариды и связующие гликаны из надземной части *Heracleum sosnowskyi*.
2. Впервые изучен характер изменения выхода и моносахаридного состава AGP, пектинов и связующих гликанов в зависимости от природы

экстрагента и этапа экстракции при выделении их из надземной части *Heracleum sosnowskyi*.

3. Впервые установлены структурные элементы пектина *Heracleum sosnowskyi* и обнаружено, что кор макромолекулы представлен участками частично метилэтерифицированного и частично ацетилированного 1,4- α -D-галактуронана, а также участками частично 2-O- и/или 3-O-ацетилированного RG-I, боковые цепи которого образованы фрагментами AG-I и разветвленного 1,5- α -L-арабинана (минорный фрагмент).

4. Впервые установлены структурные элементы углеводной части макромолекулы AGP *Heracleum sosnowskyi* и показано, что она состоит из AG-II, главная цепь которого представлена остатками 1,3- β -D-Galp и 1,3,6- β -D-Galp, а боковые цепи образованы остатками 1,6- и 1,3,6- β -D-Galp, 1,5- и 1,3,5- α -L-Araf, 4-O-Me- β -D-GlcpA и 1,4- β -D-GlcpA.

Теоретическая и практическая значимость: установлено, что надземная часть борщевика является потенциальным источником отечественного пектина (содержание до 17% от массы сухого сырья), который может быть использован в составе функциональных продуктов. Установленные изменения выхода и состава полисахаридных фракций в процессе экстракции позволяют целенаправленно получать полисахариды с желаемым составом для последующего изучения, либо практического применения. Изученные структурные особенности компонентов *H. sosnowskyi* будут способствовать разработке научных основ его переработки и определению областей применения продуктов на его основе. Данные о химическом строении полисахаридов борщевика позволяют расширить знания о структурном разнообразии полисахаридов растительного происхождения, а также могут быть использованы для выявления особенностей строения полисахаридов других травянистых растений. Результаты изучения структуры полисахаридов *H. sosnowskyi* расширяют потенциальные возможности для направленного исследования зависимости физиологической активности от структурных особенностей макромолекулы. Полученные результаты по биологической активности подтверждают перспективность использования борщевика как источника веществ, которые оказывают влияние на биологические процессы, например, обладают ростстимулирующим действием.

КРАСНОВ АЛЕКСЕЙ ГАЛИНУРОВИЧ

03 октября 2017 г. в г. Екатеринбург на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» состоялась защита диссертации «Синтез и исследование свойств Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный руководитель:

д.х.н., доцент, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Пийр И.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела УрО РАН Красненко Т.И.

д.х.н., заведующий лабораторией твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Ананьев М.В.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет.

Актуальность: соединения на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ представляют интерес как потенциально полезные функциональные материалы. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости и малым диэлектрическим потерям

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является перспективным материалом при создании накопительных конденсаторов для динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) и в качестве изолирующего слоя для МОП (металл-оксид-полупроводник)-транзисторов. Титанат висмута со структурой типа пирохлора также применяется как буферный слой для улучшения электрических свойств сегнетоэлектрических материалов. Соединения на основе пирохлора титаната висмута благодаря возможности создания высокой дефектности в подрешетках висмута и подвижного кислорода могут быть перспективны как смешанные электронно-ионные проводники в области средних температур. В наноразмерном состоянии $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ обладает высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра. Термическая нестабильность $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температурах выше 612°C , обусловленная неблагоприятным размерным фактором (соотношение радиусов катионов висмута и титана), ограничивает возможность получения его в виде плотной керамики для практического использования. Стабильность пирохлора титаната висмута может быть достигнута путем замещения части атомов висмута на атомы других элементов с меньшим ионным радиусом. В последние годы для стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ установлена структура, изучено диэлектрическое поведение при $T < 320^\circ\text{C}$, на примере допированных *d*- и *f*-элементами титанатов висмута со структурой типа пирохлора показано, что природа и количество допанта оказывают влияние на свойства получаемых соединений. К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о скандий- и индийсодержащих титанатах висмута со структурой типа пирохлора. Отсутствуют также данные о квантово-химических расчетах параметров этих соединений.

В настоящей работе объектами получения и исследования являются допированные титанаты висмута состава $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.5}$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$). Для синтезированных однофазных соединений со структурой типа пирохлора проведено изучение распределения атомов по кристаллографическим позициям, исследование оптических и электрофизических свойств. Выполнен теоретический расчет из первых принципов структурных, электронных и оптических свойств, результаты которого сопоставляются с экспериментальными данными.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждена поддержкой исследований грантами РФФИ (проекты 13-03-00132 А; 14-03-31175 мол_а; № 15-03-09173 А, 16-33-00153 мол_а), программой Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере У.М.Н.И.К. (договор № 6275 ГУ2/2015 от 30.06.2015). Исследования включены в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по темам «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (регистрационный номер 01201260994) и «Разработка физико-химических основ и высокоэффективных методов получения новых конструкционных, полифункциональных керамических, полимерных и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного – минерального и растительного сырья» (регистрационный номер 115022410061).

Цель работы: установление закономерностей влияния допирования скандием, индием на фазовую устойчивость, строение, электрофизические и оптические свойства титаната висмута со структурой типа пирохлора.

Задачи исследования:

1. Определение условий образования однофазных допированных титанатов висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{MxTi}_2\text{O}_{7.8}$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) со структурой типа пирохлора, синтез соединений.
2. Установление фазовой стабильности полученных соединений на воздухе и в восстановительных условиях (водород).
3. Исследование распределения атомов допанта (Sc, In) по катионным позициям структуры пирохлора.
4. Первопринципный квантово-химический расчет структурных, электронных и оптических свойств стехиометрического пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и двух моделей пирохлоров с распределением допантов в позиции висмута и титана: $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).
5. Исследование оптического поглощения титанатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными теоретических расчетов.

6. Изучение зависимости электропроводности и диэлектрических параметров титанатов висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{MxTi}_2\text{O}_{7.8}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) от концентрации допанта, температуры, влажности атмосферы, определение доли ионной компоненты в общей проводимости.

Научная новизна:

1. Впервые получены скандий- и индийдопированные титанаты висмута со структурным типом пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{MxTi}_2\text{O}_{7.8}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) и $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ стабильные на воздухе в широком диапазоне температур, перспективные для использования в качестве компонентов электрохимических устройств и в фотокатализе.
2. Путем сопоставления экспериментальных данных и результатов *ab initio* расчетов установлено, что замещение атомов висмута в структуре пирохлора на атомы Sc или In энергетически благоприятно, тогда как замещение четверти позиций титана не выгодно. Предложен оптимальный вариант распределения атомов допанта по катионным позициям в структуре пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{MxTi}_2\text{O}_{7.8}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).
3. Получены данные о структурных, электронных, оптических свойствах пирохлоров с замещением атомами скандия, индия позиций висмута или титана.
4. В скандий- и индийдопированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора при температурах ниже 400°C преобладает электронная проводимость, выше 400°C проявляется кислородно-ионный тип проводимости. В интервале $p(\text{O}_2)=0.21-1$ атм среднее значение суммы ионных чисел переноса составляет 0.5 при $500-550^\circ\text{C}$. Выявлен высокотемпературный высокочастотный релаксационный процесс, однотипный для соединений с разной природой допанта, соотнесенный с прыжковым характером кислородной проводимости.

Теоретическая и практическая значимость: теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния процесса допирования скандием и индием на электрофизические и оптические свойства допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора. Полученные результаты по синтезу твердых растворов, их стабильности, изучению электрофизических и оптических свойств носят справочный характер и расширяют теоретиче-

ские представления физической химии твердооксидных соединений о взаимосвязи между химическим составом, строением, катионным распределением и свойствами веществ. Результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

Практическая значимость полученных результатов обуславливается потенциальными областями применения Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора. Малые величины диэлектрических потерь и

достаточно высокая диэлектрическая постоянная позволяют рекомендовать данные соединения как высокочастотные фильтры и диэлектрические слои. Поглощение в видимом диапазоне электромагнитного спектра допированными титанатами висмута обуславливает возможность их применения как фотокаталитически активных материалов. Благодаря смешанной электронно-ионной проводимости данные материалы могут быть перспективны как компоненты электронных и электрохимических устройств (мембран, газовых сенсоров).

МАРТАКОВ ИЛЬЯ СЕРГЕЕВИЧ



05 октября 2017 г. в г. Санкт-Петербурге на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Рос-

сийской академии наук состоялась защита диссертации «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и ее производных» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00. 04 – физическая химия.

Научный руководитель:

к.х.н., доцент, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Кривошапкин П.В.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор, декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета Авдин В.В.

к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Инсти-

тута химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Синельщикова О.Ю.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Актуальность: керамические волокнистые материалы широко применяются в различных областях промышленности благодаря своей высокой химической и термической стабильности. Особенный практический интерес вызывают волокна оксидов алюминия и титана. Такие волокна используются в качестве теплоизоляторов, огнеупоров, структурных элементов керамических фильтров и мембран, сорбентов, катализаторов и их носителей.

Традиционные способы получения волокнистых керамических материалов разделяются на три основные категории: вытягивание волокна из расплава, получение волокон золь-гель методом и темплатный метод. Последний наиболее привлекателен, так как не требует больших энергетических затрат, дорогостоящего и сложного технологического оборудования для его реализации. Кроме того, метод обладает достаточной вариативностью – возможно использование широкого круга темплатов и неорганических предшественников различной природы, изменение условий синтеза и т.д. Как правило, метод осуществляется пропиткой промышленно производимых полимерных волокон растворами неорганических солей и дальнейшей термической обработкой с целью формирования оксидной фазы и удаления темплата, в результате образуются керамические волокна, воспроизводящие морфологию

полимерных материалов. На этапе пропитки целесообразно использование золь-гель систем, преимуществами которых являются высокие значения удельной поверхности, малые размеры частиц, сродство между частицами и темплатом. Применение темплатов для формирования волокон позволяет успешно контролировать и регулировать образование упорядоченной пористой структуры с развитой удельной поверхностью, заданными фазовым составом и морфологией. Как один из самых распространенных, возобновляемых и дешевых полимеров для получения волокон была использована древесная целлюлоза и ее производные. Технологичность и вариативность темплатного метода также определяет актуальность работы.

Один из способов регулирования морфологии и свойств получаемого оксида – модификация темплата, позволяющая изменять характеристики его поверхности и надмолекулярную организацию. Целлюлоза имеет большое количество гидроксильных групп, способных вступать в различные химические реакции, например, образования сложных и простых эфиров, обладающих отличными от исходного полимера свойствами. Ранее модифицированные целлюлозы не применялись для получения оксидных керамических волокон. Прививка конкретных функциональных групп позволяет изменять качественный состав поверхности темплата, что дает возможность регулировать морфологию и свойства керамических материалов.

Актуальным является вопрос изучения взаимодействий между наноразмерными частицами оксидов металлов и темплата, исследование стабильности гибридных (совместных) систем и влияние на нее заряда поверхности и размеров частиц. Гибридные системы могут как наследовать свойства полимерной и неорганической составляющих, так и проявлять новые свойства. Наравне с экспериментальным изучением взаимодействия наночастиц, применяется также теоретический расчет энергии парного взаимодействия между частицами по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). В обобщенной теории ДЛФО учитываются размерные эффекты для наночастиц, что позволяет успешно применять данный подход в расчетах и проводить корреляцию с экспериментальными данными.

Цель работы: изучение процессов взаимодействия алюмо- и титанооксидных наноразмерных частиц и биополимерных темплатов с модифицированной структурой и функциональным составом для установления закономерностей формирования керамических волокон, и изучение их физико-химических свойств.

Задачи исследования:

1. Получение целлюлозных темплатов с реорганизованной надмолекулярной структурой, в том числе волокон с различной степенью кристалличности и наноразмерных кристаллов.
2. Функционализация целлюлозных темплатов методами полимераналогичных реакций с участием О-алкилирующих агентов, содержащих нитрильные, амидные и карбоксильные группы.
3. Теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и производных целлюлозы в гибридных дисперсиях в широком диапазоне соотношений компонентов.
4. Разработка подходов к закреплению наноразмерных частиц оксидов металлов на целлюлозных темплатах.
5. Получение мезопористых керамических волокон на основе оксидов алюминия и титана путем термического удаления полимерного темплата.
6. Изучение структурных, морфологических и функциональных свойств алюмо- и титанооксидных материалов комплексом физико-химических методов анализа.
7. Выявление вклада функционализации и надмолекулярной реорганизации структуры темплата на морфологию и свойства керамических волокон, а также материалов на их основе.

Научная новизна:

1. Впервые применена направленная функционализация целлюлозных темплатов, и изучено влияние химической модификации и надмолекулярной структуры полимера на морфологию и текстурные характеристики мезопористых волокон оксида алюминия и диоксида титана.
2. Впервые изучено взаимодействие между наноразмерными частицами целлюлозы и оксидов металлов в коллоидных растворах. С

использованием обобщенной теории ДЛФО дано теоретическое описание процессов формирования гибридных частиц. Исследованы интервалы агрегативной устойчивости совместных нанодисперсий: нанокристаллическая целлюлоза – Al_2O_3 и нанокристаллическая целлюлоза – TiO_2 .

3. Установлено, что первичной стадией формирования гибридных систем на основе биополимера и наночастиц оксидов металлов является электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию водородных связей, обеспечивающих прочное закрепление частиц оксидов металлов на целлюлозе.

4. Предложен новый процесс формирования макропористой керамики с узким распределением пор по размерам на основе биотемплатов, задающих структуру и морфологию алюмооксидных волокон.

5. Выявлено, что в процессе термической обработки в системе целлюлоза– TiO_2 происходит снижение температуры фазового перехода аморфный диоксид титана – анатаз, за счет размерного эффекта и локального перегрева наночастиц диоксида титана, возникающего в результате экзотермического разложения целлюлозы.

Теоретическая и практическая значимость: применение нанокристаллической целлюлозы перспективно для уменьшения агрегации термодинамически нестабильных неорганических наночастиц, создания нетоксичных и экологичных носителей различных веществ, например, системы доставки лекарств, носители катализаторов, ферментов. Способность нанокристаллической целлюлозы к образованию стабильных коллоидных дисперсий позволяет использовать ее для получения различных продуктов – чернил для 1D-, 2D- и 3D-печати, дисперсий, пленок или 3D-композигов. Выявление особенностей взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с неорганическими наночастицами составляет фундаментальную основу данных областей применения материалов.

Керамические волокна перспективны для применения в качестве катализаторов и их носителей, структурных элементов керамических фильтров и мембран, теплоизоляционных и огнеупорных материалов, армирующих напол-

нителей в пластиках и керамике. Практическая значимость полученных соискателем результатов исследования подтверждается тем, что полученные материалы на основе диоксида титана, термически обработанные при 300–700 °С, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических соединений; образцы, обожженные при 600 °С, обладают активностью, сопоставимой с коммерчески доступными образцами. Оксид алюминия в виде волокон перспективен для создания микрофильтрационных мембран, применяемых для очистки загрязнений и разделения смесей.

ГРЕБЕНКИНА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА



15 декабря 2017 г. в г. Нижнем Новгороде на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоялась защита диссертации

«Окисление монотерпеновых тиолов диоксидом хлора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель:

д.х.н., ВРИО директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Рубцова С.А.

Официальные оппоненты:

д.х.н., зав. лабораторией кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук Семёнов В.В.

д.т.н., управляющий директор АО «Управляющая компания "Биохимического холдинга "Оргхим"» Радбиль А.Б.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Актуальность: интерес к химии окислительных трансформаций серосодержащих монотерпеноидов обусловлен широким спектром биологической активности продуктов окисления. Известно, что монотерпеноиды являются природными биологически активными соединениями, обладающими антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, иммуномоделирующим, антигистаминным и противоопухолевым действием. Химическая модификация этих соединений позволяет расширить спектр биологической активности и повысить эффективность биологического действия. Так, например, введение в структуру терпена сульфогруппы позволяет снизить токсичность и повысить растворимость соединения в воде, что является важным при получении лекарственных средств.

Одним из наиболее удобных способов синтеза S-, O-содержащих производных монотерпеноидов является окисление терпеновых тиолов. Среди большого числа окислителей особый интерес представляет используемый для отбеливания целлюлозы и очистки питьевой и сточных вод диоксид хлора (ClO_2). Ранее сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН были изучены реакции окисления алкан-, арил- и гетерилтиолов диоксидом хлора, в которых этот реагент зарекомендовал себя как эффективный окислитель. Информация по реакциям ClO_2 с монотерпеновыми тиолами до сих пор в литературе отсутствовала.

Цель работы: выявление направлений реакций окисления моно- и полифункциональных

монотерпеновых тиолов диоксидом хлора, установление закономерностей этих реакций в зависимости от условий.

Задачи исследования: выделение и установление структур продуктов взаимодействия терпеновых тиолов с диоксидом хлора.

Научная новизна: впервые проведено окисление терпеновых тиолов бормановой, карановой и пинановой структур ClO_2 , а также неоментан- и изоборнантиолов при обратном порядке реагентов, получены и охарактеризованы соответствующие терпеновые дисульфиды, тиолсульфонаты, сульфохлориды, сульфокислоты, их эфиры и соли. Установлена зависимость направления реакций окисления от структуры субстрата, природы растворителя, продолжительности реакции и мольного соотношения субстрат – окислитель. Показана антимикробная активность тиолсульфонатов пинановой структуры.

Теоретическая и практическая значимость: подобраны оптимальные условия получения S-, O-, N-содержащих производных монотерпеноидов. Разработан способ получения терпеновых сульфокислот. Синтезированы новые S-, O-содержащие монотерпеноиды, которые являются перспективными биологически активными соединениями с антимикробной активностью.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2017 год

♦ **Пийр Ирина Вадимовна** – д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

С 18 по 23 июня 2017 г. приняла участие в работе XXI Международной конференции по ионике твердого тела с представлением устного доклада (г. Падуа, Италия). Источник финансирования: грант РФФИ №15-03-09173.

♦ **Королева Мария Сергеевна** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

С 18 по 23 июня 2017 г. приняла участие в работе XXI Международной конференции по ионике твердого тела с представлением стендового доклада (г. Падуа, Италия). Источник финансирования: грант РФФИ №15-03-09173.

♦ **Краснов Алексей Галинурович** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

С 18 по 23 июня 2017 г. принял участие в работе XXI Международной конференции по ионике твердого тела, с представлением устного доклада (г. Падуа, Италия). Источники финансирования: гранты РФФИ №15-03-09173 и №16-33-00153 мол_а.

♦ **Кривошапкина Елена Федоровна** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

С 6 по 9 сентября 2017 г. приняла участие в работе XX Румынской Международной конференции по химии и химическому инжинирингу с представлением стендового доклада (г. Пояна Брашов, Румыния). Источник финансирования: грант РФФИ №16-38-00193.

♦ **Бугаева Анна Юлиановна** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем.

С 25 по 29 сентября 2017 г. приняла участие в работе V Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» («NFMHT-2017») с представлением устного доклада (г. Тиват, Черногория). Источник финансирования: проект УрО РАН №15-9-3-60.

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 Узбеки-

стан и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 8.06.2010 г. по проведению совместных исследований по химии и технологии растительных веществ.

♦ Соглашение о сотрудничестве на развитие совместных фундаментальных и прикладных исследований в области создания композиционных мембранно-каталитических материалов между Государственным научным учреждением «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 12.01.2015 г.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве о развитии совместных исследований по выделению и трансформации природных соединений, проведению биохимических исследований природных и полусинтетических соединений между лабораторией биохимии липидов Института биохимии и биофизики Польской Академии наук и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 18.02.2014 г.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве с компанией «Guangzhou xiaozhong Environment – Protected Technology CO., Ltd» (Гуанчжоу, Китайская народная республика) в области разработки и создания сорбционных материалов для охраны окружающей среды.

♦ Договор о сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Агентством по международному трансферу технологий, образования и науки и Частным институтом прикладной биотехнологии daRostim (Германия) от 20.05.2016 г.

♦ Протокол о сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Lonkey торговой промышленной компанией г. Гуанчжоу по совместному созданию «Российско-Шуньдэнской базы инновации и предпринимательства высококвалифицированных специалистов».

♦ Протокол о намерениях сотрудничества по обмену научно-технической информацией с Китайским Научно-исследовательским Центром по развитию науки и техники, г. Маньчжурия.

Публикации

В 2017 г. сотрудниками Института было издано 82 публикации (без тезисов), из них: 25 статей в зарубежных журналах, 43 статьи в российских журналах, девять статей в сборниках, один атлас, четыре главы в коллективных монографиях.

Зарубежные издания:

1. Carbohydrate Polymers
2. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений
3. Chemical Papers
4. Chemical Engineering Science
5. Chemistry & Biodiversity
6. Cellulose
7. Colloid and Polymer Science
8. Composites Communications
9. Journal of Advanced Ceramics
10. Journal of Biotechnology
11. Journal of Sol-Gel Science and Technology
12. Journal of chemical thermodynamics
13. International Journal of Molecular Sciences
14. Food Hydrocolloids
15. Fibre chemistry
16. Materials Chemistry and Physics
17. Pure and Applied Chemistry
4. Доклады академии наук
5. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry
6. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry
7. Журнал физической химии / Russian Journal of Physical Chemistry
8. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin
9. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология
10. Известия Коми НЦ УрО РАН.
11. Неорганические материалы / Inorganic Materials
12. Коллоидный журнал / Colloid Journal
13. Макрогетероциклы / Macroheterocycles
14. Mendeleev Communication
15. Неорганические материалы.
16. Оптика атмосферы и океана
17. Письма о материалах
18. Радиохимия/ Radiochemistry
19. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

Российские издания:

1. Биоорганическая химия/ Russian Journal of Bioorganic Chemistry
2. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины / Bulletin of Experimental Biology and Medicine
3. Высокомолекулярные соединения. Серия А.
20. Теоретическая и прикладная экология.
21. Химия растительного сырья.
22. Электрохимия / Electrochemistry.
23. Успехи современного естествознания

СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**1. Правовая защита научных разработок**

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

1. «Способ синтеза α -хлорацетофенона (варианты)», авторы: Логинова И.В., Кучин А.В., Чукичева И.Ю. Заявка № 2017113287, приоритет от 17.04.2017.
2. «Железооксидные и железные микроразмерные трубки и способ их получения», авторы: Михайлов В.И., Кривошапкин П.В., Торлопов М.А., Кривошапкина Е.Ф. Заявка № 2017115161, приоритет от 27.04.2017.
3. «Сульфопроизводные α -пинена», авторы: Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2017117974, приоритет от 23.05.2017.
4. «Способ получения хиральных монотерпеновых сульфинамидов», авторы: Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2017118125, приоритет от 24.05.2017.
5. «Хиральные монотерпеновые сульфинамиды», авторы: Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2017119138, приоритет от 31.05.2017.
6. «Способ получения концентрированного гидрозоля диоксида циркония», авторы: Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Михайлов В.И. Заявка № 2017120632, приоритет от 13.06.2017.
7. «Способ получения нефтяных сульфоксидов», авторы: Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2017128282, приоритет от 07.08.2017.
8. «Порошковый неоргано-лигноцеллюлозный гибрид и лигноцеллюлозный материал на его основе», авторы: Удоратина Е.В., Канева М.В., Кувшинова Л.А. Заявка № 2017146488 приоритет от 27.12.17.
1. № 2616618 « ω -(Гидроксиарил)алкилсульфиды на основе 2-изоборнил-6-метил-4-пропилфенола», авторы: Сукрушева О.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Заявка № 2016117793, приоритет от 05.05.2016, опубликован 18.04.2017.
2. № 2619934 «Гидрофильный конъюгат производного крахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и способ его получения», авторы: Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Заявка № 2015146619, приоритет от 28.10.2015, опубликован 22.05.2017.
3. № 2620429 «Способ получения водной дисперсии нанокристаллической целлюлозы», авторы: Торлопов М.А., Удоратина Е.В. Заявка № 2016117875, приоритет от 05.05.2016, опубликован 25.05.2017.
4. № 2610421 «Способ получения стандартного образца сульфатного скипидара», авторы: Логинова И.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2015119089, приоритет от 20.05.2015, опубликован 10.02.2017.
5. № 2608944 «Сесквитерпеновый тиацетат (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100603, приоритет от 11.01.2016, опубликован 26.01.2017.
6. № 2620437 «Микропористый керамический материал с углеродным нановолокнистым покрытием и способ его получения», авторы: Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Мишаков И.В., Ведягин А.А. Заявка № 2016112800, приоритет от 04.04.2016, опубликован 25.05.2017.
7. № 2622067 «Способ получения керамического композита с мультиканальной структурой», авторы: Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э. Заявка № 2016119645, приоритет от 20.05.2016, опубликован 10.06.2017.
8. № 2625039 «Инъекционная лекарственная форма гидрофильного конъюгата гидроксиэтилкрахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, способ ее получения и применения для лечения сердечно-сосудистых заболе-

1.2. Получено 12 патентов РФ на изобретения:

ваний», авторы: Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Торлопов М.А., Хуршайнен Т.В. и др. Заявка № 2016128098, приоритет от 12.07.2016, опубликован 11.07.2017.

9. № 2625655 «Способ получения тиацетатов (варианты)», авторы: Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Заявка № 2016100502, приоритет от 11.01.2016, опубликован 18.07.2017.

10. № 2631871 «Новые 3,4 –гидроксиамины пинановой структуры», авторы: Фролова Л.Л., Судариков Д.В., Банина О.А., Бузуглая Л.В., Патов С.А., Кучин А.В. Заявка: 2016128097, приоритет от 12.07.2016, опубликован 28.09.2017.

11. № 2633905 «Эпоксидная композиция», авторы: Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И. Заявка: 2016122167, приоритет от 03.06.2016, опубликован 19.10.2017.

12. № 2630980 «Способ восстановления резервов и функционального состояния организма с применением фитоскипидарных ванн», авторы: Гарнов И.О., Бойко Е.Р., Кучин А.В., Варламова Н.Г., Логинова Т.П. Заявка № 2016128099, приоритет от 12.07.2016, опубликован 15.09.2017.

На конец 2017 г. поддерживаются в силе 50 патентов РФ и три свидетельства на товарный знак.

РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ в 2017 году

- V съезд ЦПТИ в Российской Федерации в рамках II Международного форума «Интеллектуальная собственность и экономика регионов России» (8–9 февраля 2017 г., г. Казань). ЦПТИ при Институте химии Коми НЦ УрО РАН в лице руководителя Печерской Л.Б. награжден Почетной грамотой Федерального института промышленной собственности (ФИПС) **за высокие успехи, достигнутые в области изобретательской и патентно-лицензионной работы, продвижении инновационных проектов на МИП и в регионе.**
- XI Петербургский Партнериат малого и среднего бизнеса «Санкт-Петербург – регионы России и зарубежья» совместно с Петербургской технической ярмаркой и V Межрегиональной биржей интеллектуальной собственности (14–16 марта 2017 г., КВЦ «Экспофорум»). От института было представлено два проекта: «Технология получения стеклопластиковых композитов» (Ситников П.А.) и «Биополимерные сорбенты нефтепродуктов» (Удортатина Е.В.).
- I инновационный форум в г. Ухта (15–16 марта 2017 г.).
- XX Московский Международный салон изобретений и инновационных технологий «Архимед 2017» (16–19 мая 2017 г.). Васенева И.Н. приняла участие с проектом «Новая фармацевтическая субстанция».
- XII Петербургский Партнериат малого и среднего бизнеса «Санкт-Петербург – регионы России и зарубежья» совместно с Петербургской технической ярмаркой и VI Межрегиональной биржей интеллектуальной собственности (20–22 сентября 2017 г., КВЦ «Экспофорум»). От института были представлены проекты: «Создание комплекса природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармацевтики», «Лекарственное средство на основе гидрофильного конъюгата ДИБОРНОЛ-ГЭКTM», «Лигноцеллюлозные сорбенты».

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. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург.
3. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург.
4. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН), г. Москва.
5. Гематологический центр РАМН, г. Москва.
6. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва.
7. Институт горного дела СО РАН, г. Новосибирск.
8. Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.
9. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.
10. Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.
11. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург.
12. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.
13. Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.
14. Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново.
15. НИИФиРМ им. Е.Д. Гольдберга, г. Томск.
16. Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН (ИФ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар.
17. Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (ИБ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар.
18. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН (ИГ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар.
19. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва.

Сотрудничество с отраслевой наукой:

1. ФГУП «ВНИИ ХСЗР», г. Москва.
2. Казанский государственный медицинский университет.
3. ВХИП ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез».
4. Уральский государственный аграрный университет (ФГБОУ ВПО УрГАУ), г. Екатеринбург.
5. Вильгортская научно-экспериментальная биологическая станция, РК, с. Вильгорт.
6. ООО «Вильгортская сапоговаляльная фабрика», РК, с. Вильгорт.
7. Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Республики Коми, г. Сыктывкар.
8. ООО «Фармапрен», г. Москва.
9. ООО «Творческие вещи», г. Санкт-Петербург.
10. ООО «Спецхимагро», г. Кирово-Чепецк.
11. ООО «Вэрва», г. Сыктывкар.
12. ООО «ИзвестКом», г. Сыктывкар.

Сотрудничество с учебными организациями:

1. Научно-методическая работа с Сыктывкарским государственным университетом им. П. Сорокина.
2. Научно-методическая работа с Сыктывкарским лесным институтом (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова».
3. Совместные работы с Вятским государственным гуманитарным университетом.
4. Совместные работы с Вятской государственной сельскохозяйственной академией.
5. Совместные работы с Южно-Уральским государственным университетом.
6. Совместные работы с Кировской государственной медицинской академией.

Сотрудничество

с зарубежными научными организациями:

1. Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан.
2. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси.
3. Институт биохимии и биофизики Польской академии наук.
4. Китайский Научно-исследовательский Центр по развитию науки и техники, г. Маньчжурия (протокол о намерениях сотрудничества).
5. «Lonkey» торгово-промышленная компания, г. Гуанчжоу.

В 2017 г. 16 сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете (СГУ), Сыктывкарском лесном институте (СЛИ), Ухтинском государственном техническом университете (УГТУ):

1. Белых Д.В. руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ, ведет курсы «Супрамолекулярная химия», «Спектральные методы исследования природных соединений», «Химия порфиринов», «Бионеорганическая и биометаллоорганическая химия». Руководитель магистерской программы «Химия биологических систем» Сыктывкарского государственного университета (СГУ).

2. Чукичева И.Ю. ведет курсы «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты», «Химия терпенов». Является руководителем выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

3. Буравлёв Е.В. руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

4. Демин В.А. работает на кафедре «ЦБП, ЛХ и ПЭ» Сыктывкарского лесного института (СЛИ). Ведет курсы лекций и практикумов по дисциплинам: «Химия древесины», «Оборудование ЦБП», «Технология целлюлозы», «Технология полимеров».

5. Щербакова Т.П. – доцент кафедры «ЦБП, ЛХ и ПЭ». Ведет курс лекций и практикумов по дисциплинам: «Общая химическая технология», «Технология переработки целлюлозы, бумаги и

картона», «Физико-химические основы древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит и фанеры», «Химические реакторы».

6. Казакова Е.Г. – старший преподаватель кафедры теплотехники и гидравлики СЛИ, ведет курсы лекций, проводит лабораторные работы.

7. Истомина Е.И. руководит выполнением квалификационных работ студентов СГУ.

8. Михайлов В.И. читает курс лекций, проводит лабораторные занятия по аналитической химии в СЛИ.

9. Лоухина И.В. читает курс лекций, проводит лабораторные и практические занятия по курсу «Общая и неорганическая химия» в СЛИ.

10. Пийр И.В. – руководитель выпускных квалификационных работ студентов СГУ, доцент кафедры химии в Ухтинском государственном техническом университете.

11. Судариков Д.В. – руководитель выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

12. Ситников П.А. – доцент кафедры химии Ухтинского государственного технического университета, руководит выполнением выпускных квалификационных работ.

13. Секушин Н.А. – профессор Сыктывкарского лесного института, читает лекции по теории автоматического управления на кафедре «Автоматизации технологических процессов и производств», проводит лабораторные и практические занятия, руководитель квалификационных работ. Член ГАК по защите дипломных работ на кафедре «Радиотехники и электроники» Сыктывкарского государственного университета.

14. Логинова И.В. читает курс лекций по дисциплинам: «Технология и оборудование лесотехнических производств», «Химия», «Неорганическая и аналитическая химия» в СЛИ, является руководителем квалификационных работ студентов.

15. Рубцова С.А. – председатель ГАК Сыктывкарского лесного института.

Сотрудники Института химии приняли участие в 23 конференциях различного уровня

Конференции	Место проведения
Международные зарубежные	
XXI st International Conference of Solid State Ionics SSI-21 (XXI-я Международная научная конференция по ионике твердого тела)	г. Падуя, Итальянская республика
V Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии»	г. Тиват, Черногория
12-th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds	Tashkent, Uzbekistan
XX Румынская Международная конференция по химии и химическому инжинирингу "RICCCE 2017"	г. Пояна Брашов, Румыния
Международные в РФ	
VII Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров»	г. Архангельск
Международная очно-заочная научно-методическая конференция	г. Сыктывкар
VII-ая Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»	г. Москва
XI Международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов	г. Иваново
V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»	г. Туапсе
I Международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов)	г. Екатеринбург
Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН	г. Иркутск
International conference «Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine»	г. Санкт-Петербург
Всероссийские	
VII Всероссийская конференция «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»	г. Барнаул
X Всероссийская научная конференция и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ»	г. Казань
Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии с международным участием	г. Иркутск
3 rd Russian Conference on Medicinal Chemistry	г. Казань
III Междисциплинарный симпозиум по медицинской, органической и биологической химии и фармацевтике (МОБИ-ХимФарма 2017)	г. Севастополь
Всероссийские молодежные	
VII Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»	г. Сыктывкар
XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)	г. Нижний Новгород
VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии	г. Москва
III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»	г. Уфа
Региональные	
Всероссийская научно-практическая конференция (с международным участием) «Проблемы и перспективы инновационного развития сельскохозяйственной науки Республики Коми»	г. Сыктывкар
Уральский научный форум, посвященный 30-летию УрО РАН и 85-летию академической науки Урала	г. Екатеринбург

Научные сообщения

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2016 ГОДА

НОМИНАЦИЯ «ХИМИЯ»

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗ Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 , ПОЛУЧЕННЫХ КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ TiO_2

Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Введение

МАХ фазы представляют собой семейство слоистых тройных карбидов и нитридов, которые сочетают в себе полезные свойства металлов и керамики. Материалы на их основе обладают хорошей обрабатываемостью и устойчивы к истиранию, имеют хорошую теплопроводность и электропроводность, высокую термическую стабильность, устойчивость к окислению и коррозионную стойкость [1–4]. Широкий спектр возможного применения таких материалов обуславливает интерес к разработке инновационных методов их производства. Известно, что в системе Ti–Si–C существуют МАХ фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 . Их кристаллические структуры можно описать как двумерные $[Ti_3C_2]_{\infty}$ или $[Ti_4C_3]_{\infty}$ слои карбида, которые чередуются со слоями атомов Si, как показано на рис. 1.

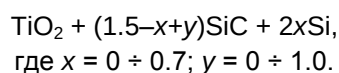
Для синтеза Ti_3SiC_2 в настоящее время используются различные методы, включая высокотемпературный самораспространяющийся синтез [5–8], химическое осаждение из газовой фазы [9,10], горячее прессование [11–13], искроплазменное спекание [14–16], механическое легирование [17], дуговую плавку [18], микроволновое спекание [19], карботермическое восстановление [20–22], газофазное силицирование [23–25] и т.д. В отличие от Ti_3SiC_2 , методы синтеза Ti_4SiC_3 изучены крайне слабо. До недавнего времени существовали только сообщения о получении Ti_4SiC_3 в виде тонких пленок методом магнетронного распыления [26–28], при этом считалось, что данная МАХ фаза не существует как объемный материал [29].

В предыдущих работах [30, 31] нами был разработан новый метод синтеза Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 , а также композиционных порошков на их основе путем высокотемпературного вакуумного восстановления TiO_2 с использованием SiC в качестве восстановителя. Такой подход объединяет процессы карботермического и силикотермического восстановления. Ключевой особенностью «вакуумного карбосиликотермического восстановления» (ВКСТВ) является удаление кислорода из системы в виде газообразных SiO и CO.

Использование недорогого оксидного сырья для синтеза МАХ фаз обеспечивает очевидное экономическое преимущество. Однако пригодность синтезированных порошков для производства керамики требует изучения. В настоящей работе представлены результаты исследования горячего прессования порошков Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 и Ti_3SiC_2 – Ti_4SiC_3 –SiC, синтезированных методом ВКСТВ, охарактеризованы микроструктура и механические свойства полученной керамики.

Экспериментальная часть

МАХ фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 , а также композиционные порошки Ti_3SiC_2 – Ti_4SiC_3 –SiC были синтезированы методом ВКСТВ с использованием в качестве исходных материалов коммерчески доступных порошков анатаза TiO_2 (о.с.ч., дисперсность – 0.2 мкм), 6H-SiC (х.ч., 5 мкм) и Si (х.ч., дисперсность – 50 мкм). Состав реакционных композиций определялся выражением:



Реакционные смеси гранулировали, а затем подвергали термообработке при 1600°C в условиях динамического вакуума в течение 15, 120 или 360 мин. Термическую обработку проводили в вакуумной печи в трехкамерном реакторе, схема которого представлена на рис. 2. Синтезированные порошки Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--Ti}_4\text{SiC}_3\text{--SiC}$ подвергались горячему прессованию при 1600°C под давлением 25 МПа с выдержкой 120 мин при максимальной температуре. Линейная усадка $s(t)$ во время горячего прессования образцов непрерывно контролировалась по перемещению пуансонов. Зависимости плотности $\rho(t)$ и коэффициента уплотнения $DF(t)$ от времени рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\frac{s_f}{h_f} = \frac{\rho_f - \rho}{\rho} \quad (1)$$

$$\frac{s_f}{h_f} = \frac{\rho_f - \rho}{\rho} \quad (2),$$

где s_f – конечная линейная усадка, h_f – конечная высота, ρ_f – конечная объемная плотность, ρ – теоретическая плотность образца.

Фазовый состав образцов определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония) на излучении $\text{CuK}\alpha$. Рентгенофазовый анализ (РФА) прово-

дился по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения POWDER CELL [32]. Микроструктура и локальный элементный состав образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием микроскопа Vega3 SBU (TESCAN, Чешская Республика), оборудованный спектрометром X-act AZTEC (Oxford Instruments, Великобритания). Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ-ВР) проводилась на микроскопе Titan 80-300 (FEI, США). Объемная плотность образцов после горячего прессования, ρ_f , измерялась методом Архимеда. Относительная плотность, ρ_r , оценивалась как отношение объемной плотности к теоретической плотности, ρ_{th} , рассчитанной по данным РФА, согласно правилу смеси. Для измерения прочности на изгиб, σ , и трещиностойкости, K_{IC} , образцов использовалась универсальная испытательная машина Instron 3382 (Instron, США). Микротвердость, H_V , измеряли по методу Викерса при нагрузке 100 Н с использованием твердомера 401/402-MVD (Wolpert Group, Германия).

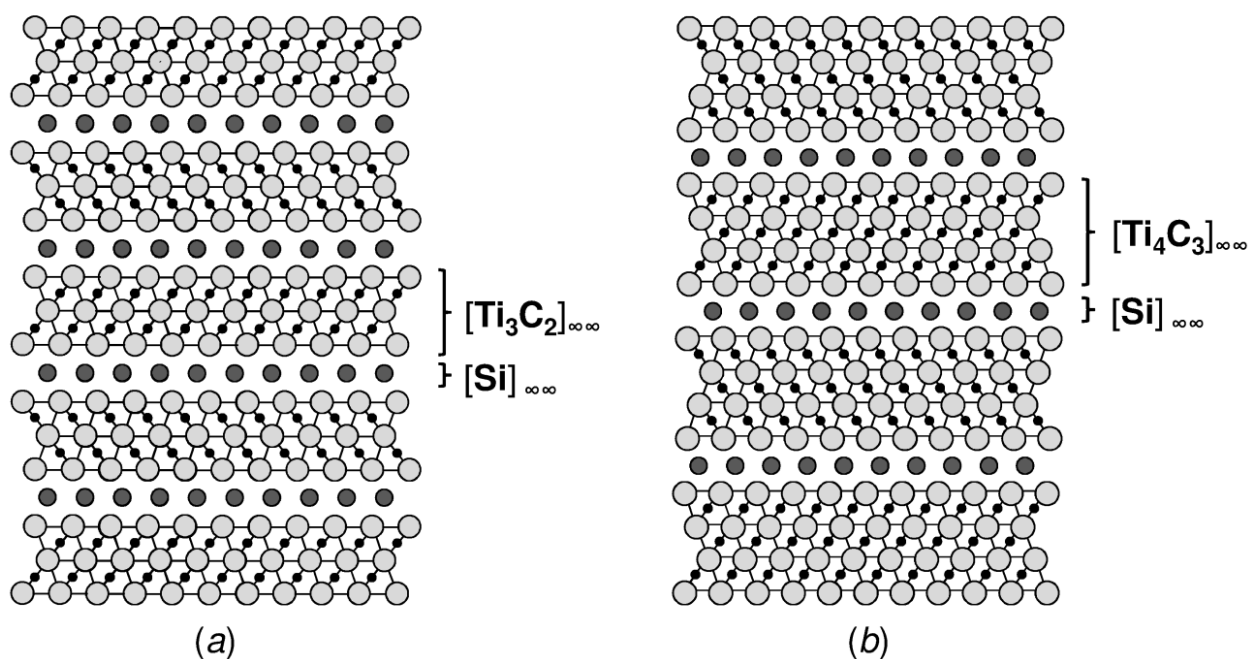


Рис. 1. Кристаллические структуры Ti_3SiC_2 (a) и Ti_4SiC_3 (b) в проекции на плоскость (110).

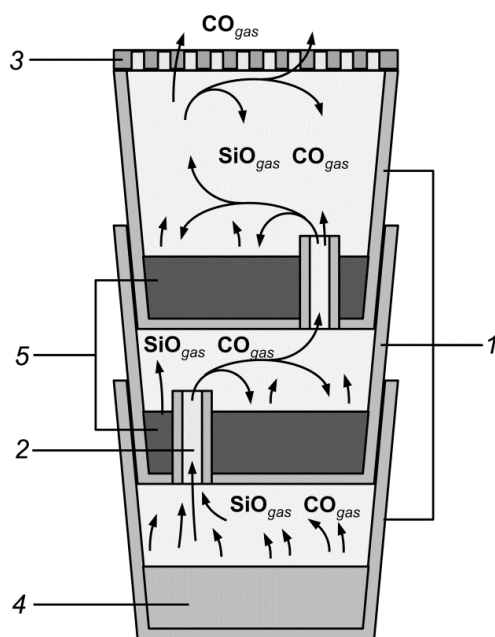


Рис. 2. Схема трехкамерного реактора для ВКСТВ синтеза:

1 – стеклоуглеродные тигли; 2 – газопроводящий канал из графитовой фольги; 3 – перфорированная графитовая крышка; 4 – гранулированная реакционная смесь; 5 – активированный уголь.

Обсуждение результатов

1. Карбосиликотермическое восстановление TiO_2

На стадии ВКСТВ удаление кислорода через образование газообразных SiO и CO приводило к весовым потерям, которые составляли 49–56%. Фазовые составы твердых продуктов приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, синтезированные материалы содержали Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 , причем их соотношение зависело от продолжительности термообработки. В частности, при короткой термообработке в число основных продуктов входил Ti_3SiC_2 , а при длительном синтезе основной фазой становился Ti_4SiC_3 . Образование Ti_4SiC_3 сопровождалось значительным уменьшением содержания Ti_3SiC_2 и TiC , что могло бы указывать на твердофазное взаимодействие между ними. Однако такая реакция маловероятна, так как известно, что TiC и Ti_3SiC_2 сосуществуют в термодинамическом равновесии по крайней мере до $1600^\circ C$ [33]. По-видимому, в процессах формирования Ti_4SiC_3 при ВКСТВ активно участвуют газообразные продукты, действующие в качестве транспортирующих агентов.

СЭМ изображения синтезированных образцов приведены на рис. 3 и 4. Следует отметить, что продукты представляют собой агрега-

ты высокоупорядоченных слоистых кристаллических частиц двух типов, схожих морфологически, но заметно различных по размеру. На основании значений атомных соотношений $Si:Ti$, определенных в ходе ЭДС анализа образцов, малые частицы были идентифицированы как Ti_3SiC_2 , а крупные – Ti_4SiC_3 . ПЭМ-ВР изображения, представленные на рис. 5, отчетливо демонстрируют кристаллические структуры МАХ фаз Ti_3SiC_2 или Ti_4SiC_3 , в которых три (в случае Ti_3SiC_2) или четыре слоя атомов титана (в случае Ti_4SiC_3) регулярно чередуются слоями атомов кремния.

По данным РФА, кроме МАХ фаз и карбида кремния, в образцах присутствовало некоторое количество TiC . Однако на СЭМ изображениях продуктов частицы TiC не наблюдались, что обусловлено локализацией TiC внутри гранул, а не на их поверхности. При избыточном количестве SiC в исходных смесях продукты содержали 25–40 об.% SiC , частицы которого достаточно равномерно распределены в объеме образца. Введение элементарного кремния в качестве дополнительного восстановителя приводило к увеличению выхода силицидных фаз, что объясняется увеличением вклада силикотермического восстановления в процессе ВКСТВ.

Таблица 1

Условия получения и фазовый состав образцов

Образец	Реакционная смесь	Продолжительность ВКСТВ, мин	Фазовый состав продуктов, об.%				
			Ti ₃ SiC ₂	Ti ₄ SiC ₃	TiC	SiC	TiSi ₂
S1.1	TiO ₂ +1.5SiC	15	60	–	35	5	–
S1.2		120	15	70	15	–	–
S1.3		360	0	85	15	–	–
S2.1	TiO ₂ +2SiC	15	41	–	18	41	–
S2.2		120	–	67	3	30	–
S2.3	TiO ₂ +1.7SiC+0.6Si	15	64	–	3	33	–
S2.4		120	31	39	1	29	–
S2.5	TiO ₂ +1.5SiC+Si	15	62	–	–	24	14

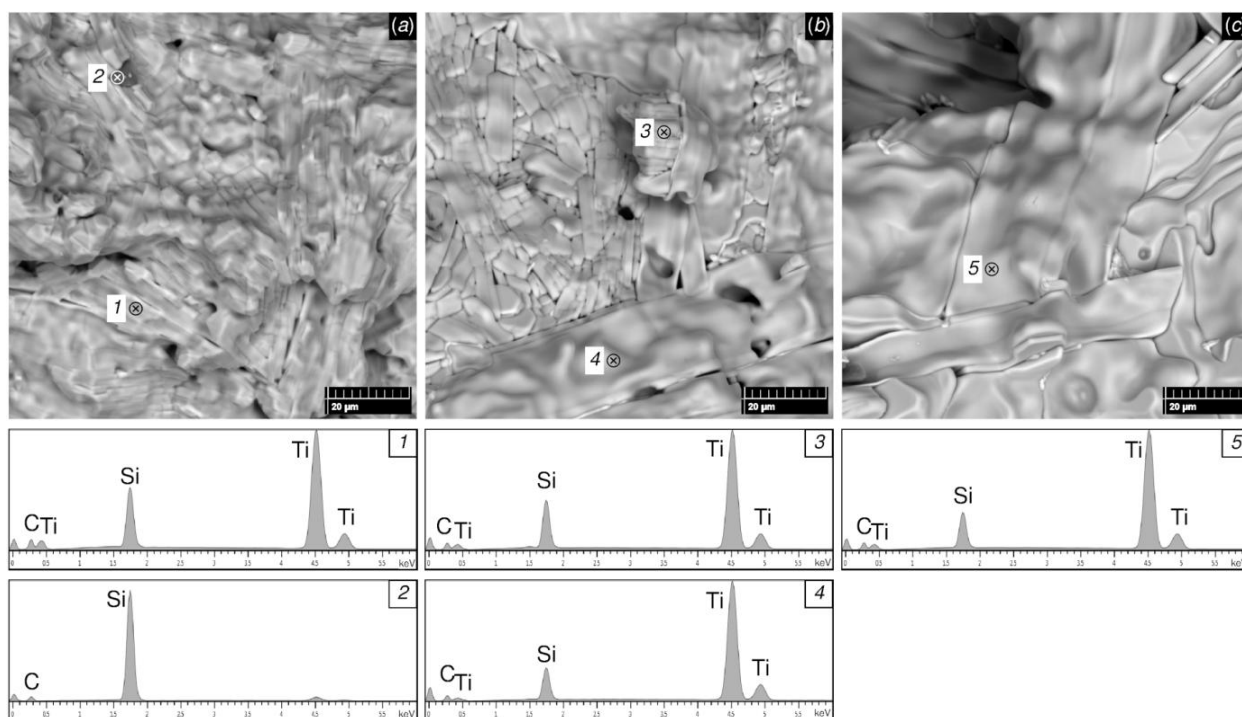


Рис. 3. СЭМ изображения и ЭДС спектры порошков S1.1 (a), S1.2 (b) и S1.3 (c). Идентифицированные фазы: 1, 3 – Ti₃SiC₂; 4, 5 – Ti₄SiC₃; 2 – SiC.

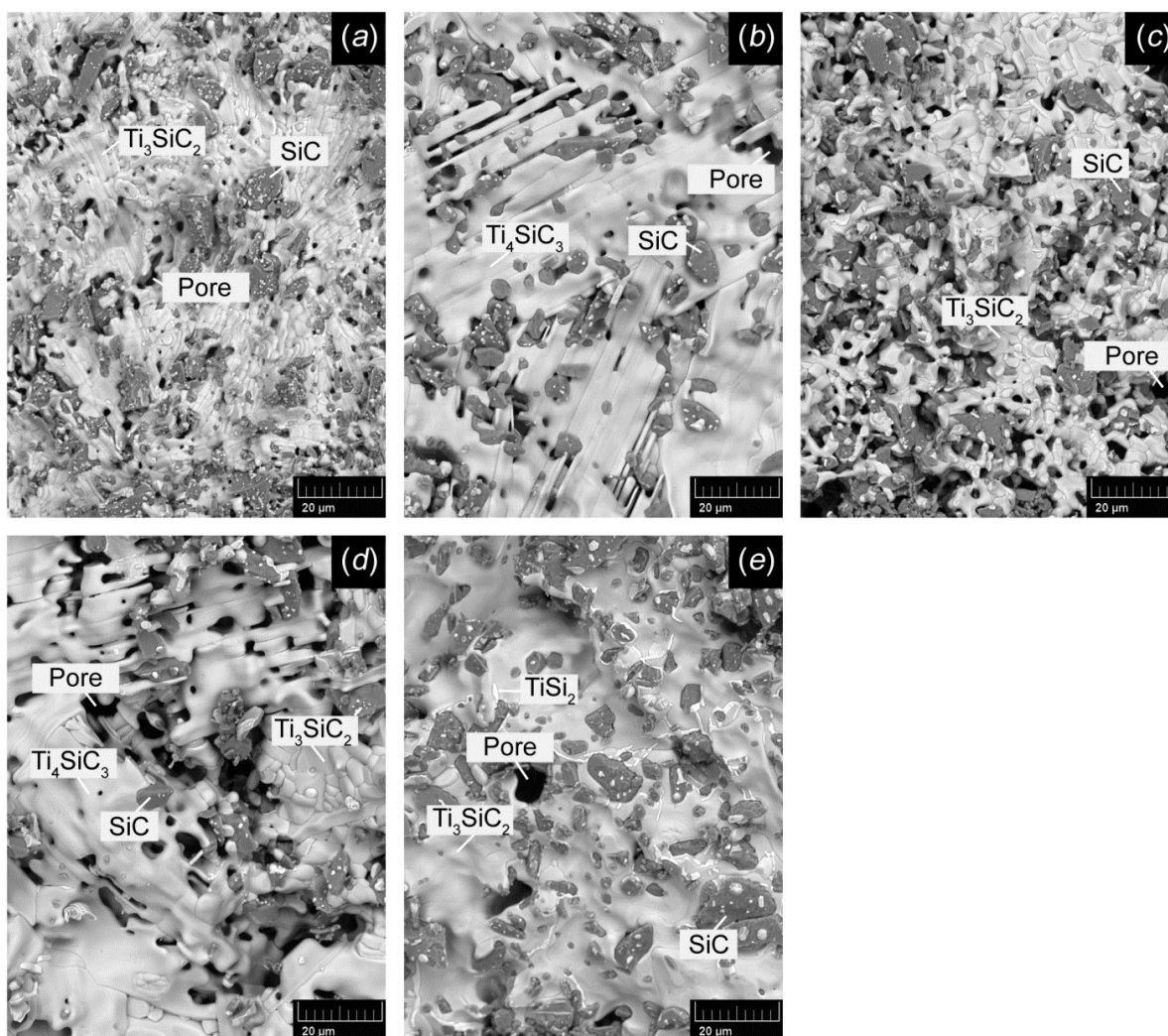


Рис. 4. СЭМ изображения порошков S2.1 (a), S2.2 (b), S2.3 (c), S2.4 (d) и S2.5 (e).

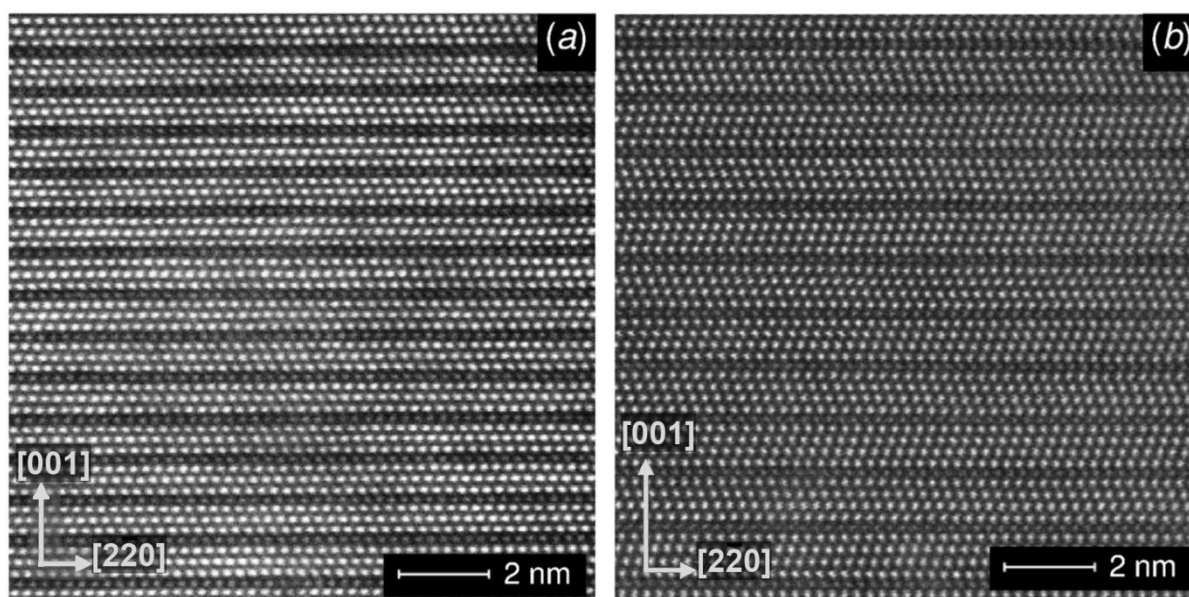


Рис. 5. ПЭМ-ВР изображения синтезированных MAX фаз Ti_3SiC_2 (a) или Ti_4SiC_3 (b).

2. Горячее прессование

Синтезированные порошки, в которых содержание побочных продуктов было низким, подвергали горячему прессованию в условиях, приведенных в экспериментальной части. Для описания характера уплотнения использовался коэффициент уплотнения, который определялся как уменьшение пористости при горячем прессовании. Динамические кривые, представленные на рис. 7, демонстрируют, что температура, при которой начиналось уплотнение, лежит в области 1050°C. Процесс уплотнения протекал быстро до стадии изотермической выдержки, а затем постепенно замедлялся. Достигнутые плотности образцов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что динамика уплотнения коррелировала с фазовым составом порошков. Наибольшее уплотнение наблюдалось для образцов, содержащих Ti_3SiC_2 в качестве основного компонента. Для образцов, которые содержали как Ti_3SiC_2 , так и Ti_4SiC_3 , уплотнение протекало немного медленнее, а образцы, где Ti_4SiC_3 выступал основным компонентом, уплотнялись труднее прочих. Вероятно, это связано с различием термомеханических свойств МАХ фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 . Известно, что температура перехода в пластичное состояние для Ti_3SiC_2 находится выше 950–1000°C [4, 34]. К сожалению, для Ti_4SiC_3 подобные исследования не проводились. Однако, очевидный факт, что структура МАХ фаз $Ti_{n+1}SiC_n$ с увеличением коэффициента n приближается к TiC , позволяет с высокой вероятностью ожидать, что Ti_4SiC_3 обладает заметно меньшей пластичностью по сравнению с Ti_3SiC_2 и, следовательно, более трудно уплотняется при горячем прессовании.

Результаты РФА керамических образцов после горячего прессования представлены на рис. 6. Необходимо отметить, что после горячего прессования фазовый состав образцов практически не изменился. Это доказывает стабильность МАХ фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 в описанных условиях термобарического воздействия.

СЭМ изображения и ЭДС картирование полированных поперечных сечений керамических образцов представлены на рис. 8 и 9. Полученные материалы имели однотипную плотную микроструктуру, состоящую в основном из МАХ-фазной матрицы с равномерно распределенными включениями карбидных фаз (TiC или

SiC). Наличие крупных пор в образцах с высоким содержанием Ti_4SiC_3 наглядно подтверждает, что данная фаза уплотняется заметно труднее по сравнению с Ti_3SiC_2 .

Результаты испытаний полученных керамических образцов на прочность, трещиностойкость представлены в табл. 2. Образцы, относительная плотность которых превышала 98%, проявляли прочностные характеристики на уровне, типичном для плотной крупнозернистой керамики на основе МАХ фаз. В частности, измеренные значения прочности на изгиб находились в интервале 363–424 МПа, а трещиностойкость составляла 5.35–5.7 МПа·м^{1/2}. Подобные значения сопоставимы с данными, приводимыми в литературных источниках для керамических композитов схожего состава [35]. Следует отметить, что относительно невысокий уровень прочностных свойств для образцов, содержащих Ti_4SiC_3 , главным образом, связан с их недостаточной спеченностью. Морфология излома во всех изученных случаях имела вид, характерный для керамики на основе МАХ фаз. Как показано на рис. 10, поверхность излома была негладкой, имела признаки расслоения и расщепления зерен. Испытания полученной керамики на микротвердость выявили бимодальное распределение измеренных значений. Области локализации МАХ фаз демонстрировали микротвердость около 5 ГПа, а области карбидных включений (TiC) – около 20 ГПа. Характерные отпечатки индентора представлены на рис. 11.

Заключение

Представлен новый способ изготовления керамических композитов с матрицей на основе МАХ фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 путем восстановления TiO_2 с использованием SiC или комбинации ($SiC + Si$) в качестве восстановителя. Подход заключается в проведении ВКСТВ синтеза с последующим горячим прессованием продуктов. Показано, что на стадии ВКСТВ могут быть получены порошки, состоящие из агрегатов МАХ фаз Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 с включениями TiC или SiC . Основными факторами, влияющими на выход Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 , являются содержание элементарного кремния в исходной композиции и продолжительность процесса ВКСТВ. Показано, что керамические композиты с матрицей на основе МАХ фаз могут быть получены методом горячего прессования синтезированных порошков при давлении 25

МПа и температуре 1600°C. Процедура горячего прессования не оказывает заметного влияния на фазовый состав продуктов, что указывает на стабильность Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 в условиях приложенных термобарических нагрузок. Анализ динамики уплотнения выявил, что образцы, содержащие Ti_4SiC_3 , при горячем прессовании уплотняются труднее, что указывает на более низкую пластичность Ti_4SiC_3 , по сравнению с Ti_3SiC_2 . Уровень прочностных характеристик синтезированных керамических композитов соответствует типичным значениям для плотной крупнозернистой керамики на основе MAX фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-08472). Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность руководителю ресурсного центра «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт» М.Ю.Преснякову за выполнение исследований на просвечивающем электронном микроскопе атомного разрешения.

Таблица 2

Плотность, прочность на изгиб и трещиностойкость керамики, полученной путем горячего прессования образцов

Образец	ρ_f , г/см ³	ρ_r	σ , МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
S1.1	4.56	0.99	363 ± 35	5.35 ± 0.27
S1.2	4.33	0.94	241 ± 21	4.60 ± 0.42
S1.2	4.58	0.94	232 ± 9	4.25 ± 0.15
S2.2	3.66	0.87	190 ± 21	4.1 ± 0.1
S2.3	4.00	0.98	424 ± 27	5.7 ± 0.9
S2.4	3.97	0.95	321 ± 40	5.7 ± 0.3
0.3V _f TiC– Ti_3SiC_2 [35]	4.58	≈1.0	365	5.5
0.3V _f SiC– Ti_3SiC_2 [35]	4.02	0.97	315	7.3

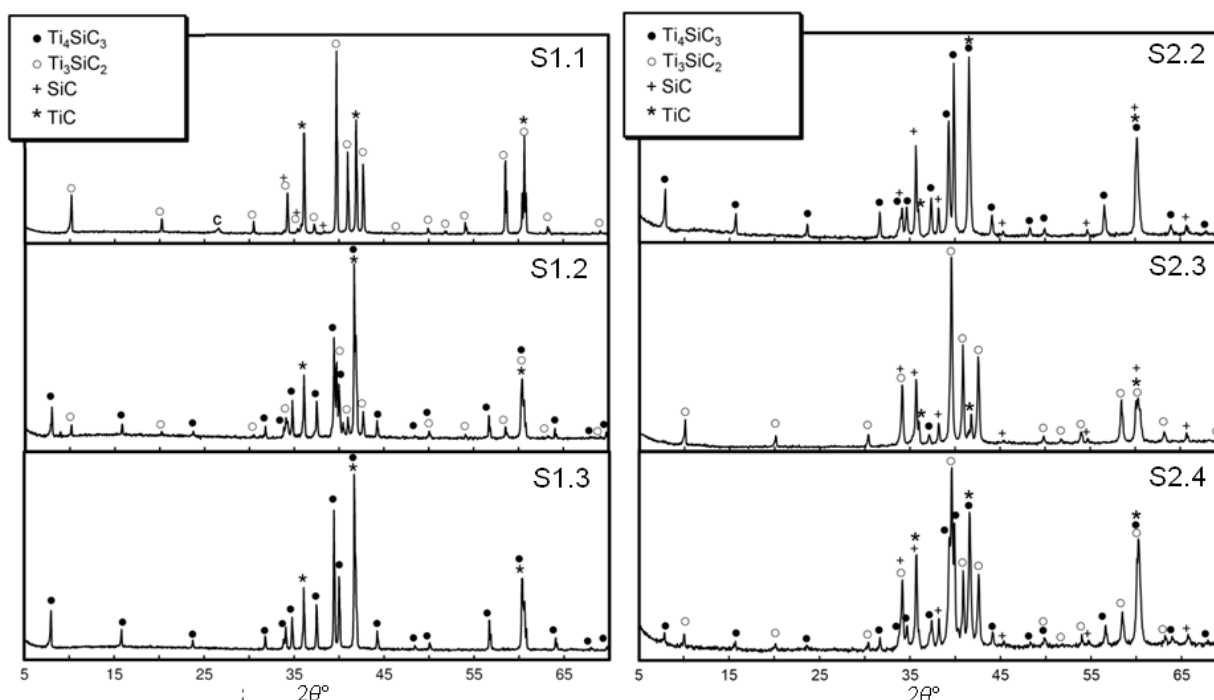


Рис. 6. Рентгенограммы образцов после стадии горячего прессования.

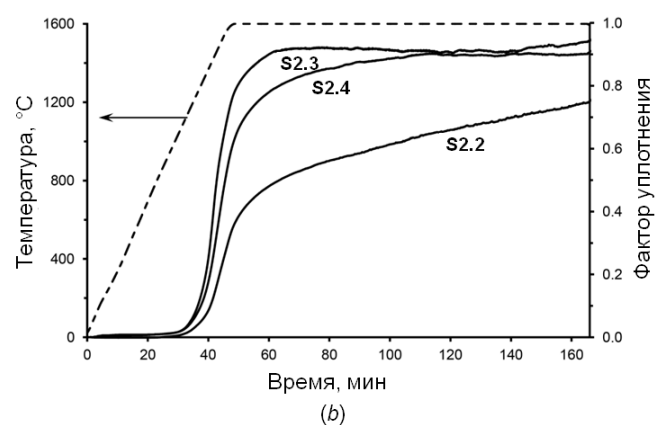
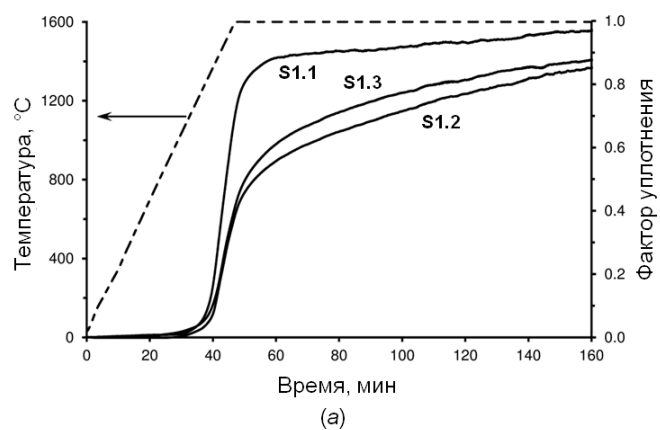


Рис. 7. Динамика уплотнения образцов при горячем прессовании под давлением 25 МПа.

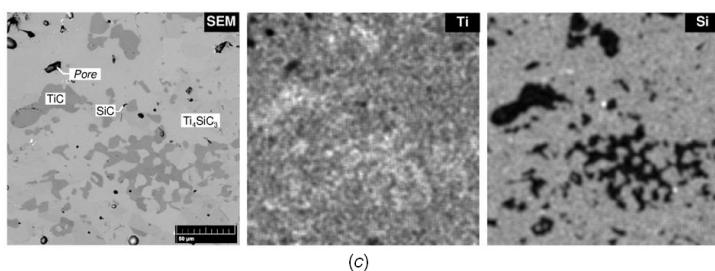
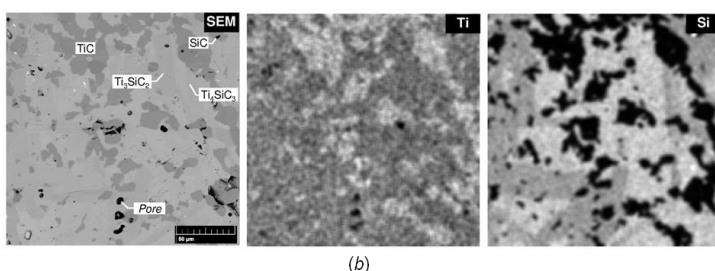
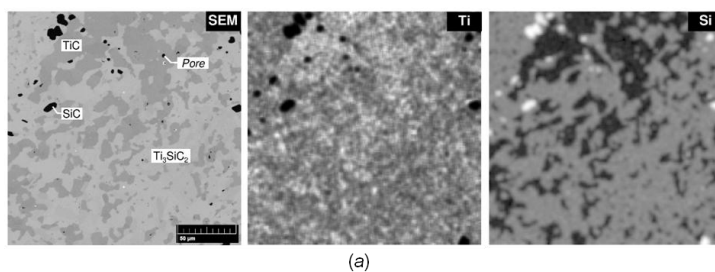


Рис. 8. СЭМ изображения и ЭДС картирование полированных поперечных сечений керамических образцов S1.1 (a), S1.2 (b) и S1.3 (c).

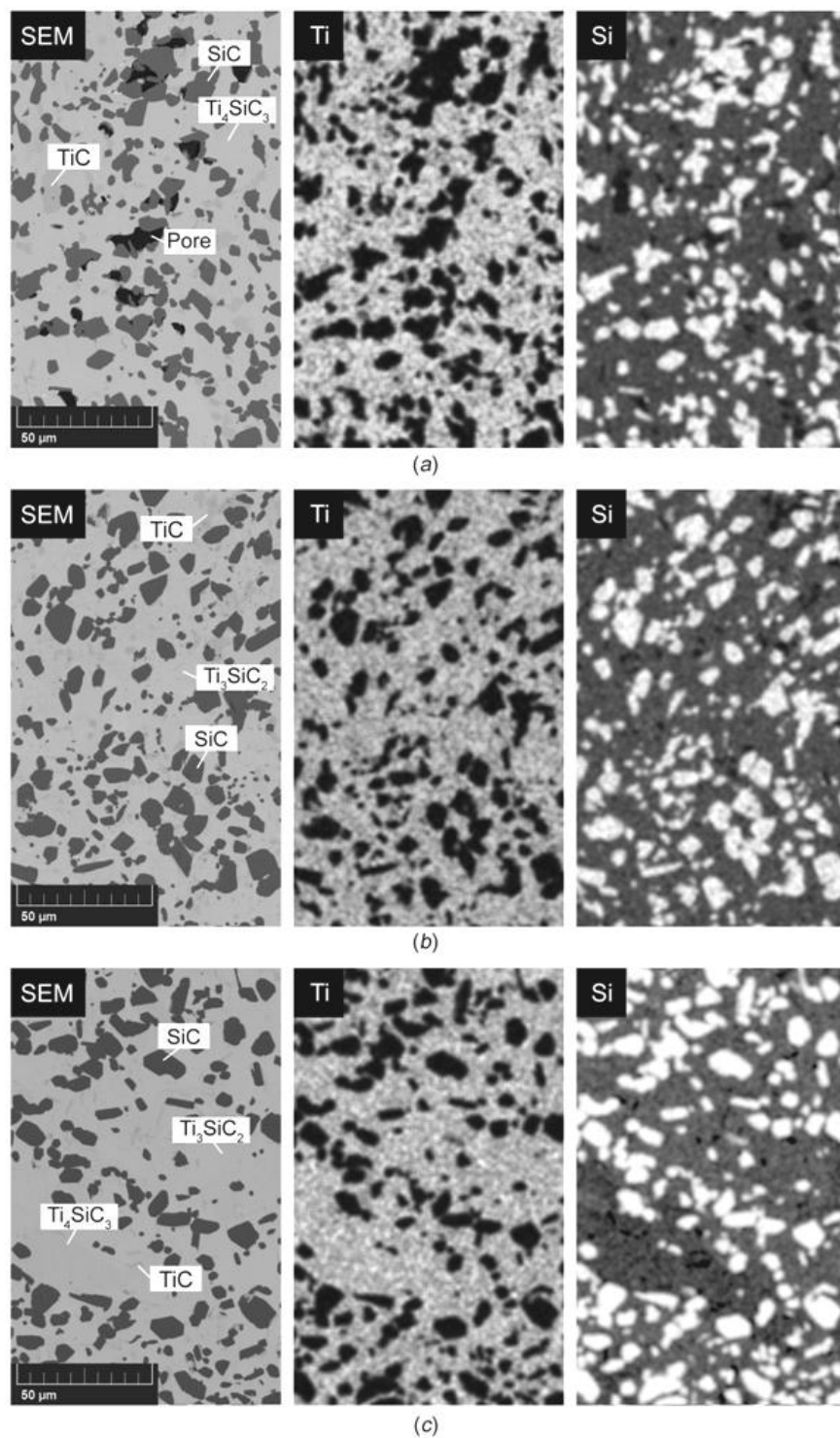


Рис. 9. СЭМ изображения и ЭДС картирование полированных поперечных сечений керамических образцов S2.2 (a), S2.3 (b) и S2.4 (c).

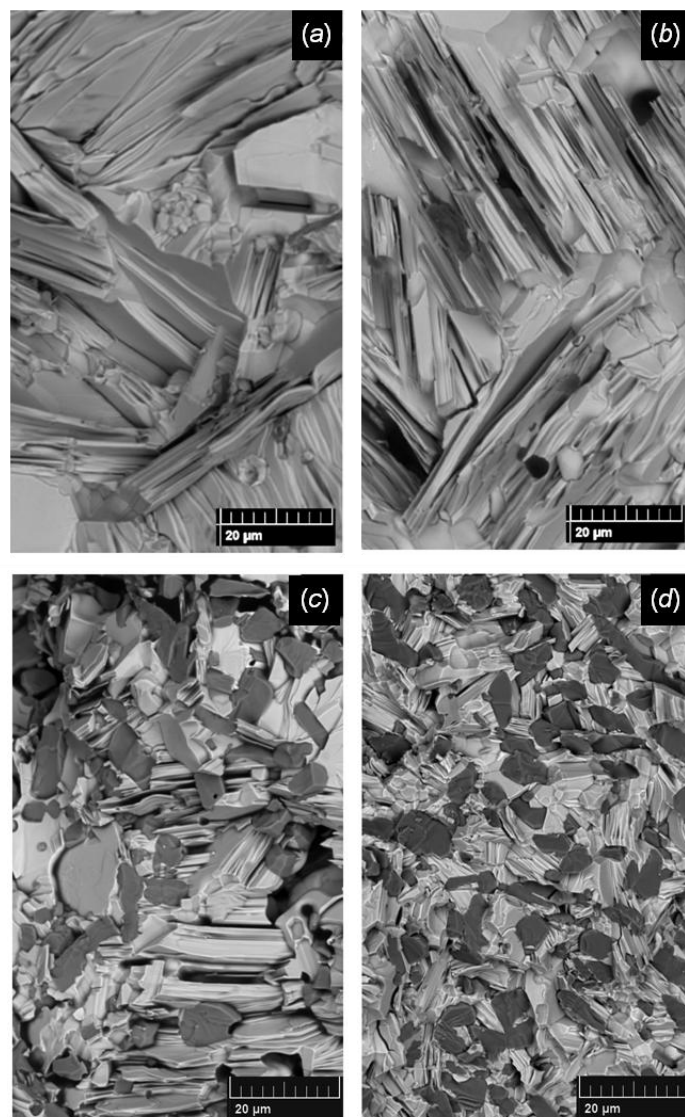


Рис. 10. СЭМ изображения поверхности излома для образцов S1.1 (a), S1.3 (b), S2.2 (c) и S2.3 (d).

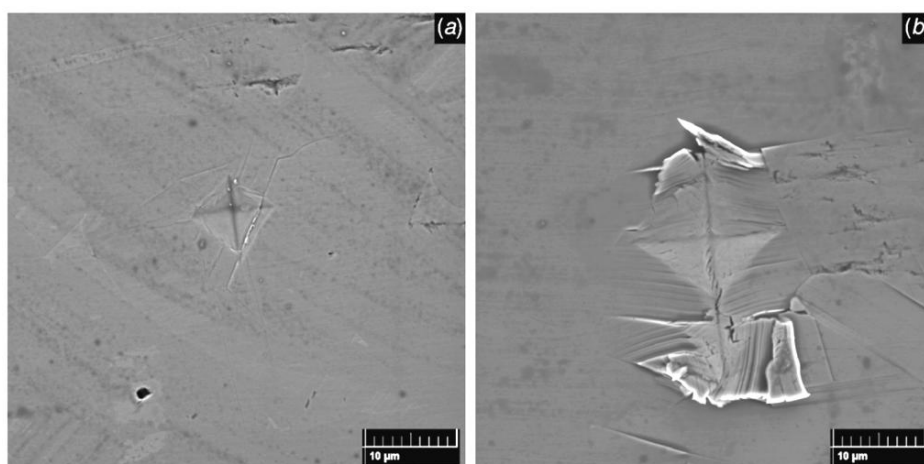


Рис. 11. СЭМ изображения отпечатков индентора при измерении микротвердости образцов: область твердых карбидных включений (a) и область локализации MAX фаз (b).

Литература

1. Barsoum M.W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid State Chem.* 2000. V. 28 (1–4). P. 201–281.
2. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 , a review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2009. V. 25 (1). P. 1–38.
3. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mater. Rev.* 2011. V. 56 (3). P. 143–166.
4. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases Annu // *Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. P. 195–227.
5. Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. V. 5 (5). P. 283–287.
6. Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques // *Mater. Lett.* 1995. V. 22 (3–4). P. 163–168.
7. Grigoryan A.E., Rogachev A.S., Sychev A.E., Levashov E.A. SHS and formation of structure in composite materials in three-component Ti–Si–C, Ti–Si–N, and Ti–B–N systems // *Refract. Ind. Ceram.* 1999. V. 40 (11–12). P. 484–488.
8. Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti_3SiC_2 -based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique // *Ceram. Int.* 2013. V. 39 (4). P. 3663–3667.
9. Goto T., Hirai T. Chemically vapor deposited titanium silicon carbide (Ti_3SiC_2) // *Mater. Res. Bull.* 1987. V. 22 (9). P. 1195–1201.
10. Racault C., Langlais F., Naslain R., Kihn Y. On the chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 from $TiCl_4$ – $SiCl_4$ – CH_4 – H_2 gas mixtures. Part II. An experimental approach // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29 (15). P. 3941–3948.
11. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic Ti_3SiC_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79 (7). P. 1953–1956.
12. Zhou Y.C., Sun Z.M. Temperature fluctuation hot pressing synthesis of Ti_3SiC_2 // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35 (17). P. 4343–4346.
13. Li S.B., Xie J.X., Zhang L.T., Cheng L.F. Synthesis and some properties of Ti_3SiC_2 by hot pressing of Ti, Si and C powders. Part 2. Mechanical and other properties of Ti_3SiC_2 // *Mater. Sci. Technol.* 2005. V. 21 (9). P. 1054–1058.
14. Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22 (13). P. 2365–2370.
15. Zhang J., Wang L., Jiang W., Chen L. Fabrication of high purity Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 437 (1–2). P. 203–207.
16. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Rapid synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders // *Metall. Mater. Trans. A.* 2002. V. 33 (11). P. 3321–3328.
17. Li J.F., Matsuki T., Watanabe R. Mechanical-alloying-assisted synthesis of Ti_3SiC_2 powder // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85 (4). P. 1004–1006.
18. Arunajatesan S., Carim A.H. Synthesis of titanium silicon carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78 (3). P. 667–672.
19. Wang Q., Hu C., Huang Q., Cai S., Sakka Y., Grasso S. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 by microwave sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014. P. 11 (5). P. 911–918.
20. Goldin B.A., Istomin P.V., Ryabkov Yu.I. Reduction solid-state synthesis of titanium silicide carbide, Ti_3SiC_2 // *Inorg. Mater.* 1997. V. 33 (6). P. 577–579.
21. Cetinkayan S., Eroglu S. Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 ternary compound by carbothermal reduction of TiO_2 and SiO_2 powder mixtures // *Ceram. Int.* 2012. V. 38 (8). P. 6445–6453.
22. Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti_3SiC_2 -based composites from titania-silica raw material // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 162. P. 216–221.
23. Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V. Effect of silicidation pretreatment with gaseous SiO on sinterability of TiC powders // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2016. V. 57. P. 12–18.
24. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. Siliciding of titanium carbides with gaseous SiO // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57 (8). P. 1058–1063.
25. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E. Modification of titanium carbide powders by silicidation with gaseous SiO // *Ceram. Trans.* 2014. V. 248. P. 509–514.
26. Palmquist J.-P., Li S., Persson P.O.Å.,

- Emmerlich J., Wilhelmsson O., Högberg H., Katsnelson M.I., Johansson B., Ahuja R., Eriksson O., Hultman L., Jansson U. $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti–Si–C system studied by thin-film synthesis and *ab initio* calculations // Phys. Rev. 2004. V. 70 (16). P. 165401–165413.
27. Emmerlich J., Högberg H., Sasvari S., Persson P.O.Å., Hultman L., Palmquist J.-P., Jansson U., Molina-Aldareguia J.M., Czigany Z. Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering // J. Appl. Phys. 2004. V. 96 (9). P. 4817–4826.
28. Högberg H., Hultman L., Emmerlich J., Joelsson T., Eklund P., Molina-Aldareguia J.M., Palmquist J.-P., Wilhelmsson O., Jansson U. Growth and characterization of MAX-phase thin films // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 193 (1–3). P. 6–10.
29. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA // Weinheim, 2013.
30. Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M. Synthesis of a bulk Ti_4SiC_3 MAX phase by reduction of TiO_2 with SiC // Inorg. Chem. 2016. V. 55 (21). P. 11050–11056.
31. Istomina E., Istomin P., Nadutkin A., Preparation of Ti_3SiC_2 through reduction of titanium dioxide with silicon carbide // Inorg. Mater. 2016. V. 52 (2). P. 134–140.
32. Kraus W., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29 (3). P. 301–303.
33. Du Y., Schuster J.C., Seifert H.J., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83 (1). P. 197–203.
34. Zhou Y., Sun Z. The compressive property and brittle-to-ductile transition of Ti_3SiC_2 ceramics // Mater. Res. Innov. 1999. V. 3 (3). P. 171–174.
35. Ho-Duc L.H., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of $0.3V_f TiC-Ti_3SiC_2$ and $0.3V_f SiC-Ti_3SiC_2$ composites // J. Alloy Compd. 2003. V. 350 (1–2). P. 303–312.

АМИНОСПИРТЫ КАРАНОВОЙ И ПИНАНОВОЙ СТРУКТУР – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОЙ АЛЬДОЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИЗАТИНА С АЦЕТОНОМ

Судариков Д.В., Банина О.А., Фролова Л.Л., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Асимметрический органокализ является быстро развивающейся областью современной органической химии. В присутствии небольших количеств энантимерно чистых органических молекул ахиральные субстраты могут быть превращены в хиральные продукты с помощью весьма простых экспериментальных процедур. Основным источником для синтеза органокализаторов – природные вещества, такие как аминокислоты [1,2], алкалоиды [3], углеводы [4], а также терпены [5], присутствующие во многих растениях, произрастающих в средней полосе России.

Терпеновые β -аминокислоты и β -аминоспирты – это важные строительные блоки в синтезе энантимерно обогащенных природных соединений и фармакологически активных веществ, хиральных катализаторов, в том числе и органокализаторов [6]. Так, на основе изомерных 2-гидрокси-3-аминопинанов получены новые бифункциональные органокализаторы, успешно использованные в асимметрических альдольных реакциях и реакции Михаэля [7, 8], а также в синтезе производных кумарина [9]. В связи с этим мы сосредоточились на синтезе терпеновых гидроксиминов, которые используют в качестве органокализаторов.

Синтезированные нами монотерпеновые аминспирты пинановой и карановой структур использованы как органокализаторы в модельной кросс-альдольной реакции изатина с ацетоном с образованием 3-гидроксииндолоновых производных с ее до 99%.

Синтез аминспиртов карановой структуры

В настоящей работе аминспирты каранового ряда были получены на основе природного 3-карена **1** (схема 1) через эпоксиды **2** и **7**, синтезированные по методикам [10, 11]. При их раскрытии азидом натрия в кипящем метаноле образовались смеси азидоспиртов **3** и **4** [12], **8** и **9** [13] в соотношении 1:1, восстановление которых эквивалентным количеством LiAlH_4 в диэтиловом эфире привело к образованию соответствующих аминспиртов с выходами 59–82%. Спектральные характеристики амин-

спиртов **5** и **6** совпадают с описанными в литературе [14]. Соединения **10** и **11** синтезированы впервые.

В ИК-спектре аминспирта **10** присутствуют характерные полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям NH_2 -группы в области 3356 см^{-1} , OH -группы в области 3082 см^{-1} , а также деформационным колебаниям NH_2 - и OH -групп в областях 1597 см^{-1} и 1448 см^{-1} соответственно. Наличие данных функциональных групп в соединении **11** подтверждается также полосами поглощения, соответствующими валентным (3350 и 3201 см^{-1}) и деформационным (1583 – 1456 см^{-1}) колебаниям этих групп.

В спектрах ЯМР ^1H аминспиртов **10** и **11** помимо сигналов терпенового фрагмента присутствуют синглеты NH_2 - и OH -групп в области 1.8 и 1.4 м.д. соответственно. Общее количество сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **10** и **11** соответствует числу атомов углерода в их молекулах. В спектре аминспирта **11** сигнал третичного атома углерода C^4 при OH -группе находится в области слабого поля 72 м.д., а четвертичного атома C^3 при NH_2 -группе – в области сильного поля 50 м.д. Противоположная картина наблюдается в спектре соединения **10**, где сигнал атома C^4 при NH_2 -группе расположен в области сильного поля 55 м.д., а атома C^3 при OH -группе – в области слабого поля 72 м.д. Структура аминспиртов **10** и **11** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис.1).

Оба соединения кристаллизуются в хиральных пространственных группах симметрии. Вследствие малости эффекта аномального рассеяния определение абсолютной конфигурации соединений проведено исходя из предположения о сохранении конфигурации хирального фрагмента в ходе химических превращений.

В кристалле соединения **11** имеются две кристаллографически независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами. Длины межатомных связей и валентных углов для обеих молекул близки к ожидаемым величинам. Для обеих молекул наблюдается псевдотвистовая конфигурация циклогексильного

фрагмента с экваториальным расположением полярных amino- и гидроксигрупп. Данные группы формируют систему межмолекулярных водородных связей (ММВС) $\text{OH}\dots\text{O}$ и $\text{OH}\dots\text{N}$ типов, определяющих геометрию молекулярной укладки. Примечательно, что аминогруппа в данном случае выступает исключительно в роли акцептора протонов. Наличие внутримолекулярной водородной связи между NH_2 - и OH -группами достаточно спорно вследствие невыгодности взаимного расположения атомов для образования эффективной водородной связи. Тем не менее, экваториальное расположение двух полярных группировок позволяет предполагать определённое взаимодействие, компенсирующее невыгодное диполь-дипольное взаимодействие между ними.

Геометрия молекулы в кристалле соединения **12**, включая длины межатомных связей и валентных углов, близка к ожидаемой. Цикло-

гексильный фрагмент имеет псевдотвистовую конфигурацию с аксиальным расположением amino- и гидроксигрупп. В кристалле наблюдаются ММВС $\text{OH}\dots\text{N}$ типа, посредством которых молекулы формируют бесконечные цепи. Аналогично вышеизложенному, аминогруппа выступает исключительно в роли акцептора протонов, а аксиальное расположение атомов NH_2 - и OH -групп исключает образование внутримолекулярной водородной связи.

Синтез аминоспиртов пинановой структуры

Для синтеза энантиомеров 3 α -амино-4 β -гидрокси-10 β -пинана (**17**) предварительно был оптимизирован метод получения *цис*-вербанона (**14**), основанный на 1,4-сопряженном восстановлении вербенона, полученного в свою очередь окислением α -пинена (**13**) по известной методике [15].

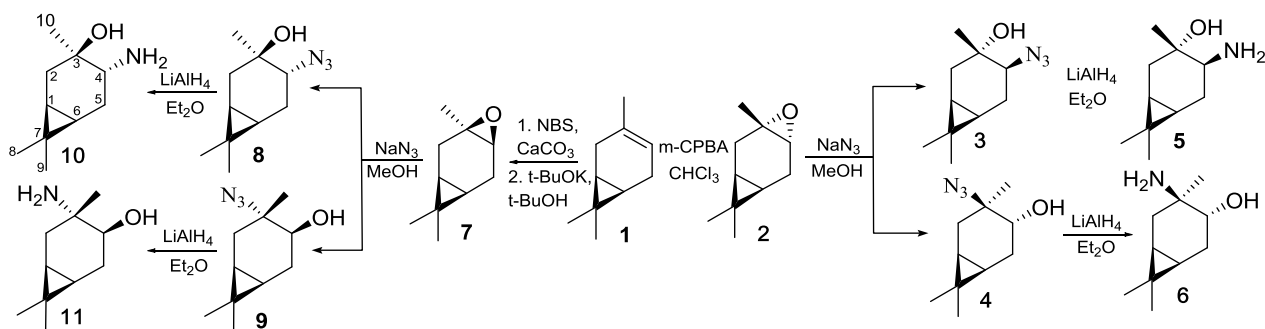


Схема 1. Получение аминоспиртов каранового ряда.

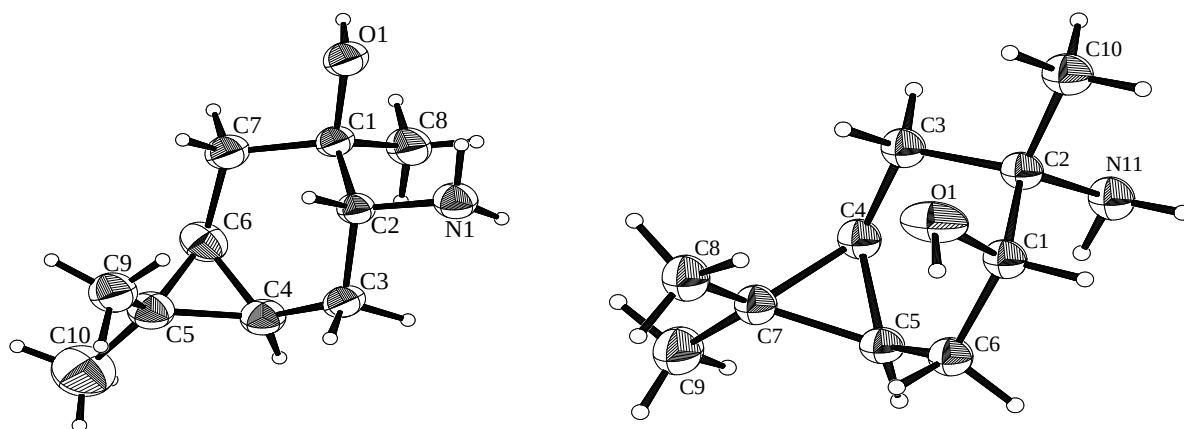


Рис. 1. Общий вид молекул **10** и **11** по данным РСА.

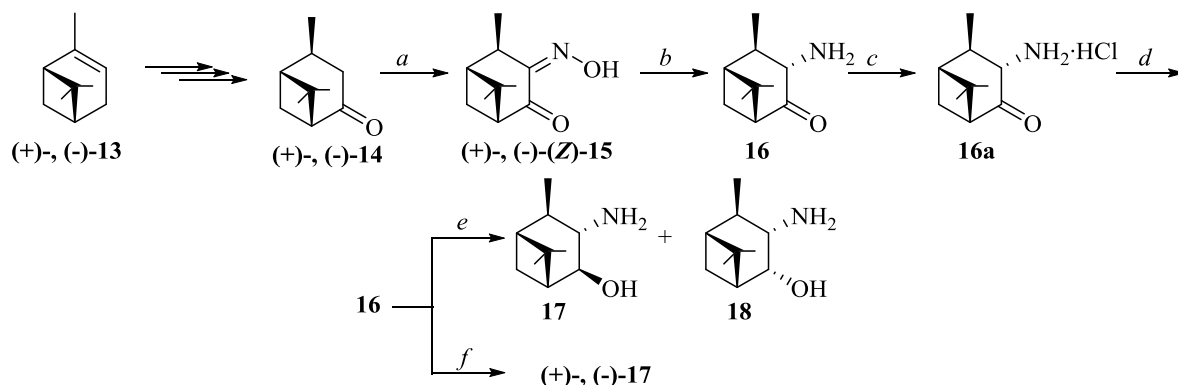


Схема 2. а) *i*-AmONO, *t*-BuOK, ТГФ; б) Zn/NaOH; в) HCl, Et₂O; г) OH⁻; д) LiAlH₄, Et₂O; е) LiBHET₃, ТГФ.

Далее на основе полученных (+) и (–) изомеров соединения **14** были синтезированы новые энантиомерно чистые 3-аминопинан-4-олы [16] (схема 2). Оксимирование (+)-*цис*-вербанона системой *t*-BuOK – *i*-AmONO в ТГФ при –70°C приводит к образованию кетооксима **15** с выходом 75%. В спектрах ¹H ЯМР NOESY отсутствуют взаимодействия OH-группы и H₃-10, что косвенно доказывает *Z*-конфигурацию OH-группы. Далее оксим **15** восстановили до кетоамина **16** цинком в сильнощелочном растворе и выделили в виде гидрохлорида **16a**, конфигурацию которого установили по данным ¹H ЯМР NOESY спектроскопии. Выделение соединения **16** и последующее его восстановление LiAlH₄ в Et₂O приводят к образованию смеси диастереомерных аминокспиртов **17** и **18** в соотношении 1:1, тогда как при взаимодействии аминокетона **16** с 1–1,5-кратным избытком супергидрида (LiBHET₃) образуется единственный аминокспирт **17** с выходом 60%, конфигурация которого установлена по данным ¹H ЯМР NOESY спектроскопии и подтверждена методом PCA (рис.2).

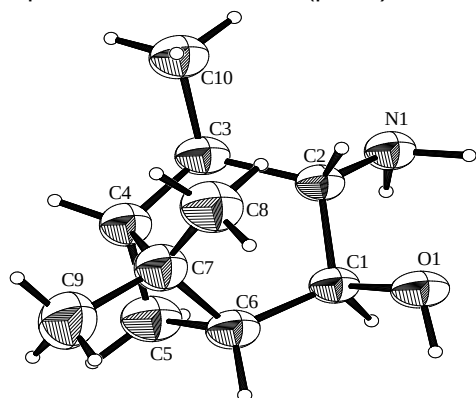


Рис. 2. Структура аминокспирта **17**, по данным PCA.

Согласно данным PCA, соединение **17** кристаллизуется в хиральной пространственной группе ромбической системы. В кристаллической структуре отсутствуют тяжелые атомы, позволяющие определить абсолютную конфигурацию молекулы по эффекту аномального рассеяния. Вследствие этого абсолютная конфигурация соединения определена с привлечением информации об абсолютной конфигурации исходного соединения. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным величинам. Ввиду сильного стерического влияния метильных групп циклобутанового фрагмента циклогексановый фрагмент оказывается существенно уплощен, тяготея к конформации «софа». При этом аминогруппа располагается (псевдо)экваториально, OH-группа – (псевдо)аксиально. Кристаллическая упаковка слоистая, основу слоев составляет бесконечная сетка тетрамеров молекул, связанных между собой межмолекулярными водородными связями.

Синтезировать подобным образом изомерные 3-гидрокси-4-аминопинаны на основе изопинокамфона (**19**) не удалось. Однако в отличие от авторов работ [17, 18] мы установили структуру образующегося продукта (**20**) не только методом ЯМР, но и методом PCA (схема 3).

Синтез аминокспиртов **25** и **26** проводили следующим образом: при гидроборировании-окислении вербенена образуется *транс*-3,4-пинандиол (**21**), окисление которого диоксидом хлора в ДМФА с высокой селективностью и хорошим препаративным выходом дает соответствующий гидроксикетон (**22**), его оксимирование приводит к количественному образованию смеси изомеров *E* и *Z* (**23**, **24**).

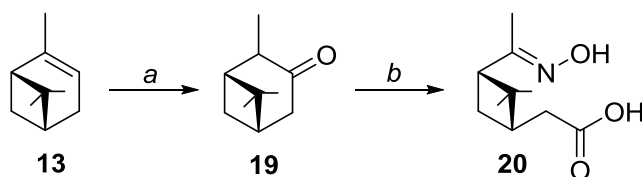


Схема 3. а) $\text{BH}_3/\text{Cr}^{+6}$; б) $i\text{-AmONO}$, $t\text{-BuOK}$, ТГФ.

При проведении реакции в течение 3–4 ч преобладающим является *Z*-оксим **24** (60–70%), а при увеличении времени реакции до 7 ч – *E*-оксим **23** (60%) (схема 4), которые легко разделяются колоночной хроматографией на SiO_2 .

Восстановление оксима **23** 3 экв. LiAlH_4 приводит к образованию смеси соединений **25:26** в соотношении 3,5:1 в виде густого масла, которое при обработке раствором HCl в Et_2O дает кристаллический гидрохлорид (соотношение гидрохлоридов соединений **25:26** – 5:1). При его перекристаллизации из смеси эфира с этанолом получен индивидуальный гидрохлорид **27**, щелочной гидролиз которого приводит к образованию 3 α -гидрокси-4 β -амино-10 β -пинана **25** с общим выходом на исходный *Z*-оксим 32%. Восстановлением соединения **24** LiAlH_4 в абсолютном диэтиловом эфире также получена смесь эпимеров **25:26**, но в соотношении 1:5 в виде кристаллического продукта. После двукратной кристаллизации из смеси эфира с этанолом выход индивидуального 3 α -гидрокси, 4 α -амино, 10 β -пинана **26** составил 45%.

Структуры пар стереоизомеров **23–24** и **25–26** доказаны изучением корреляционных взаимодействий NOE в спектрах ЯМР (рис. 3).

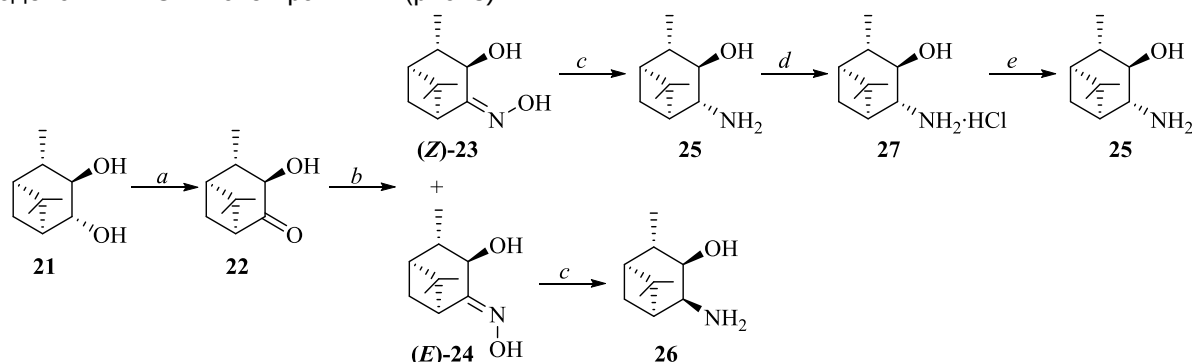


Схема 4. а) ClO_2 , ДМФА; б) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, MeOH ; в) LiAlH_4 , Et_2O ; д) HCl , Et_2O ; е) OH^- .

Синтезированная серия β -аминоспиртов карановой и пинановой структур впервые была протестирована в асимметрической альдольной реакции изатина **28** с ацетоном **29**, продукты конденсации которой **30a** и **30b** являются

Органокаталитическая активность β -аминоспиртов карановой и пинановой структур в асимметрической альдольной реакции изатина с ацетоном

Приоритетным направлением при конструировании биологически активных систем являются альдольные реакции, проводимые, как правило, в присутствии хиральных аминокислот и аминов в качестве катализаторов. Яркий пример подобных трансформаций – реакция конденсации индол-2,3-диона (изатина) **28** с ацетоном **29**, приводящая к образованию 3-ацетонил-3-гидроксииндолона (**30a** и **30b**) (схема 5) – ключевого структурного элемента большого числа физиологически активных соединений, в частности, маремицина А и В, диоксибрассинина, а также конволютамидинов А–Е.

К настоящему времени синтезирована большая линейка соединений, прежде всего производных пролина, которые успешно используются в качестве катализаторов в реакции изатина и его производных с ацетоном. Однако поиск новых высокоэффективных индукторов остается актуальной задачей.

аналогами блокатора клеток лейкемии конволютамидина А, биологически активный изомер которого имеет *R*-конфигурацию.

Каталитическая активность аминспиртов карановой и пинановой структур

Показано, что эта реакция весьма эффективно катализируется аминспиртами каранового ряда. Реакцию проводили в среде дихлорметана при комнатной температуре. Было установлено, что в присутствии соединения **5** за 24 ч реакции значение энантиомерного избытка *S*-изомера **30b** достигает 84%. Далее проведена серия опытов (варьировались тем-

пература, количество катализатора, растворитель и время реакции), в ходе которой было показано, что максимальные значения энантиомерного избытка 90–96% достигаются при проведении альдольного сочетания в среде толуола и ацетона. Выходы продуктов при этом также высоки и достигают 93% (табл. 1). Однако в толуоле реакция идет значительно быстрее (20–27 ч).

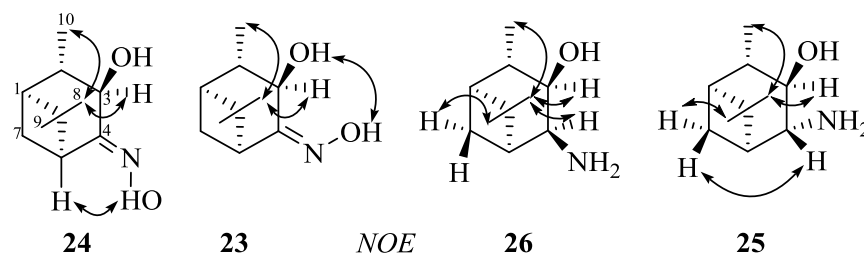


Рис. 3. NOE-взаимодействия в ЯМР спектрах соединений **23–26**.

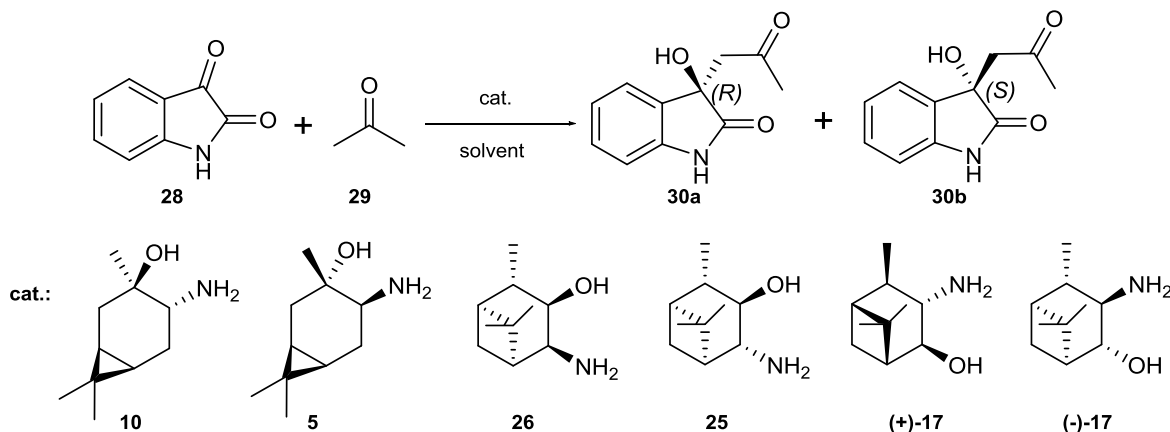


Схема 5. Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая аминспиртами.

Таблица 1

Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая аминспиртом карановой структуры **5**

№	Количество катализатора, мольн. %	Растворитель	Время реакции, ч	T, °C	Выход, %	ee, %	Конфигурация
1 ^a	20	CH ₂ Cl ₂	98	20	88	65	S
2	20	CH ₂ Cl ₂	94	40	13	27	S
3	20	PhCH ₃	20	20	77	78	S
4	20	PhCH ₃	65	+4	65	54	S
5	10	PhCH ₃	24	20	84	90	S
6	5	PhCH ₃	48	20	63	94	S
7	5	PhCH ₃	27	50	42	96	S
8	2	PhCH ₃	90	20	78	92	S
9	1	PhCH ₃	90	20	86	91	S
10	20	(Me) ₂ CO	110	20	93	90	S
11	5	(Me) ₂ CO	43	20	45	60	S
12	5	(Me) ₂ CO	23	56	95	45	S

^a реакцию проводили без воды.

Таблица 2

Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая 20 моль% аминспиртов карановой структуры **6,10,11** в толуоле при комнатной температуре

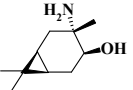
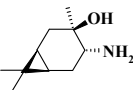
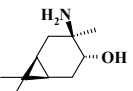
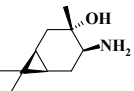
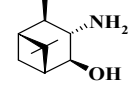
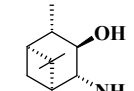
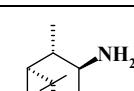
№	Катализатор	Время реакции, ч	Выход, %		е, %		Конфигурация
			мат.	осад.	мат.	осад.	
1		168	45	42	0	0	рацемат
2		21	53	48	93	>99	<i>R</i>
3		70	15	82	8	3	<i>S</i>

Таблица 3

Альдольная реакция изатина с ацетоном, катализируемая 20 моль% аминспиртов карановой и пинановой структур в толуоле при комнатной температуре

№	Катализатор	Время реакции, ч	Выход, %		е, %		Конфигурация
			мат.	осад.	мат.	осад.	
1 ^a		20	17	83	73	88	<i>S</i>
2		24	34	66	91	98	<i>S</i>
3		72	30	70	93	93	<i>R</i>
4		24	40	60	92	99	<i>R</i>

Поскольку в среде толуола скорость конденсации изатина с ацетоном значительно выше, то последующие серии опытов проводили с использованием его в качестве растворителя.

Как видно из табл. 2, наилучшие результаты были достигнуты при использовании катализатора **10** (см. схему 1). За 21 ч реакции в его присутствии значение энантиомерного избытка *R*-изомера **30a** превышает 99%. Примечательно, что при проведении конденсации в среде толуола продукты **30a** и **30b** частично выпадали в виде осадка. Маточник хроматографировали и анализировали методом ВЭЖХ.

Аналогичная серия опытов была проделана с использованием катализаторов пинановой структуры (табл. 3).

Максимальное значение энантиомерного избытка *R*-изомера **30a** 99% (табл. 3) достигалось за 24 ч реакции при использовании в качестве катализатора соединения **17**. Проведение альдольного сочетания в присутствии другого энантиомера **17** также протекает с высокой энантиоселективностью, однако в этом случае образуется *S*-изомер **30b**.

В ходе работы были подобраны оптимальные условия для энантиоселективного органокаталитического синтеза 3-ацетонил-3-гидроксиоксиндолона – предшественника ряда фи-

зиологически активных соединений. Растворитель – толуол, время реакции – 21–24 ч, количество катализатора – 20 моль%, температура – комнатная.

Литература

1. Mukherjee S., Yang J.W., Hoffman S., List B. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 5471–5569.
2. Xu L.-W., Lu Y. // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6. P. 2047–2053.
3. Zheng S., Schienebeck C.M., Zhang W., Wang H.-Y., Tang W. // *Asian J. Org. Chem.* 2014. V. 3. P. 366–376.
4. Lehnert T., Ozuduru G., Grugel H., Albrecht F., Telligmann S.M., Boysen M.M.K. // *Synthesis*. 2011. V. 17. P. 2685–2708.
5. Narayanaperumal S., Rivera D.G., Silva R.C., Paixao M.W. // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. P. 2756–2773.
6. Vega-Penaloza A., Sanchez-Antonio O., Escudero-Casao M., Tasnadi G., Fulop F. & Juaristi E. Stereoselective Synthesis of Chiral Pyrrolidine Derivatives of (+)- α -Pinene Containing a β -Amino Acid Moiety // *Synthesis*. 2013. V. 45(17). P. 2458–2468.
7. Siyutkin D.E., Kucherenko A.S., Frolova L.L., Kuchin A.V., Zlotin S.G. 2-Hydroxy-3-[(S)-prolinamido]pinanes as novel bifunctional organocatalysts for asymmetric aldol reactions in aqueous media // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2011. V. 22(12). P. 1320–1324.
8. Siyutkin D.E., Kucherenko A.S., Frolova L.L., Kuchin A.V., Zlotin S.G. N-Pyrrolidine-2-ylmethyl-2-hydroxy-3-aminopinanes as novel organocatalysts for asymmetric conjugate additions of ketones to α -nitroalkenes // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2013. V. 24 (12). P. 776–779.
9. Нигматов А.Г., Кучин А.В., Злотин С.Г. Новые хиральные органокатализаторы на основе 2-гидрокси-3-аминопинана в асимметрическом синтезе производных кумарина // *Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов IX Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых*. Сыктывкар - Москва, 2015. С. 131.
10. Paquette L.A., Ross R.J., Shi Y.-J. *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. P.1589.
11. Cocker W., Grayson D.H. *Tetrahedron Lett.* 1969. V. 51. P. 4451.
12. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. P. 6094.
13. Cimarelli C., Fratoni D., Palmieri G. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2011. V. 22. P. 603.
14. Fringuelli F., Pizzo F., Vaccaro L. *Synthesis*. 2000. V. 5. P. 646.
15. Sivik M.R., Stanton K.J., Paquette L.A. *Org. Synth.* 1995. V. 72. P. 57.
16. Bosiak M.J., Krzemiński M.P., Jaisankar P., Zaidlewicz M. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2008. V. 19(8). P. 956.
17. Burak K., Chabudzinski Z., *Pol. J. Chem. (Roczn. Chem.)*. 1981. V. 55(2). P. 387.
18. Kulhánek J., Bureš F., Šimon P., Bernd Schweizer W. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2008. V. 19(21). P. 2462.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОИДОВ

Гырдымова Ю.В., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Одной из основных задач современной синтетической органической химии является получение новых биологически активных веществ. В этом плане весьма привлекательно выглядят терпеноиды – природные соединения, содержащиеся в эфирных маслах растений и живицах большинства хвойных деревьев. На сегодняшний день наиболее изучены монотерпеноиды: синтезированы различные их производные и изучены биологические свойства [1–5]. Сесквитерпеноиды имеют широкий спектр биологической активности. Так, например, ка-

риофиллен и его производные – запатентованные препараты гепатопротекторного действия [6], а кариофилленоксид – потенциальное терапевтическое средство для профилактики и лечения рака [7]. Однако данных о селективном синтезе производных кариофилленоксида немного. Во многом это обусловлено лабильностью рассматриваемого сесквитерпеноида и его склонностью к различным перегруппировкам в ходе химических превращений. Поэтому разработка методов селективной функциона-

лизации кариофилленоксида на сегодняшний день остается актуальной задачей.

Одним из способов селективной модификации кариофилленоксида может служить функционализация его серосодержащими реагентами. Кроме того, серосодержащие сесквитерпеновые производные могут быть биологически активными.

Известно, что некоторые природные сульфоксиды проявляют нейропротекторные, противомикробные, противогрибковые и противовоспалительные свойства [8], а соединения со свободными SH-группами и/или дисульфидными S—S- связями – антиоксидантную и антирадикальную активности [9–14]. Перспективными антиоксидантами являются монотерпеновые ди- и бис-сульфиды [15–17].

Исходя из всего вышеизложенного, серосодержащие кариофилланы и продукты их окисления могут быть потенциальными биологически активными веществами.

В представленной работе мы синтезировали ряд серосодержащих сесквитерпеновых соединений: сульфидов, сульфоксидов и сульфонов.

Окисление алкил(4,5-эпокси-кариофиллан-15-ил)сульфидов

Окисление синтезированных ранее этил(4,5-эпокси-кариофиллан-15-ил)сульфида **1**, бензил(4,5-эпокси-кариофиллан-15-ил)сульфида **2**, *p*-нитробензил(4,5-эпокси-кариофиллан-15-ил)сульфида **3** [18] до сульфинильных и сульфонильных производных проводили с использованием *m*-хлорпероксибензойной кислоты (*m*-CPBA) и системы *трет*-бутилгидропероксид (*t*-BuOOH)–ацетилацетонат ванадила [VO(acac)₂].

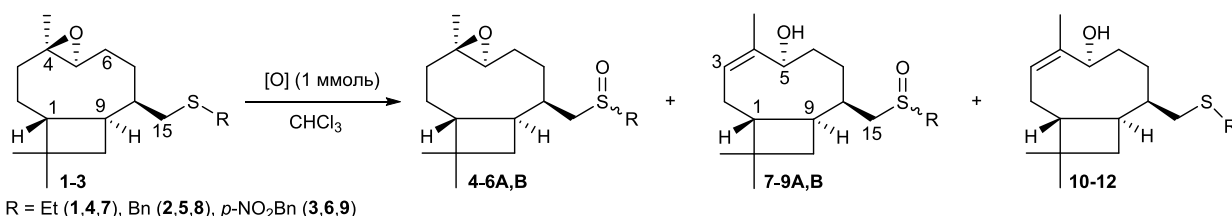


Схема 1. R = Et (**1,4,7**), Bn (**2,5,8**), *p*-NO₂Bn (**3,6,9**).

Сульфоксиды **4A,B** образуются в равных количествах. Кроме сульфоксидов **4–6** выделены окисленные продукты **7–9 A,B** с изомеризованными структурами сесквитерпеновых фрагментов (общий выход до 54%). Диастереомерные сульфоксиды **7** и **8** разделить не уда-

лось ввиду близкой хроматографической подвижности изомеров.

Действием эквимольных количеств *m*-CPBA на сульфиды **1–3** получены диастереомерные сульфоксиды **4–6A,B** с общими выходами 30–95% (схема 1).

Практически во всех случаях окисление протекает нестереоселективно с образованием диастереомерных сульфоксидов **A, B** в равных количествах. При окислении бензил(4,5-эпокси-кариофиллан-15-ил)сульфида один из диастереомеров **5** образуется в большем количестве (*de* 23%). Определить конфигурацию хиральных атомов S в полученных сульфоксиде не представляется возможным.

Неожиданными продуктами окисления оказались сульфоксиды **7–9A,B** (выходы до 30%), в структурах которых вместо эпоксидных циклов имеется OH-группа и двойная связь в положении 3 сесквитерпенового макроцикла. В ИК спектрах соединений **7–9** присутствуют характерные полосы поглощения OH-групп в области 3367–3387 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы атомов C⁵, связанные группой OH, наблюдаются в диапазоне 70.36–70.57 м.д., а сигналы протонов H⁵ – при 4.46–4.57 м.д. Кроме того, в спектрах ЯМР ¹³C соединений **7–9** сигналы атомов углерода C³ и C⁴, находящихся при двойной связи, наблюдаются в слабом поле (125.21 и 139.06 м.д.), и сигнал протона H³ в спектрах ЯМР ¹H в области 5.42–5.53 м.д.

При использовании окислительной системы *t*-BuOOH–VO(acac)₂ на сульфиды **1–3** приводит к образованию сульфоксидов **4–6** с меньшими выходами (38%), чем при действии *m*-CPBA, но с большей стереоселективностью в отношении сульфидов с бензильными заместителями **2, 3**, которые образуются в виде единственных диастереомеров **5A** и **6A**.

Низкие выходы целевых сульфоксидов при использовании системы *t*-BuOOH–VO(acac)₂ объясняются неполной конверсией субстратов (30–91%). Помимо непрореагировавших соединений из реакционных смесей были выделены

также сульфиды **10–12** с изомеризованными структурами терпеновых фрагментов.

Окислением сульфидов **1–3** избытком *m*-CPBA синтезировали сульфоны **13–15** (схема 2).

В ИК-спектрах продуктов **13–15** имеются характерные полосы поглощения SO₂- групп при 1130 и 1301 см⁻¹. Кроме соединений **13–15** из реакционной смеси выделены сульфоны **16–18** – продукты изомеризации–окисления сульфидов **1–3**. Сульфон **16** (R = Et) образуется в незначительном количестве (30%). При окислении сульфидов **2, 3** с бензильными заместителями в большей степени образуются 3,4-эпоксипроизводные **17** (65%) и **18** (55%). Об образовании 3,4-эпоксисульфонов **16–18** свидетельствует наличие в ИК-спектрах характерных полос поглощения групп OH (3487 см⁻¹) и SO₂ (1120 и 1301 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹³C рассматриваемых соединений сигналы атомов C³ и C⁴, связанных с эпоксидными циклами, находятся в интервалах 74.71–74.85 и 63.87–

63.95 м.д. соответственно. *R*-конфигурации хиральных центров C³ и C⁵ сульфонов **16–18** устанавливали по взаимодействиям протонов H³ и H⁹, H⁵ и H¹ в спектрах ЯМР NOESY (рис. 1).

Анализируя состав полученных продуктов окисления, мы предположили, что окислители помимо своих основных функций катализируют изомеризацию сесквитерпенового скелета. Присутствие в реакционных смесях сульфоксидов и сульфонов с исходными и изомеризованными структурами свидетельствует о том, что окисление и перегруппировка в аллиловые спирты (с последующим окислением) протекают одновременно. Это предположение подтверждают выделенные из реакционных смесей сульфиды **10–12**. По-видимому, наличие электроноакцепторных групп в структурах субстратов способствует изомеризации кариофилланового скелета.

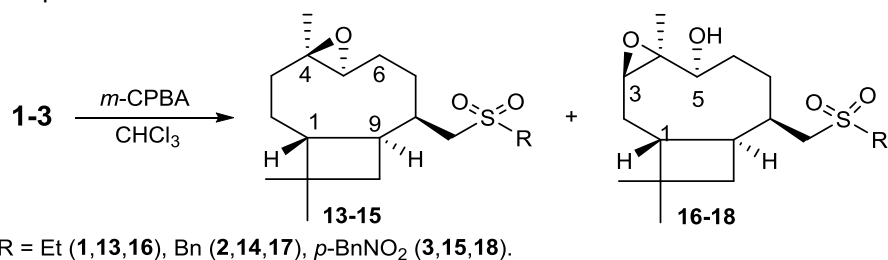


Схема 2. Схема синтеза сульфонов **13–15** окислением сульфидов **1–3** избытком *m*-CPBA.

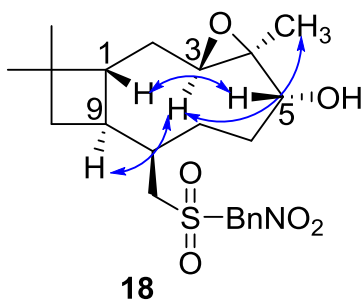


Рис. 1. *R*-конфигурация хиральных центров C³ и C⁵ сульфонов **16–18**.

Направленный синтез 3,4-эпоксикариофилланилсульфонов

5-гидроксикариофилл-3-ен-15-тиол **20** (выход 40–45%) получали изомеризацией 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиола в кипящем бензоле в присутствии моногидрата *l*-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) в качестве катализатора (схема 3).

Дополнительно в реакции образуются кариофилл-4-ен-15-тиол **21** и изокариофилл-4-ен-15-тиол **22** – продукты изомеризации и дегидратации тиола **19**.

В ИК-спектре гидрокситиола **20** имеется полоса поглощения группы OH при 3296 см^{-1} . В спектре ЯМР ^{13}C исчезают сигналы атомов C^4 и C^5 эпоксидного цикла (60.17 и 65.38 м.д.), и появляется сигнал атома C^5 , связанного с группой OH, при 70.66 м.д., а также сигналы атомов $\text{C}^3=\text{C}^4$ связи в области 125.02 и 139.35 м.д. В спектре ЯМР ^1H сигналы атомов H^3 и H^5 проявляются при 5.43–5.56 и 4.60 м.д. соответственно. *R*-конфигурацию атома C^5 и *Z*-конфигурацию связи $\text{C}^3=\text{C}^4$ в терпеновом макроцикле соединения **20** установили по NOE-взаимодействиям протонов H^5 и H^1 , H^3 и H^9 .

Нуклеофильным взаимодействием тиола **20** с алкилгалогенидами получены сульфиды **10–**

12 с такими же заместителями, что и у соединений **1–3** (схема 4).

Полученные сульфиды **10–12** окисляли избытком *m*-CPBA до сульфонов **16–18** с выходами 65–70%.

Синтез симметричных дисульфидов

Симметричный ди(4,5-эпоксикариофилл-9-илметил)дисульфид **23** с количественным выходом получали окислительной димеризацией 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиола молекулярным йодом в этаноле (схема 5).

Изомеризацией дисульфида **23** (катализатор $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) синтезировали ди(5-гидроксикариофилл-3-ен-8-илметил)дисульфид **24** с выходом 50%. В спектре ЯМР ^{13}C соединения отсутствуют сигналы атомов C^4 и C^5 эпоксидных циклов и появляются сигналы атомов $\text{C}^5\text{--OH}$ при 70.66 м.д. и атомов C^3 и C^4 при двойной связи в области 125.02 и 139.35 м.д. В спектрах ЯМР ^1H сигналы атомов H^3 и H^5 наблюдаются в интервалах 5.43–5.56 и 4.60 м.д. соответственно. *R*-конфигурации атомов C^5 и *Z*-расположение связей $\text{C}^3\text{--C}^4$ и $\text{C}^3'\text{--C}^4'$ в терпеновых макроциклах установили по NOE-взаимодействиям протонов H^5 и H^1 , H^3 и H^9 , что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

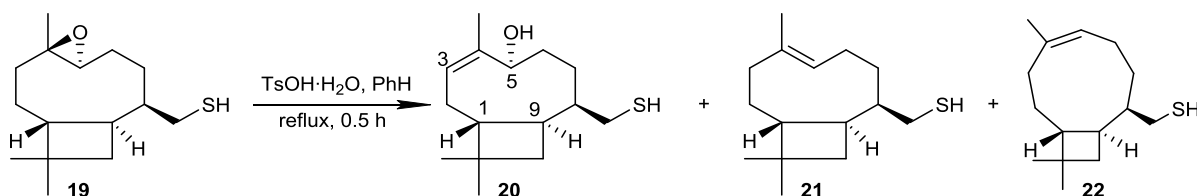
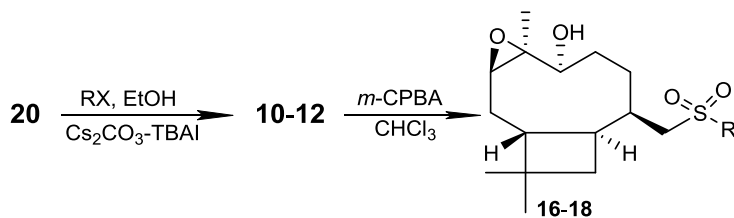


Схема 3. Получение 5-гидроксикариофилл-3-ен-15-тиол **20**.



$\text{R} = \text{Et}$ (**10**, **16**), Bn (**11**, **17**), $p\text{-NO}_2\text{Bn}$ (**12**, **18**); $\text{X} = \text{Cl}$, Br .

Схема 4. Получение сульфидов **10–12**.

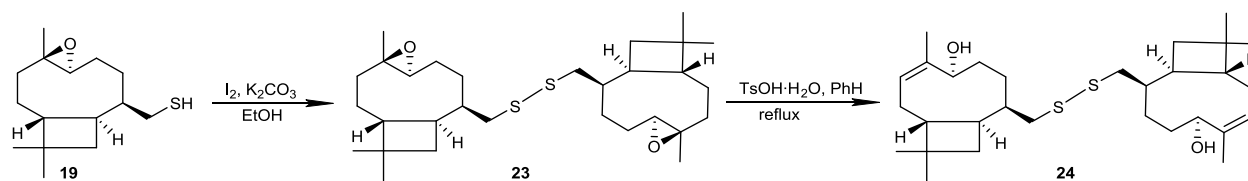


Схема 5. Получение симметричного ди(4,5-эпоксикариофилл-9-илметил)дисульфида.

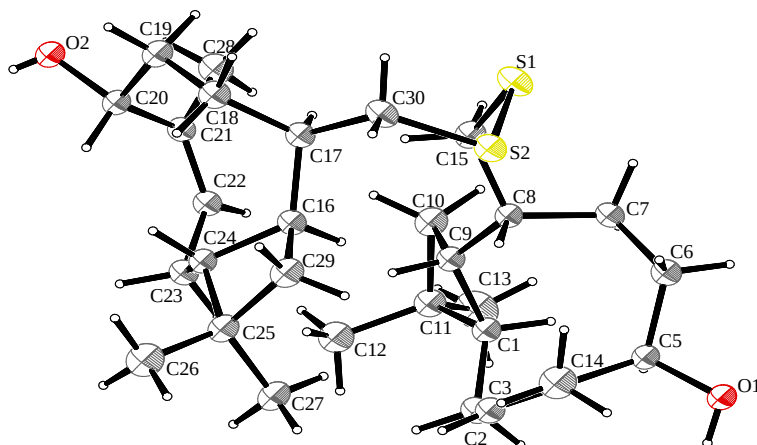


Рис. 2. Структура дисульфида 24 по данным PCA.

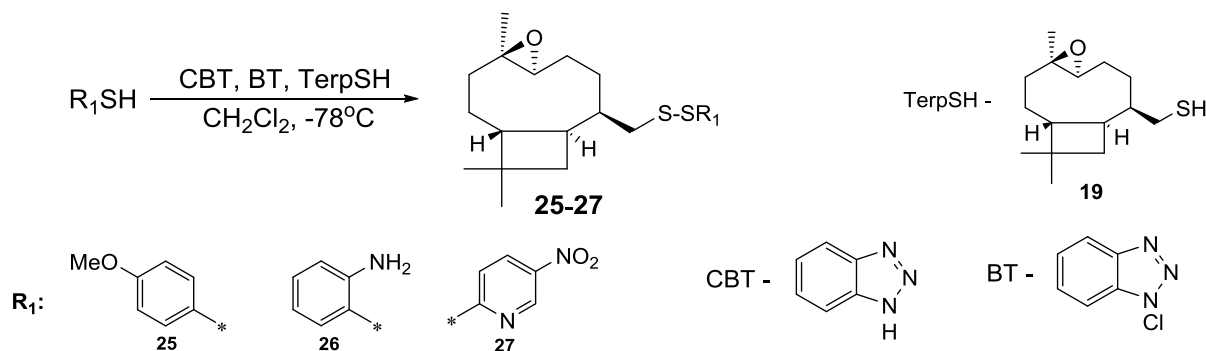


Схема 6. Получение несимметричных дисульфидов 25–27.

Синтез несимметричных сульфидов

Несимметричные дисульфиды **25–27** с выходом до 72% получали из тиола **1** и ароматических и гетероциклических тиолов с использованием системы 1-хлоробензотриазол (BtCl) – бензотриазол (BtH) в CH_2Cl_2 (схема 6) [19].

Строение всех синтезированных дисульфидов доказано комплексом спектральных характеристик.

Выводы

В представленной работе проведено окисление кариофиллановых сульфидов. Показано, что окислители помимо своих основных функций являются катализаторами изомеризации сесквитерпеновых эпоксипроизводных в аллиловые спирты. Образование соединений как с исходной, так и с изомерной структурой терпеноидов.

новых фрагментов (в том числе сульфидов **10–12**) позволяет предположить, что реакции окисления и изомеризации (с последующим окислением) протекают в реакционной смеси параллельно. Синтезированы симметричные и несимметричные дисульфиды. Все химические превращения сопровождаются сохранением кариофиллановой структуры терпеноида.

Литература

1. Banach A., Scianowski J., Ozimek P. The use of sulfides derived from carane, *P*-mentane, pinane, and bornane in the synthesis of optically active epoxides // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2014. № 189. P. 274–284.
2. Taj S.S., Shah A.C., Lee D., Newton G., Soman R. Asymmetric methylene transfer reactions II: Asymmetric synthesis of oxiranes

- from carbonyl compounds by methylene transfer reaction using chiral *S*-neomentyl and *S*-exo-2-bornyl sulfoximines // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1995. V. 6. P. 1731–1740.
3. Nikitina L.E., Startseva V.A., Vakulenko I.A., Khismatulina I.M., Lisovskaya S.A., Glushko N.P., Fassakhov R.S. Synthesis and antifungal activity of compounds of the pinane series // *J. Pharm. Chem.* 2009. Vol. 43. № 5. P. 251–254.
 4. Gavrilov V.V., Startseva V.A., Nikitina L.E., Lodochnikova O.A., Gnezdilov O.I., Lisovskaya S.A., Glushko N.I., Klimovitskii E.N. Synthesis and antifungal activity of sulfides, sulfoxides, and sulfones based on (1*S*)-(-)- β -pinene // *J. Pharm. Chem.* 2010. Vol. 44. № 3. P. 126–129.
 5. Измest'ев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Синтез оптически активных дисульфидов и тиосульфонов метанового ряда // *ХПС*. 2011. № 1. P. 43–47.
 6. Гетьман М.А., Герч Ю. Патент RU WO 2013184036 A2 «Гепатопротекторное средство», 2013.
 7. Park K.-R., Nam D., Yun H.-M., Lee S.-G., Jang H.-J., Sethi G., Cho S.K., Ahn K.S. β -caryophyllene oxide inhibits growth and induces apoptosis through the suppression of PI3K/AKT/mTOR/S6K1 pathways and ROS-mediated MAPKs activation // *Cancer Lett.* 2011. № 312. P. 178–188.
 8. Wen Z.-H., Chao C.-H., Wu M.-H., Sheu J.-H. A neuroprotective sulfone of marine origin and the *in vivo* anti-inflammatory activity of an analogue // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. № 45. P. 5998–6004.
 9. Gautam N., Dixit Y., Dixit R., Gupta S.K., Gautam D.C. An Efficient Synthesis and Antimicrobial Studies of Bioactive 4*H*-1,4-Benzothiazine and Their Sulfone Derivatives // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2013. № 188. P. 1127–1136.
 10. Barbuceanu S.-F., Ilies D.C., Saramet G., Uivarosi V., Draghici C., Radulescu V. Synthesis and Antioxidant Activity Evaluation of New Compounds from Hydrazinecarbothioamide and 1,2,4-Triazole Class Containing Diarylsulfone and 2,4-Difluorophenyl Moieties // *Int. J. Mol. Sci.* 2014. № 15. P. 10908–10925.
 11. Malladi S.R., Anisetti R., Rao P.R. A Facile Synthesis, *In vitro* Antiinflammatory and Antioxidant activity of Novel Benzimidazolopyrano[2,3-*d*][1,3]thiazolocarboxitriles // *Indian J. Pharm. Sci.* 2014. V. 76. № 6. P. 510–518.
 12. Munchberg U., Anwar A., Mecklenburg S., Jacob C. Polysulfides as biologically active ingredients of garlic // *Org. Biomol. Chem.* 2007. № 5. P. 1505–1518.
 13. Petersen Shay K., Moreau R.F., Smith E.J., Hagen T.M. Is α -lipoic acid a scavenger of reactive oxygen species *in vivo*? Evidence for its initiation of stress signaling pathways that promote endogenous antioxidant capacity // *IUBMB Life*. 2008. № 60. P. 362–367.
 14. Liu S.-G., Ren P.-Y., Wang G.-Y., Yaoc S.-X., He X.-J. Allicin protects spinal cord neurons from glutamate-induced oxidative stress through regulating the heat shock protein 70/inducible nitric oxide synthase pathway // *Food Funct.* 2015. № 6. P. 320–329.
 15. Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Shevchenko O.G., Sukrusheva O.V., and Kutchin A.V. New sulfur-containing antioxidants based on 2,6-diisobornylphenol // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. V. 65. № 3. P. 721–726.
 16. Pestova S.V., Izmet'ev E.S., Shevchenko O.G., Rubtsova S.A., Kuchin A.V. Synthesis and membranoprotective properties of new disulfides with monoterpene and carbohydrate fragments // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2015. V. 64. № 3. P. 723–731.
 17. Pestova S.V., Izmet'ev E.S., Shevchenko O.G., Rubtsova S.A., Kuchin A.V. Synthesis and membrane protective activity of bis-sulfides derived from monoterpenoids and monosaccharides // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017. V. 43. № 3. P. 302–310.
 18. Gyrdymova Yu.V., Sudarikov D.V., Rubtsova S.A., Slepukhin P.A., Kutchin A.V. Synthesis of 4,5-epoxycaryophyll-9-yl-methanethiol and sulfides based on it // *Chem. Nat. Compd.* 2017. V. 3. № 17. P. 463–467.
 19. Hunter R., Caira M., Stellenboom N. Inexpensive, One-Pot Synthesis of Unsymmetrical Disulfides Using 1-Chlorobenzotriazole // *J. Org. Chem.* 2006. № 71. P. 8268–8271.

МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХИТИНА В ЗОЛЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мартаков И.С., Торлопов М.А., Михайлов В.И., Кривошапкин П.В. Ситников П.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

В работе предложены механизмы управления процессами структурообразования и взаимного ориентирования стержневидных частиц нанокристаллического хитина (НКХ) в водной среде. Основным рычагом регулирования ориентации и структуры в дисперсиях стержневидных частиц являются действие электролита и подбор концентрации дисперсной фазы. Сопоставляя реологические данные, поверхностные свойства и расчеты по теории ДЛФО можно заключить, что в дисперсиях НКХ образуются ориентированные домены с преимущественно параллельной ориентацией стержневидных частиц при концентрациях электролита 20–150 мМ. Сцепление происходит за счет коагуляции в дальнем потенциальном минимуме через прослойку воды. При концентрации электролита более 150 мМ системы претерпевают золь-гель переход, с формированием седиментационно-устойчивой во времени трехмерной структуры, для которой характерно обратимое разрушение (тиксотропия) в поле сдвиговой деформации. Системы с параллельной ориентацией частиц НКХ проявляют эффект дuple-лучепреломления в потоке.

Введение

Гидрозоли нанокристаллического хитина (НКХ) и нанокристаллической целлюлозы - структурные производные соответствующих полисахаридов - рассматриваются в качестве систем для формирования наполненных наночастицами материалов [1], модификаторов реологических свойств, средств доставки лекарств, темплатных сред в органическом и неорганическом синтезе. На их основе предлагается получение биосовместимых пленок, нитей, гелей [2–4].

Природный хитин построен из повторяющихся звеньев N-ацетил-D-глюкозамина, объединенных в структурно-неоднородные фибриллы, состоящие из высокоупорядоченных (кристаллических) и аморфных областей. Наиболее распространенные способы получения частиц НКХ основаны на контролируемой де-

кисотно-катализируемого гидролиза, который с большей скоростью проходит в аморфных областях фибрилл [5, 6]. В результате получают стержнеобразные частицы с несколько различающимися характеристиками в зависимости от исходного сырья, способа контролируемой деструкции и выделения коллоида.

Системы, дисперсная фаза которых состоит из стержнеобразных частиц, обладают набором особых свойств. Для части таких систем, например, нанокристаллической целлюлозы [7], бемита [8], наблюдается образование жидкокристаллического состояния, также описанное и для золь НКХ [9]. Анизотропная форма частиц оказывает большое влияние на реологические свойства дисперсий, а их способность образовывать трехмерные структурированные системы увеличивается с ростом соотношения длина-диаметр [10]. По сравнению с коллоидами сферических частиц, системы, включающие стержневидные частицы, обладают более высокими значениями динамической вязкости и более выраженными псевдопластичными свойствами при тех же объемных концентрациях дисперсной фазы [11].

Добавление электролита влияет и на агрегативную устойчивость дисперсий, способствует спонтанному разделению мезофазы в случае систем, способных к ее образованию [12], и на структурно-механические свойства. Агрегирование частиц сопровождается уменьшением межфазной энергии, перестройкой структуры, что в свою очередь находит отражение в реологических свойствах системы, в процессах коагуляционного упрочнения или разжижения. Этот эффект связан с изменениями в строении двойного электрического слоя, окружающего частицы с высоким зарядом поверхности и является распространенным фактором, требующим учета в химико-технологических и природных процессах. Теоретическое описание и количественная оценка энергетического барьера и коагуляционной устойчивости дисперсий могут быть даны с привлечением метода ДЛФО и его приложений [13]. Согласно этой теории устойчивость заряженных коллоидных частиц определяется балансом сил отталкива-

ния между одноименно заряженными ДЭС и силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Для не-сферических частиц этот баланс, а, следовательно, агрегативная устойчивость, определяется, кроме прочего, взаимной ориентацией частиц. При низкой ионной силе главенствующими являются силы отталкивания; в системе с высокой ионной силой - силы притяжения.

В представляемой работе исследованы способы регулирования процессов устойчивости и структурообразования, происходящих в гидрозолях НКХ под влиянием изменяющейся ионной силы. Для изучения процессов структурообразования в широком диапазоне концентрации фонового электролита использованы дисперсии с низким содержанием дисперсной фазы, что позволило применить комплексный подход на основе рассеяния света и реологии систем, дополнив полученные результаты расчетными приближениями теории ДЛФО.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

Водную дисперсию НКХ получали гидролизом хитина, выделенного из панцирей крабов (ЗАО «Биопрогресс») 3.0 М соляной кислотой [14]. Выделение фракции частиц осуществлялось центрифугированием. Очистка полученной водной дисперсии НКХ проводилась диализом (CelluSep, размер пор 12–14 кДа). Содержание частиц в золе определяли методом гравиметрии. Образцы с массовой долей НКХ 1,0 %, 0,3 % и 0,03 % обозначены ChN1, ChN2, ChN3, соответственно.

Исследование рельефа поверхности проводили с использованием атомно-силового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме (tapping mode) и зондов марки HA_NC (серия ETALON, НТ-МДТ, Россия). Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Gwyddion 2.43 и Nova 1.0.26.

Рентгенографический анализ проводили на приборе XRD-600 «Shimadzu». Дифракционная интенсивность измерялась в интервале углов дифракции 2θ от 5 до 40° с шагом 0.05°, расчет индекса кристалличности ($I_{кр}$) осуществляли с использованием уравнения (1).

(1)

где I_c – индекс кристалличности (%); $I_{(110)}$ – интенсивность пика 2θ кристаллической части,

район $2\theta=20^\circ$; $I_{(ам)}$ – минимум интенсивности 2θ (относимый к аморфной части, $2\theta=16^\circ$) [15, 16].

Реологические свойства золь НКХ исследованы с помощью программируемого реометра Brookfield DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories Inc., USA), снабженным адаптером для малого количества образца и шпинделем SC4-18. Перед измерением образец помещали в измерительную ячейку и термостатировали в течение 30 мин. Продолжительность эксперимента при измерении в точке наблюдения составляла 20 с. Все измерения проводили при температуре $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В случае менее вязких золь наблюдались некоторые колебания показателей при низких скоростях сдвига (ниже 10 с^{-1}).

Оптические снимки получали через скрещенные поляризаторы в режиме макросъемки на фотоаппарате Canon 50D при постоянном перемешивании дисперсий (700 rpm).

Фотометрические измерения проводили с помощью спектрофотометра Экрос ПЭ-5400УФ при длине волны 560 нм. Размеры и электрокинетические потенциалы (ЭКП) частиц НКХ в водных дисперсиях определяли методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS с учетом их вязкости. В опытах по коагуляции в качестве электролита-коагулянта использовали хлорид калия с концентрацией 1–200 mM. Все измерения гидродинамических размеров проводились при температуре 25°C с использованием разбавленных дисперсий НКХ (ChN2 и ChN3), в которых частицы ориентированы в случайном порядке. Естественное значение pH исследуемой системы составляло 4.5. Растворы электролита и дисперсии НКХ готовились с использованием деионизированной воды.

Для определения энергии парного взаимодействия частиц НКХ была использована классическая теория ДЛФО, учитывающая электростатическую (V_r) и молекулярную (V_a) составляющие расклинивающего давления

$$V = V_r + V_a \quad (2)$$

Расчет проводили в предположении формы частиц нанохитина в виде прямого параллелепипеда с шириной w и длиной L . Электростатическая и молекулярная составляющие были рассчитаны по формулам [17]:

$$V_r^{P,C} = 64\pi k T \gamma^2 S \frac{1}{\kappa} (-\kappa h) \quad (3)$$

$$\text{где } \gamma = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right) \quad (4)$$

$$V_a^{P,C} = -\frac{A}{12\pi h^2} S \quad (5)$$

где n – концентрация ионов электролита; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; κ – параметр Дебая (м^{-1}); ψ_0 – потенциалы взаимодействующих частиц (В); h – расстояние между поверхностями частиц (м); A – константа Гамакера; S – площадь контакта, которая равна πL и πw^2 для параллельной и скрещенной ориентации, соответственно. Для частиц НКХ значение константы A было принято равным $-1.2 \cdot 10^{-20}$ Дж [18].

Кислотно-основные свойства поверхности изучали методом потенциометрического титрования. Расчет рК (рК-спектр) проводили на основании экспериментальной кривой титрования водных суспензий. Все растворы титрантов, с концентрацией 0.1 моль/л готовили объемным разбавлением из стандарт-титров. Начальный объем титруемого гидрозоля составлял 51 мл, с концентрацией НКХ 10 г/л. Температура титруемого раствора в термостатируемой ячейке поддерживалась с точностью 0.25°C . Раствор перемешивали магнитной мешалкой. Значение рН измеряли для каждого добавления титранта после установления равновесия (15–20 мин). Титрование проводилось в среде аргона, в полипропиленовых стаканчиках с постоянной концентрацией фоновго электролита (KCl) 0.1 н, 0.01 н, 0.001 н. Подача титранта производилась в объеме 0.1 мл, а вблизи скачка потенциала – по 0.03 мл. Каждый образец титровался не менее трех раз.

Результаты и их обсуждение

Характеристики гидрозоля НКХ

Дисперсная фаза полученных гидрозолей представляет собой стержнеобразные частицы со средними размерами 200 ± 40 нм в длину и 7 ± 3 нм в диаметре (рис. 1а, б). Бимодальный характер распределения высоты наночастиц хитина на АСМ микрофотографиях (рис. 1с) с

максимумом при удвоенном значении (14 нм) связан с наложением частиц хитина друг на друга.

Частицы обладают высокоупорядоченной структурой, о чем свидетельствует значение $I_c = 0.95$. Для исходного хитина $I_c = 0.92$, что указывает на возрастание доли кристаллической части в результате неполного кислотного гидролиза. По результатам исследования суспензии НКХ методом динамического светорассеяния средний гидродинамический диаметр частиц в золе составлял 237.7 ± 3.6 нм, что сопоставимо со средней длиной нанокристаллов. Потенциал поверхности частиц $+53.3 \pm 0.8$ мВ сопоставим с результатами, известными для нанокристаллов хитина [19]. В результате сильного электростатического отталкивания частиц дисперсия является агрегативно-устойчивой. Степень деацетилирования, определенная с использованием метода потенциометрического титрования, составила 0.14.

На рис. 2 представлены фотографии водных дисперсий НКХ, полученные спустя 14 дней после их приготовления. Изображения (рис. 2, вертикальный ряд 4) свидетельствуют о том, что дисперсии НКХ седиментационно устойчивы при концентрации KCl до 30 мМ, независимо от содержания дисперсной фазы. Для образца ChN3 наблюдается формирование осадка в системах с концентрацией электролита 100 и 200 мМ (рис. 2, ряд 1). Образцы ChN1 и ChN2 остаются седиментационно устойчивыми во всем диапазоне концентраций электролита.

На фотографиях дисперсий НКХ, сделанных в поляризованном свете (рис. 2), видно, что часть образцов проявляет эффект двулучепреломления, характерный для оптически анизотропных материалов. Фотографии сделаны при постоянном перемешивании, то есть в поле механической нагрузки наблюдается появление доменов ориентированных частиц. В системе ChN1 эффект наблюдается до концентрации KCl = 30 мМ включительно (рис. 2, верхний ряд), а для ChN2 (средний ряд) до 100 мМ. Для наиболее разбавленной дисперсии ChN3 вне зависимости от условий наблюдается оптическая однородность.



Рис. 1. 2D (a), 3D (b) изображения и гистограмма распределения высоты (c) частиц нанокристаллического хитина с масштабом 2x2 мкм.

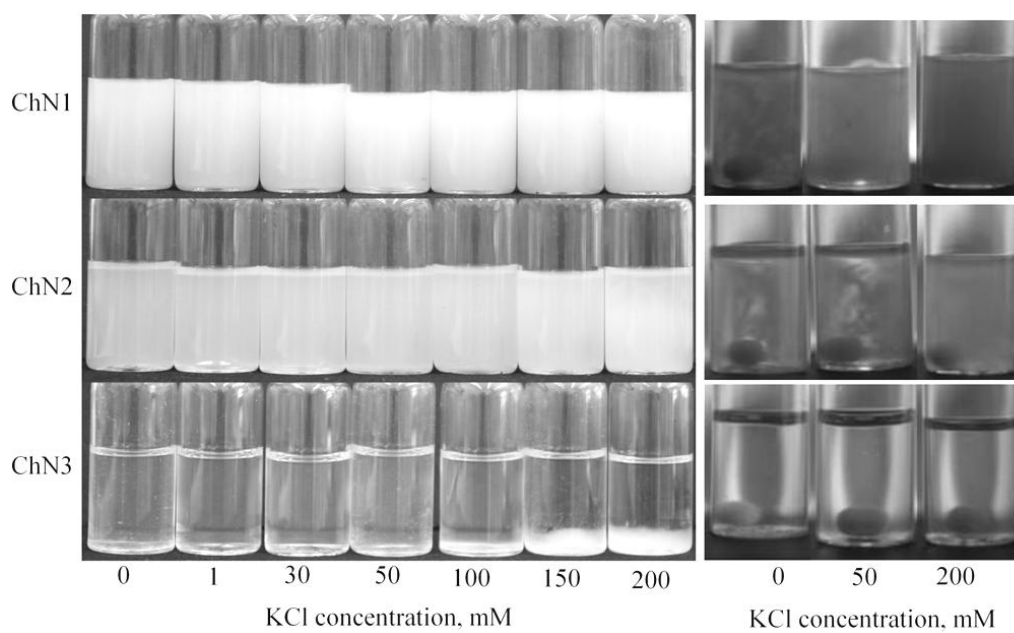


Рис. 2. Оптические фотографии дисперсий НКХ (слева) и фотографии в поляризованном свете (справа).

Реологические свойства гидрозоля НКХ

Реограммы гидрозолей НКХ с различным содержанием дисперсной фазы, полученные в системах без прибавления фонового электролита, представлены на рис. 3. Измерения выполнены при повышении, а затем при снижении скорости сдвига. Кривые течения (рис. 4а) демонстрируют рост значений напряжения сдвига (τ) с увеличением скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) и с возрастанием концентрации частиц НКХ. Величины динамической вязкости (η) убывают со снижением концентрации частиц и с увеличением скорости сдвига.

Графический вид зависимости η - $\dot{\gamma}$ для гидрозоля ChN1 (рис. 3б) характерен для неньютоновской жидкости, обладающей псевдопластичными свойствами. Характер кривых течения и зависимостей вязкости от скорости сдвига гидрозолей с более низкой концентрацией дисперсной фазы показывает, что эти жидкости также обладают слабо выраженными псевдопластичными свойствами. С ростом скорости сдвига величина динамической вязкости быстро выходит на плато с переходом в область квазиньютоновского течения.

Зависимость вязкости золя от концентрации дисперсной фазы в большинстве моделей объясняется процессами формирования кинематических единиц и агрегатов, включающих твердую фазу и захваченную жидкость. В системах с низкой концентрацией заряженных частиц вклад агрегатирования в аномалии

ламинарного течения дисперсионной среды минимален. Для низкоконтрированных дисперсий стержнеобразных частиц на первый план по влиянию на вязкость системы выходит параметр анизотропии частиц [11, 20, 21]. В дисперсиях НКХ анизотропия формы частиц приводит к их ориентации в направлении сдвигового воздействия с последующим резким падением динамической вязкости, что характерно для подобных систем. Ориентирующему действию механического поля противостоит броуновское движение. После уравнивания этих процессов с дальнейшим увеличением скорости сдвига вязкость системы выходит в область постоянных значений. Для части дисперсий НКХ с (ChN1 и ChN2) наблюдается эффект двулучепреломления в потоке (см. рис. 2), что выражается в формировании доменов ориентированных частиц. Наблюдаемый эффект повышения значений динамической вязкости в интервале низких напряжений сдвига и последующего сдвигового разжижения, по-видимому связан с первоначальным хаотичным расположением частиц и их агрегатов. С увеличением скорости сдвига в поле механических воздействий частицы ориентируются, формируются домены упорядоченных структур (см. рис. 3). Формирование таких доменных слоев продолжается с нарастанием скорости сдвига и, в конечном итоге, система переходит в режим квазиньютоновского течения.

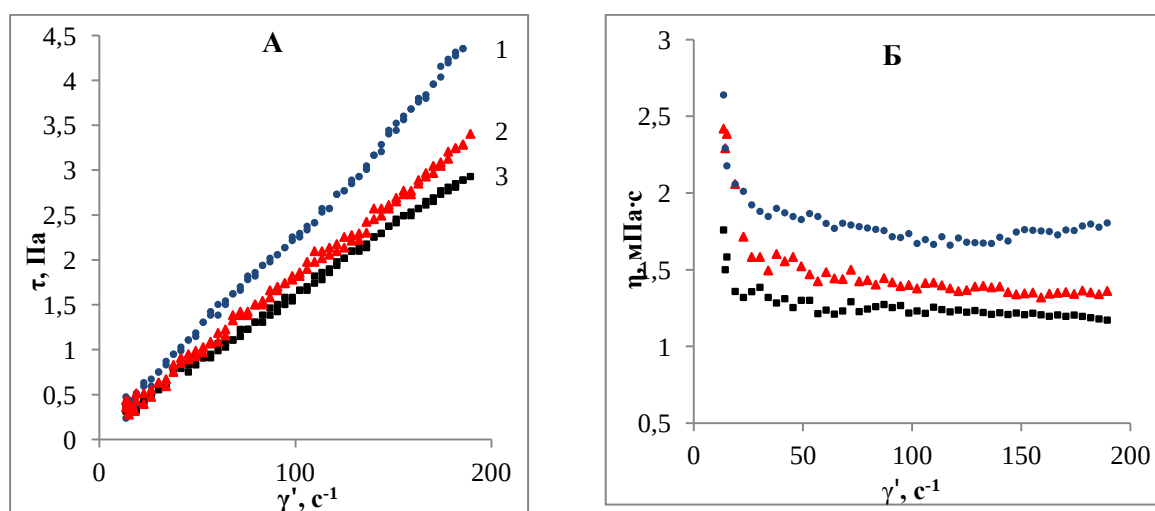


Рис. 3. Кривые течения (А) вязкости (Б) для гидрозолей НКХ: ChN1 (1); ChN2 (2); ChN3 (3). $c(KCl) = 0$.

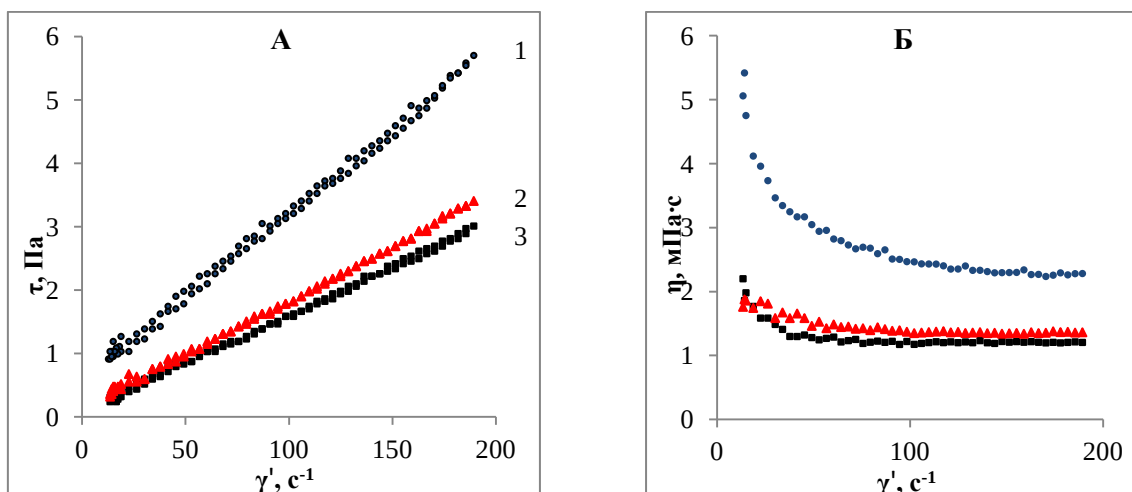


Рис. 4. Кривые течения (А) и вязкости (Б) для гидрозолей НКХ: ChN1 (1); ChN2 (2); ChN3 (3). $c(\text{KCl}) = 50 \text{ mM}$.

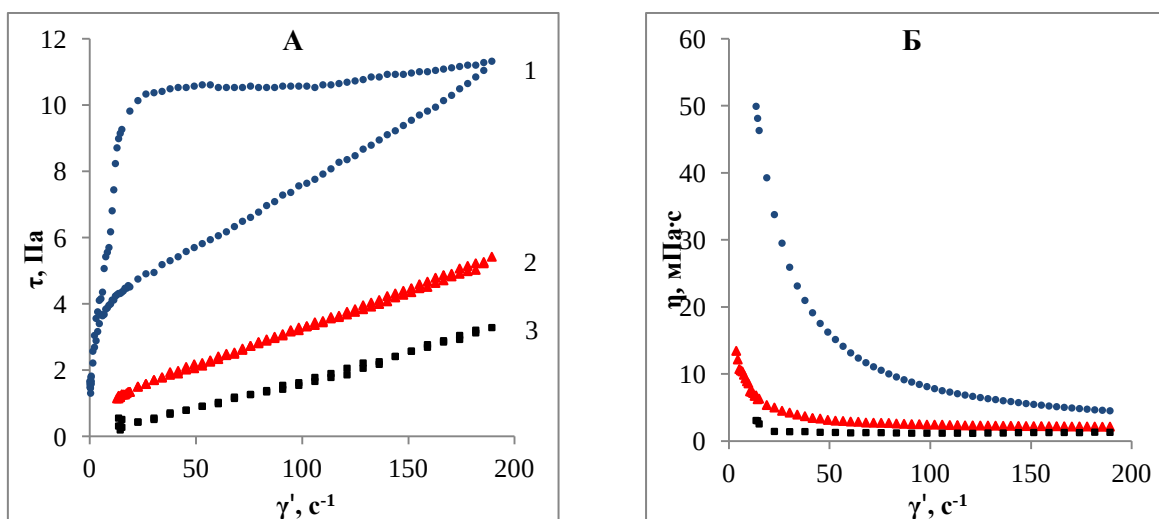


Рис. 5. Кривые течения (А) и кривые вязкости (Б) для гидрозолей НКХ: ChN1 (1); ChN2 (2); ChN3 (3). $c(\text{KCl}) = 200 \text{ mM}$.

Для частиц НКХ обладающих двойным электрическим слоем необходимо учитывать электровязкостный эффект. На рис. 4 и 5 представлены реограммы гидрозолей НКХ, полученные при концентрации электролита $C(\text{KCl}) = 50$ и 200 mM соответственно.

Характер кривых течения гидрозолей ChN2 и ChN3 (рис. 4, 5, кривые 2, 3) сходен с характером кривых, полученных без прибавления фонового электролита. Гидрозоли проявляют слабовыраженные свойства псевдопластичных жидкостей. Так, их кривые течения на исследованном участке скоростей сдвига близки к виду кривых, характерных для ньютоновских жидкостей, а значения динамической вязкости быст-

ро снижаются с ростом скорости сдвига и остаются постоянными выше скорости сдвига 50 c^{-1} .

Значительные изменения в реологических свойствах с увеличением ионной силы систем проявляются для гидрозолей ChN1 (кривая 1, рис. 4 и 5). При концентрации электролита выше 30 mM в системах наблюдаются нарастание тиксотропных свойств, высокая зависимость значений динамической вязкости от скорости сдвига во всем исследованном интервале, увеличение площади петли гистерезиса.

Величины площади петли гистерезиса для дисперсий НКХ в зависимости от концентраций электролита приведены в табл. 1.

Таблица 1

Площадь петли гистерезиса ($\text{мПа} \cdot \text{с}^{-1}$) кривых течения дисперсий НКХ

Концентрация KCl, mM	Образец	
	ChN1	ChN2
0	33.1	8.1
0.1	6.4	7.3
1	4.6	7.0
30	1.8	0.9
50	19.0	1.2
100	64.3	6.4
200	528.9	6.0

Представленные в табл. 1 данные являются качественной характеристикой тиксотропных свойств дисперсий НКХ. При увеличении с концентрации электролита для исследованных систем наблюдается нелинейное изменение значений площади петли гистерезиса с выраженным минимумом в области концентрации KCl при 30 мМ. С дальнейшим повышением концентрации электролита вплоть до 200 мМ наблюдается увеличение площади петли гистерезиса, что указывает на увеличение вклада тиксотропных свойств. Эти свойства определяются обратимым разрушением пространственной структуры в поле сдвиговой деформации (восходящая кривая). Разница в характере прямой и обратной кривых течения связана с тем, что тиксотропное восстановление структуры дисперсии НКХ после разрушения происходит медленно и в заданных условиях деформирования, коагуляционные структуры, образуемые дисперсной фазой, полностью не восстанавливаются. Степень тиксотропности увеличивается с ростом концентрации диспер-

сной фазы, о чем свидетельствуют более высокие величины площади гистерезисной петли на реограммах вязкости для системы ChN1.

Результаты изменения динамической вязкости гидрозолей НКХ в зависимости от концентрации дисперсной фазы и фонового электролита приведены в табл. 2.

В диапазоне концентраций электролита 0.1÷50 мМ значения динамической вязкости гидрозолей остаются на постоянном уровне, наблюдается небольшое повышение вязкости для гидрозоля ChN1 в крайней точке диапазона. При концентрациях KCl 100 и 200 мМ для этой системы происходит наибольший относительный рост значений динамической вязкости. Вязкость гидрозолей ChN2 при этих с концентрациях электролита также возрастает, но в меньшей степени относительно предыдущих значений, а динамическая вязкость гидрозоля ChN3 слабо уменьшается с увеличением концентрации электролита.

Таблица 2

Динамическая вязкость дисперсий НКХ ($\text{мПа} \cdot \text{с}$) в зависимости от концентрации электролита

Концентрация KCl, mM	Образец		
	ChN1	ChN2	ChN3
0	1.9	1.7	1.6
0.1	2.1	1.6	1.4
1	1.9	1.7	1.4
30	2.1	1.7	1.4
50	3.2	1.6	1.3
100	8.1	2.8	1.3
200	20.9	3.7	1.3

Примечание: результаты получены при скорости вращения 50 об/мин.

Представленные результаты демонстрируют выраженную зависимость реологических свойств гидрозолей НКХ от концентраций дисперсной фазы и фонового электролита. Главным фактором этих изменений, по-видимому, является агрегирование частиц в результате разрушения ДЭС сопровождающееся уменьшением свободной поверхностной энергии и возникновением объемной пространственной структурной сетки. Возникновение пространственных структур - переход от свободно-дисперсных к связанно-дисперсным (агрегированным) системам - кардинальным образом изменяет основные структурно-механические свойства. Основываясь на полученных данных, в частности, качественных характеристиках тиксотропности систем, для которых минимальные значения площади петли гистерезиса соответствуют $C(KCl)=30$ мМ (см. табл. 1) можно заключить, что смена характера структур и структурообразования в дисперсиях НКХ происходит в интервале концентраций электролита, близких к этому значению. Этот вывод также коррелирует с изменениями макроструктуры, которые наблюдаются на фотографиях гидрозолей в неполяризованном и поляризованном свете – формированием коагулятов и исчезновением оптической анизотропии в системах с ионной силой, превышающей 30 мМ (ChN1), и в наиболее выраженном виде, проявляющемся с дальнейшим ростом концентрации электролита.

Влияние концентрации электролита на гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц НКХ

На рис. 6 приведены зависимости электрокинетического потенциала частиц НКХ от концентрации электролита. Видно, что ζ -потенциал в зависимости от концентрации KCl изменяется по логарифмическому закону (рис. 6б). Наиболее резкое изменение ζ -потенциала наблюдается при небольших концентрациях KCl в интервале 1–40 мМ. Данный факт связан со сжатием диффузной оболочки. В диапазоне концентраций KCl 60–150 мМ наблюдается выход значений ζ -потенциала на плато. Увеличение концентрации электролита влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Зависимость ζ -потенциала от отрицательного логарифма концентрации укладывается на пря-

мую и пересекает ось ординат в точке, несколько отличной от нуля, что говорит о возможности специфической адсорбции ионов электролита на поверхности частиц нанокристаллического хитина [22].

На рис. 7 приведены зависимости размеров частиц от концентрации электролита при условии изначального механического воздействия (перемешивания) в течение 60 сек. При концентрациях KCl < 75 мМ ход полученных кривых схож, при большей концентрации для разбавленной суспензии НКХ (ChN3) наблюдается образование крупных агрегатов размером несколько микрометров. Для образца ChN2 размеры частиц при $C(KCl) \geq 75$ мМ не увеличиваются и состоят из агрегатов размером 750–850 нм. Эти данные указывают на формирование трехмерной структуры, удерживающей агрегаты частиц от седиментации для дисперсии с более высокой концентрацией частиц – т.е. формирование геля. Дальнейшее увеличение концентрации электролита не существенно изменяет размер формирующихся агрегатов.

Величину порога быстрой коагуляции оценивали по зависимости скорости коагуляции от времени, учитывая, что при достижении порога скорость коагуляции достигает максимального значения и не увеличивается с ростом концентрации электролита. Скорость коагуляции охарактеризовывали величиной изменения оптической плотности во времени в начальный период наблюдения [24]. При исследовании кинетики без предварительного перемешивания (рис. 8) в образцах НКХ с концентрацией KCl > 20 мМ происходит быстрое изменение оптической плотности (ΔA) в течение первых секунд, которое затем замедляется. С уменьшением концентрации KCl уменьшается и скорость изменения оптической плотности. При концентрации электролита ≤ 1 мМ изменения оптической плотности не наблюдается. Очевидно, что начальный участок кинетических кривых для концентраций KCl ≥ 100 мМ практически совпадает, что говорит о достижении порога коагуляции.

Более точно порог быстрой коагуляции определяется по зависимости $\lg W - \lg c_i$, где W – фактор стабильности, равный отношению констант быстрой (k_f) и медленной (k_s) коагуляции. Константы k_f и k_s определяются по наклону начального участка кривой зависимости оптической плотности от времени [25] для быстрой и медленной коагуляции. Полученные результа-

ты приведены на рис. 9. Точка пересечения прямой с осью абсцисс дает значение порога быстрой коагуляции, равное 96 и 124 мМ KCl для образцов ChN2 и ChN3 соответственно. Можно заключить, что более разбавленный золь НКХ более агрегативно устойчив вследствие большего свободного объема жидкости и

меньшей вероятности столкновения частиц. Однако золь 0.3 % НКХ даже при концентрациях электролита > 0.1 М не теряет седиментационной устойчивости, а претерпевает золь-гель переход и стабилен в течение нескольких месяцев, (см. рис. 2.)

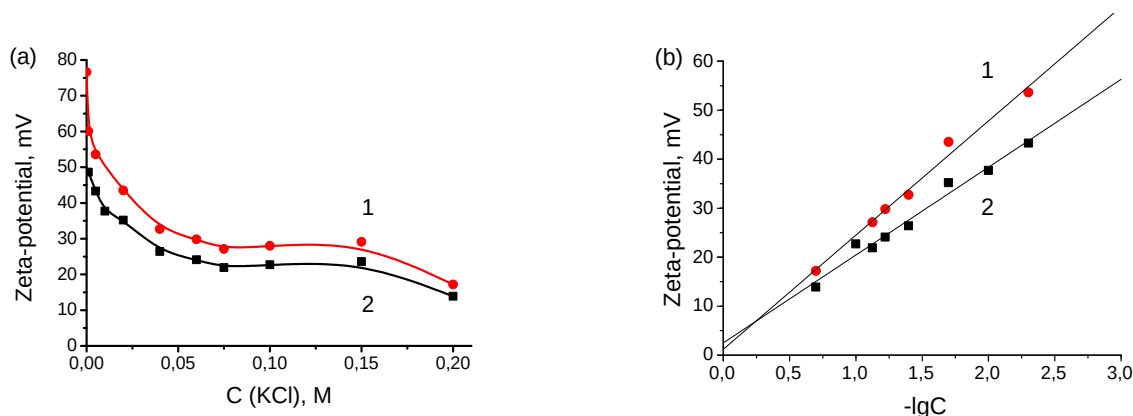


Рис. 6. Зависимость ζ -потенциала НКХ от концентрации KCl (a) и отрицательного логарифма концентрации (b) KCl для образцов ChN2 (1) и ChN3 (2).

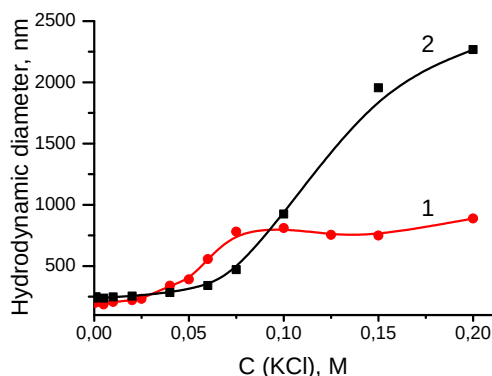


Рис. 7. Зависимость гидродинамического диаметра частиц НКХ от концентрации KCl для образцов ChN2 (1) и ChN3 (2).

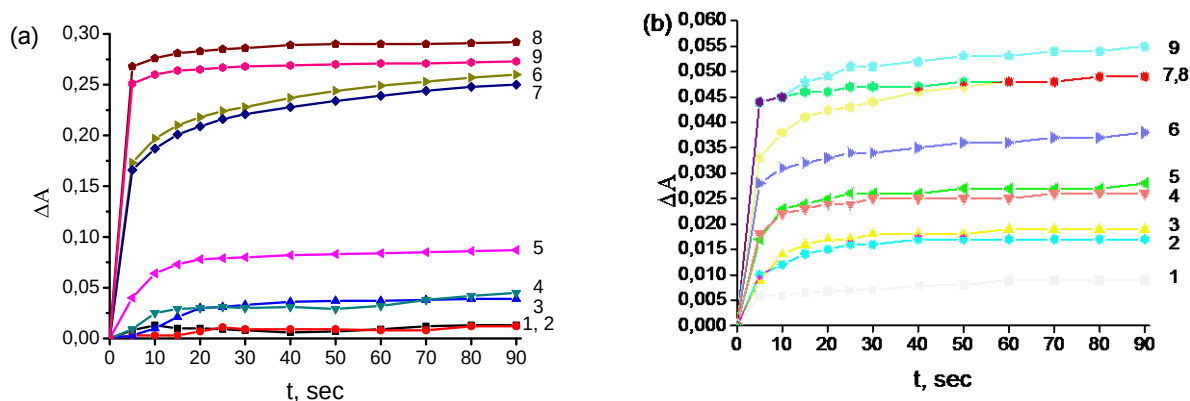


Рис. 8. Зависимость изменения оптической плотности от времени и концентрации KCl: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 50, 7 – 75, 8 – 100, 9 – 150 мМ. Данные приведены для образцов ChN2 (a) и ChN3 (b).

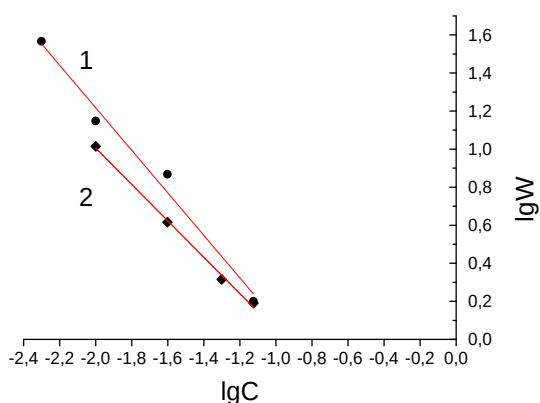


Рис. 9. Зависимость экспериментального фактора устойчивости от концентрации электролита в логарифмических координатах. Данные приведены для образцов ChN2 (a) и ChN3 (b).

*Оценка порога быстрой коагуляции
с использованием теории ДЛФО*

Теоретически значение порога быстрой коагуляции можно определить с привлечением модифицированной теории ДЛФО в предположении частиц в форме параллелепипедов с шириной $w = 7$ нм и длиной $L = 200$ нм (см. рис. 1). Кривые парного взаимодействия частиц НКХ в зависимости от концентрации KCl, рассчитанные по классической теории ДЛФО, для частиц в предположении параллельной и скрещенной ориентации приведены на рис. 10 и 11 соответственно. Для золя НКХ в интервале концентраций KCl $5 \div 150$ мМ имеется электростатический барьер отталкивания (рис. 10 и 11). В предположении параллельной ориентации частиц высота барьера составляет от 60

до 300 kT , для скрещенных частиц эти значения значительно меньше – от 3.5 до 18 kT , т.е. величина барьера на порядок ниже. При концентрациях электролита $20 \div 150$ мМ в обоих случаях имеется дальний потенциальный минимум, расстояние которого уменьшается с возрастанием концентрации KCl, а глубина увеличивается. Энергия взаимодействия в дальнем потенциальном минимуме между частицами НКХ, расположенными параллельно, на порядок выше, так как глубина потенциального минимума составляет $-0.5 \div -7.8$ kT , в случае скрещенной ориентации эта величина варьируется от -0.03 до -0.50 kT . Более детально значения энергий потенциальных минимумов и их положение приведены в табл. 3.

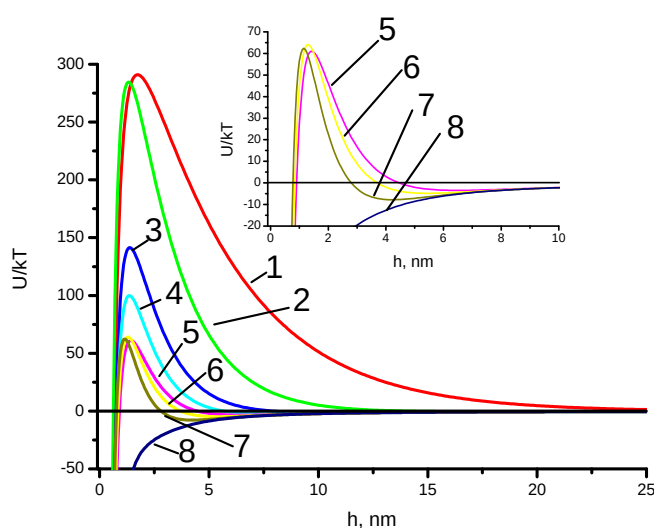


Рис. 10. Кривые парного взаимодействия частиц НКХ в предположении параллельной ориентации частиц в зависимости от концентрации электролита: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 75, 6 – 100, 7 – 150, 8 – 200 мМ.

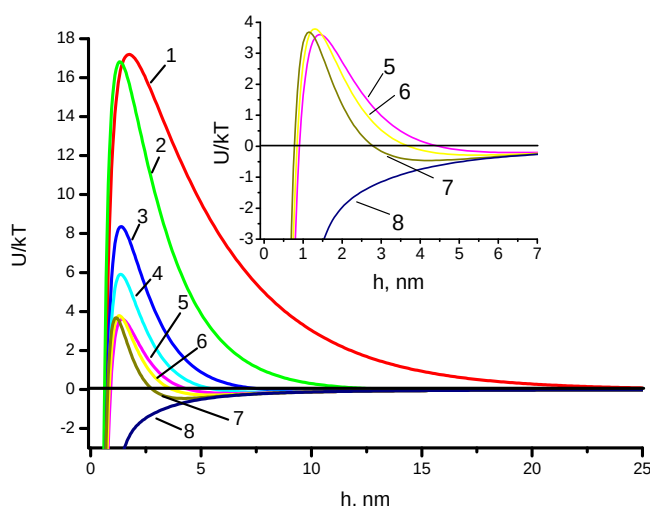


Рис. 11. Кривые парного взаимодействия частиц НКХ в предположении скрещенной ориентации частиц в зависимости от концентрации электролита: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 75, 6 – 100, 7 – 150, 8 – 200 мМ.

Таблица 3

Глубина и положение дальних потенциальных минимумов

C(KCl), mM	Параллельная ориентация		Скрещенная ориентация	
	Положение потенциального минимума h, nm	Глубина потенциального минимума, -kT	Положение потенциального минимума h, nm	Глубина потенциального минимума, -kT
20	18.3	0.502	18.3	0.030
40	10.8	1.365	10.8	0.081
60	8.0	2.402	8.0	0.142
75	6.5	3.461	6.5	0.205
100	5.4	4.820	5.4	0.285
150	4.2	7.785	4.2	0.460

Таким образом, в золе НКХ при концентрации электролита 20 ÷ 150 мМ наблюдается коагуляция частиц в дальнем потенциальном минимуме; энергетически более выгодным является параллельное ориентирование частиц. Коагуляция в дальнем потенциальном минимуме подразумевает, что частицы связаны слабыми контактами через прослойку жидкости. Это приводит к их взаимной подвижности и относительно простому разрушению контактов под действием внешних сил.

При концентрации электролита > 150 мМ потенциальный барьер отсутствует, возможна быстрая безбарьерная коагуляция, с формированием прочных коагуляционных контактов. Этот результат коррелирует с характером кривых течения систем с C(KCl) = 200 мМ (см.рис. 5, кривые 1 и 2), первая из которых обладает наиболее выраженной областью достижения

предельной величины напряжения сдвига (10 Па), характеризующую разрушение наиболее прочной структуры. Система с меньшим содержанием дисперсной фазы качественно характеризуется наиболее медленным восстановлением структуры (наибольшей площадью петли гистерезиса) в своей группе ChN2.

Анализ данных, полученных методами микроэлектрофореза и кислотно-основного потенциометрического титрования, показывает, что точка нулевого заряда (ТНЗ) и изоэлектрическая точка (ИЭТ) различаются на 2 единицы pH (рис. 12). Также точка пересечения кривых потенциометрического титрования находится не на нулевом значении гиббсовской адсорбции. Принимая во внимание эти факты и отталкиваясь от хорошо экспериментально и теоретически разработанной модели двойного электрического слоя (ДЭС) для оксидов можно заклю-

чить, что поверхность хитина обладает к высокой способности сорбции ионов фонового электролита, что мы полагали ранее (см. рис. 6б). Форма кривых в щелочной области меняется, что отражает изменение свойств поверхности частиц. Следствием этого являются изменения в строении ДЭС.

Качественно изменение формы агрегатов и, как следствие, изменение свойств поверхности можно увидеть на кривых потенциометрического титрования с увеличением концентрации фонового электролита (рис. 13). Кривые не пересекаются, что свидетельствует о различных принципах формирования ДЭС и его характеристиках.

Совокупность полученных результатов показывает, что агрегативная устойчивость и структурообразование в дисперсиях НКХ зависят от концентрации дисперсной фазы и наличия электролита. В диапазоне концентраций электролита 30–75 мМ претерпевают изменения оптические и реологические свойства систем. В случае золей с более высоким содержанием дисперсной фазы в ряду исследованных эти изменения сопровождаются уменьшением оптической анизотропии (эффекта двулучепреломления), ростом вязкости, изменениями качественной характеристики тиксотропности систем. В этом диапазоне концентраций электролита наблюдается наибольший рост гидродинамических размеров агрегатов. Золи ChN3 демонстрируют большую агрегативную устойчивость вследствие малой объемной концентрации дисперсной фазы и меньшей вероятности столкновения частиц. В их случае также отсутствует формирование доменов

ориентированных частиц в поле внешнего напряжения. Согласно расчетам с применением подходов теории ДЛФО, при концентрации электролита 20–150 мМ наблюдается коагуляция частиц в дальнем потенциальном минимуме; энергетически более выгодным является параллельное ориентирование частиц. Золи ChN1 и ChN2 остаются седиментационно-устойчивыми, так как наличие структурной сетки, построение которой основано на возможности образования контактов между частицами в золях с более высоким значением объемной концентрации, удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в ней, от осаждения.

Сопоставление этих результатов подтверждает предположение о формировании рыхлого каркаса на основе слабых и подвижных коагуляционных контактов.

В системах с более высокой концентрацией электролита потенциальный барьер отсутствует, наблюдается быстрая безбарьерная коагуляция, с более прочными коагуляционными контактами, приводящими к формированию сравнительно устойчивой пространственной сетки межчастичных связей. Подвижность трехмерной структуры падает, что характеризуется наличием предела сдвиговой прочности, дальнейшим ростом вязкости и оптической плотности для части систем, исчезновением эффекта двулучепреломления для системы ChN2, формированием коагулята для системы с концентрацией частиц ChN3. Схематически ориентирование частиц НКХ в водных дисперсиях с разными концентрациями электролитов изображено на рис. 14.

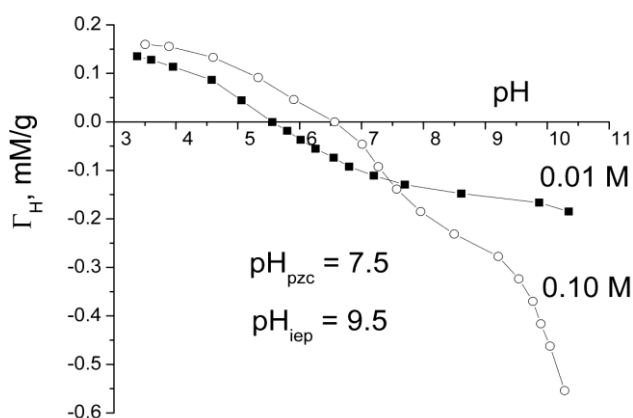


Рис. 12. Кривые потенциометрического титрования НКХ в растворах 10 и 100 мМ KCl.

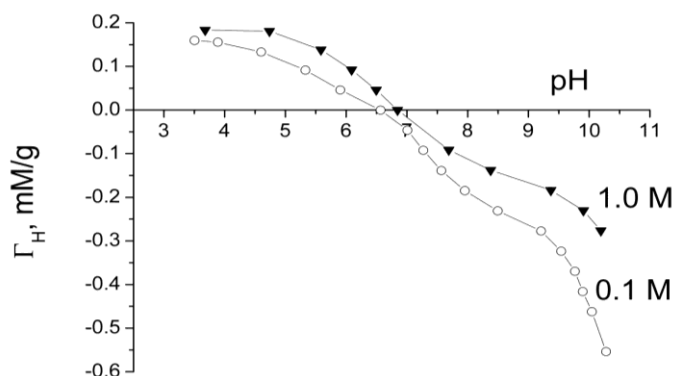


Рис. 13. Кривые потенциметрического титрования НКХ в растворах 0.1 М и 1 М КСl.



Рис. 14. Схематическое изображение ориентации частиц НКХ в растворах электролитов.

Заключение

Малоконцентрированные дисперсные системы обладают рядом особенностей, одной из которых является возрастающее влияние анизотропии частиц на свойства золь-гелей. В случае золь-гелей НКХ именно с этим связан золь-гель переход наблюдаемый при относительно низких концентрациях дисперсной фазы. Определяющий вклад в процесс структурообразования вносят особенности взаимного ориентирования и агрегирования стержнеобразных частиц НКХ.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что дисперсии таких стержневидных частиц образуют ориентированные домены при определенных концентрациях электролита, с преимущественно параллельной ориентацией частиц. Сцепление происходит за счет коагуляции в дальнем потенциальном минимуме через прослойку воды, а с увеличением концентрации электролита системы претерпевают золь-гель переход, с формиро-

ванием седиментационно-устойчивой во времени, подвижной трехмерной структуры.

Эти результаты представляют интерес для практических работ в области создания загустителей, стабилизаторов суспензий и гелей на основе нанокристаллов хитина, процессов переработки дисперсий НКХ с целью получения биосовместимых пластиков. Формирование ориентированных областей и трехмерных микроструктур с различной прочностью контактов уже в системах с низкой концентрацией частиц открывает дополнительные возможности в этих направлениях, связанные с приданием с анизотропии свойствам, возможностью управляемой сорбции и десорбции.

Исследования выполнены с частичным использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Lin Ning., Huang J., Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional

- nanomaterials: a review // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 3274–3294.
2. Shen X., Shamshina J.L., Berton P., Gurauc G., Rogers R.D. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 53–75.
 3. Park B.K., Kim M. Applications of chitin and its derivatives in biological medicine // *Int. J. Mol. Sci.* 2010. V. 11. P. 5152–5164.
 4. Chang C., Zhang L. Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects // *Carbohydrate Polymers*. 2011. V. 84. P. 40–53.
 5. Revel J.-F., Marchessault R.H. In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites // *Int. J. Biol. Macromol.* 1993. V. 15. P. 329–335.
 6. Zeng J., He Y., Li S., Wang Y. Chitin whiskers: an overview // *Biomacromolecules*. 2012. V. 13. P. 1–11.
 7. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3941–3994.
 8. Buining, P.A., Philipse, A.P., Lekkerkerker H.N.W. Phase behavior of aqueous dispersions of colloidal boehmite rods. *Langmuir*. 1994. V. 10 (7). P. 2106–2114.
 9. Belamie E., Davidson P., Giraud-Guille M.M. Structure and chirality of the nematic phase in α -chitin suspensions // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108 (39). P. 14991–15000.
 10. Mohraz A., Solomon M.J. Gelation and internal dynamics of colloidal rod aggregates // *Journal of Colloid and Interface Science* 300. 2006. P. 155–162.
 11. Powell R.L. Rheology of suspensions of rod-like particles // *Journal of Statistical Physics*. 1991. V. 62. № 5/6. P. 1073–1092.
 12. Araki J., Kuga S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 4493–4496.
 13. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces: revised third edition. – Academic press. 2011. 704 p.
 14. Pereira A.G.B., Muniza E.C., Hsieh Y. Chitosan-sheath and chitin-core nanowhiskers // *Carbohydrate Polymers*. 2014. V. 107. P. 158–166.
 15. Kjartansson G.T., Zivanovic S., Kristbergsson K., Weiss J. Sonication-assisted extraction of chitin from north atlantic shrimps (*Pandalus borealis*) // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54. № 16. P. 5894–5902.
 16. Struszczyk H. Microcrystalline chitosan. I. Preparation and properties of microcrystalline chitosan // *Journal of Applied Polymer Science*. 1987. V. 33. Iss. 1. P. 177–189.
 17. Boluk Y., Zhao L., Incani V. Dispersions of nanocrystalline cellulose in aqueous polymer solutions: structure formation of colloidal rods. *Langmuir*. 2012. V. 28(14). P. 6114–6123.
 18. Baturenko D.Yu., Chernoberezhskii Yu.M., Lorentsson A.V., Zhukov A.N. Effect of pH on the Aggregation Stability of Microcrystalline Cellulose Dispersions in Aqueous 0.1 M NaCl Solutions // *Colloid Journal*. 2003. V. 65. № 6. P. 666–671.
 19. Araki J. Electrostatic or steric?—preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides // *Soft Matter*. 2013. V. 9 (16). P. 4125–4141.
 20. Marrucci G. Rheology of rodlike polymers in the nematic phase with tumbling or shear orientation // *Rheol. Acta*. 1990. V. 29. P. 523–528.
 21. Ebeling T., Paillet M., Borsali R., Diat O., Dufresne A., Cavaille J.-Y., Chanzy H. Shear-induced orientation phenomena in suspensions of cellulose microcrystals, revealed by small angle X-ray scattering // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 19.
 22. Kirby B.J., Hasselbrink E.F.Jr. // *Electrophoresis*. 2004. V. 25. P. 187.
 23. Guido S. Phase behavior of aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose // *Macromolecules*. 1995. V. 28 (13). P. 4530–4539.
 24. Volkova A.V., Golikova E.V., Ermakova L.E. Photometric study of the kinetics of TiO_2 hydrosol coagulation in electrolyte solutions // *Colloid Journal*. 2012. V. 74 (1). P. 32–37.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДАМИ: ПРИНЦИП РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Ситников П.А., Васенева И.Н., Истомина Е.И.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

В настоящее время наблюдаются стремительный рост производства полимеров и материалов на их основе, проникновение их в самые разные области деятельности человечества. Полимерные материалы с успехом заменяют многие традиционные материалы – металлы, керамику, стекло, древесину и т.д. Технология полимеров открывает широкие перспективы для разработки новых материалов с уникальными свойствами.

Эпоксидные полимеры входят в число наиболее перспективных материалов как в России, так и за рубежом, что обусловлено низкой стоимостью, широкой вариативностью технологических параметров - низкой вязкостью исходных компонентов, легкостью отверждения, малой усадкой, высокой адгезионной способностью, а также высокими механическими свойствами и др. Эпоксидные олигомеры обладают комплексом благоприятных свойств, определяющих их широкое применение в производстве конструкций из композитов. Они все чаще используются для получения композиционных материалов, широко применяемых в автомобильных и аэрокосмических отраслях, а также в судостроении и электронике [1]. Они служат в качестве адгезивов и высокоэффективных покрытий, например, при изготовлении гладкостных внутритрубных полимерных покрытий для снижения гидравлических сопротивлений при перекачке нефтей [2]. При этом на профиль механических свойств эпоксидных матриц можно влиять путем изменения молекулярной архитектуры и структуры, то есть путем увеличения плотности сшивки для создания высокой жесткости и прочности.

Активные наполнители способны существенно менять эксплуатационные характеристики полимерных материалов на основе оксидов (механическую прочность, тепло- и термостойкость, электропроводность) за счет образования межфазного адсорбционного слоя на границе раздела полимер–наполнитель [3–5]. К сожалению, единого подхода, который позволял бы оценивать взаимодействия на межфазной границе, прогнозировать и регулировать такие взаимодействия, до сих пор не разработано.

В настоящий момент нет однозначного взгляда на процессы адгезии между полимером и твердой поверхностью, этим объясняется большое число существующих теорий. Каждая из которых была разработана для объяснения конкретных результатов физико-химических экспериментов по измерению адгезионной прочности соединения адгезив–субстрат [6–7]. Однако понятно, что без контакта поверхностей адгезива и субстрата явление адгезии проявляться не может. Этот аргумент является обоснованием для рассмотрения адгезии с точки зрения физической химии поверхностных явлений.

Проблема усиления прочностных и адгезионных свойств полимерных композиционных материалов различного назначения решается в настоящее время главным образом путем оптимизации рецептурно-технологических факторов. Между тем, согласно современным научным представлениям, важнейшую роль в формировании адгезионных соединений в рамках адсорбционной теории адгезии играют межфазные кислотно-основные взаимодействия [8–9]. Развитие и всеобщее признание теории кислотно-основных (донорно-акцепторных) взаимодействий в адгезионных системах приобрело в последние годы заметные масштабы. В настоящее время теория находится на стадии формирования, накопления и осмысливания экспериментального материала.

Поверхность эпоксиадгезивных составов характеризуется слабокислым характером, за счет большей подвижности гидроксильных групп [10]. В рамках адсорбционной теории адгезии, анализирующей межфазные взаимодействия на границе адгезив – субстрат, считается, что максимальная адгезия достигается, когда один из соединяемых материалов обладает кислотными (по Льюису) свойствами, а другой – основными [11]. Вклад подобных взаимодействий особенно заметен при соединении полимерных материалов с различными субстратами, в том числе – с металлическими, а учитывая наличие поверхностной оксидной пленки, данное заключение можно отнести и к оксидам металлов. Наш выбор оксидов в качестве неорганического компонента также обу-

словлен наличием хорошей теоретической и экспериментальной базы для исследования кислотно-основных свойств поверхности в рамках теории двойного электрического слоя.

Поэтому целью работы является установление влияния физико-химических особенностей строения поверхности оксидов (s-, p-, d-, f-элементов) на процессы формирования межфазных границ в композиционном материале, структуры матрицы на основе сетчатого полимера, обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик органо-неорганических композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В работе были использованы, как синтезированные, так и промышленно выпускаемые оксиды, с точкой нулевого заряда поверхности от 3 до 11, критерием отбора являлась чистота оксида (локальный элементный состав образцов проводился с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом). Применялись следующие оксиды различной дисперсности и предыстории их получения: магния, алюминия, кремния, кальция, скандия, титана (IV), ванадия (V), хрома (III), марганца (IV), железа (III), кобальта (II, III), никеля, меди (II), цинка, иттрия, циркония, ниобия (V), молибдена, кадмия, индия, бария, гафния, вольфрама, свинца, висмута, гольмия, иттербия.

В качестве соединения, содержащего эпоксидную группу использовался фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) (ТУ 6-08-3321-73, содержание эпоксидных групп 26%) (Phenyl glycidyl ether (1,2-эпоху-3-фенохурпропане (PGE)). На ЯМР ^{13}C -спектре соединения присутствуют характеристические сигналы только ФГЭ [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с использованием $\text{Cu K}\alpha$ – излучения.

Для определения точки нулевого заряда использовалась суспензия оксида с концентрацией твердой фазы 5–6 г/л в водном растворе фонового электролита с концентрацией 0,1, 0,01 и 0,001n NaCl, через которую в течение 30 мин, на магнитной мешалке, пробулькивался Ag. Для определения значения pH использовался комбинированный электрод марки «Аквион ЭСЛК-01.7» и pH-метр «Эксперт-pH» (фирмы Эконикс), калибровка электрода проводилась по методике, приведенной в работе

[13]. Величина pH определялась после установления равновесия (изменение значения pH не более 0,001pH/мин).

Удельная поверхность оксидов определена методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200.

Микроструктуру образцов оксидов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU в режиме упруго отраженных электронов (BSE). Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом.

Исследование тепловых эффектов процессов взаимодействия поверхностных групп оксидов с эпоксидным соединением проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Shimadzu DSC-60 (Al-ячейки, скорость подъема температуры 2 °C/мин в воздушной атмосфере).

Спектроскопия ЯМР ^{13}C проводилась на спектрометре Bruker Avance II 300 на частоте 300 МГц в дейтерохлороформе при комнатной температуре.

ИК-спектры модельных систем на основе фенилглицидилового эфира и оксидов снимали после их предварительной изотермической выдержки при 160 °C в течение 24 ч (до постоянной массы) при помощи спектрометра IR Prestige 21, в средней инфракрасной области 4000–400 cm^{-1} , в тонком слое, между окошками KBr.

Гравиметрический анализ продуктов взаимодействия проводился с использованием аналитических весов Acculab ALC-210d4. К заданному количеству ФГЭ (1 г) добавлялось различное количество оксида (до 80 мас. %). Температура изотермической выдержки составляла 160 °C, время выдержки 24 ч.

Обсуждение результатов

Принимая во внимание, что при введении оксида в ФГЭ происходят различные поверхностные процессы связанные с изменением скорости его испарения. Был проведен гравиметрический анализ продуктов взаимодействия ФГЭ с оксидами. Температура выдержки составляла 160 °C, время 24 ч (до постоянной массы). С увеличением содержания оксида до примерно 70 мас.% масса продуктов взаимодействия практически не меняется, и эту вели-

чину мы использовали для построения следующей зависимости приведенной на рис. 1. Видно, что с увеличением точки нулевого заряда поверхности происходит увеличение массы образца за счет раскрытия эпоксидных групп ФГЭ с последующим образованием сшитых смолообразных продуктов.

Полученные продукты взаимодействия были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии.

Анализировались следующие области ИК-спектров:

- 1270–1230 см^{-1} – ароматические эфирные связи $\text{C}=\text{O}-\text{C}$;
- 1150–1060 см^{-1} – алифатические простые эфирные связи;
- 865–750 см^{-1} – эпоксидные группы.

При нагревании системы ФГЭ/оксид с $\text{pH}_{\text{pzc}} > 8$ заметно уменьшается интенсивность полос, отвечающих за эпоксидные группы, также появляются пики в районе 1150–1060 см^{-1} , отвечающие алифатическим простым эфирным связям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, это говорит о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а донорно-акцепторные центры на поверхности оксида выступают как инициаторы полимеризации.

В случае оксидов с $\text{pH}_{\text{pzc}} < 8$ после изотермической выдержки на ИК-спектре присутствуют полосы отвечающие эпоксидным группам (865–750 см^{-1}). Данный факт может быть связан с преимущественным протеканием электростатических взаимодействий между полярными группами ФГЭ и поверхностными координационно-ненасыщенными центрами.

Интенсивность полосы, отвечающей за валентные колебания ароматической эфирной связи с увеличением точки нулевого заряда заметно возрастает, что коррелирует с данными гравиметрического анализа.

Образование простых эфирных связей в продуктах реакции между ФГЭ и поверхностью оксидов подтверждается данными ЯМР ^{13}C -спектроскопии (рис. 2). Смещение в слабое поле сигнала атомов углерода CH_2 и CH групп эпоксидного цикла с 50 (для ФГЭ) до 69 ppm (для продукта взаимодействия) свидетельствует о раскрытии оксиранового фрагмента с последующим образованием нециклических алифатических простых эфиров (см. схему).

Сигналы атомов углерода ароматического кольца и алифатической CH_2 группы (68 ppm) при протекании процесса анионной гомополимеризации фенилглицидилового эфира остаются без изменений.

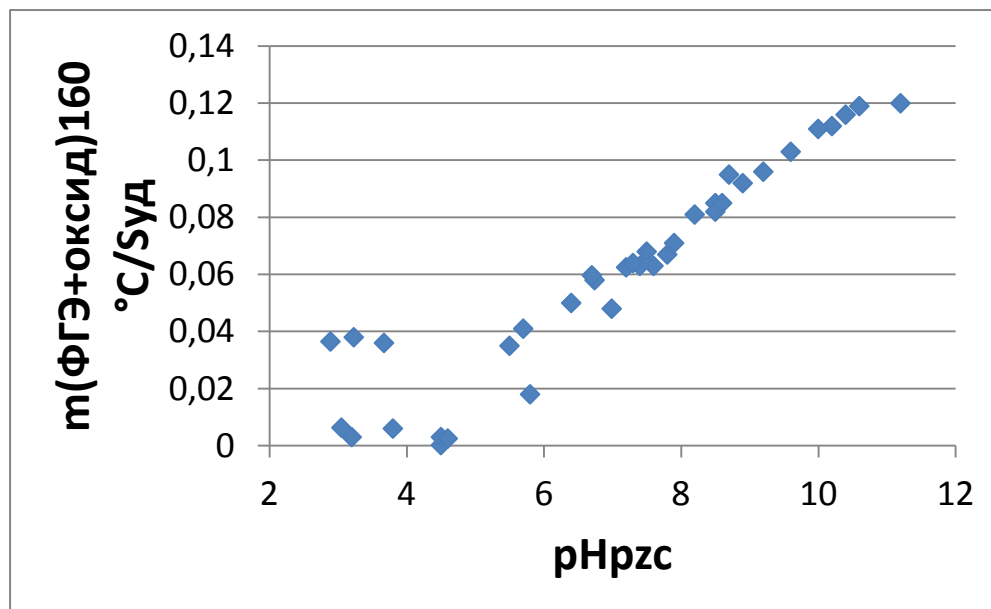


Рис. 1. Гравиметрический анализ продукта взаимодействия ФГЭ с поверхностью оксидов в зависимости от pH_{pzc} (160 °C, 24 ч).

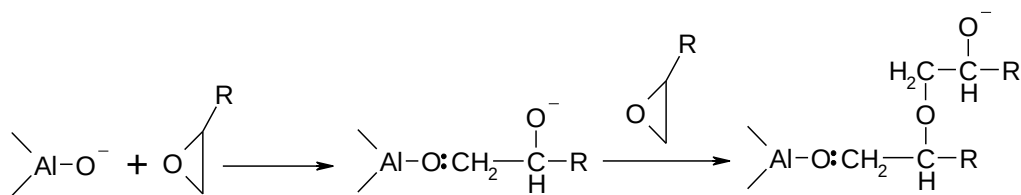


Схема.

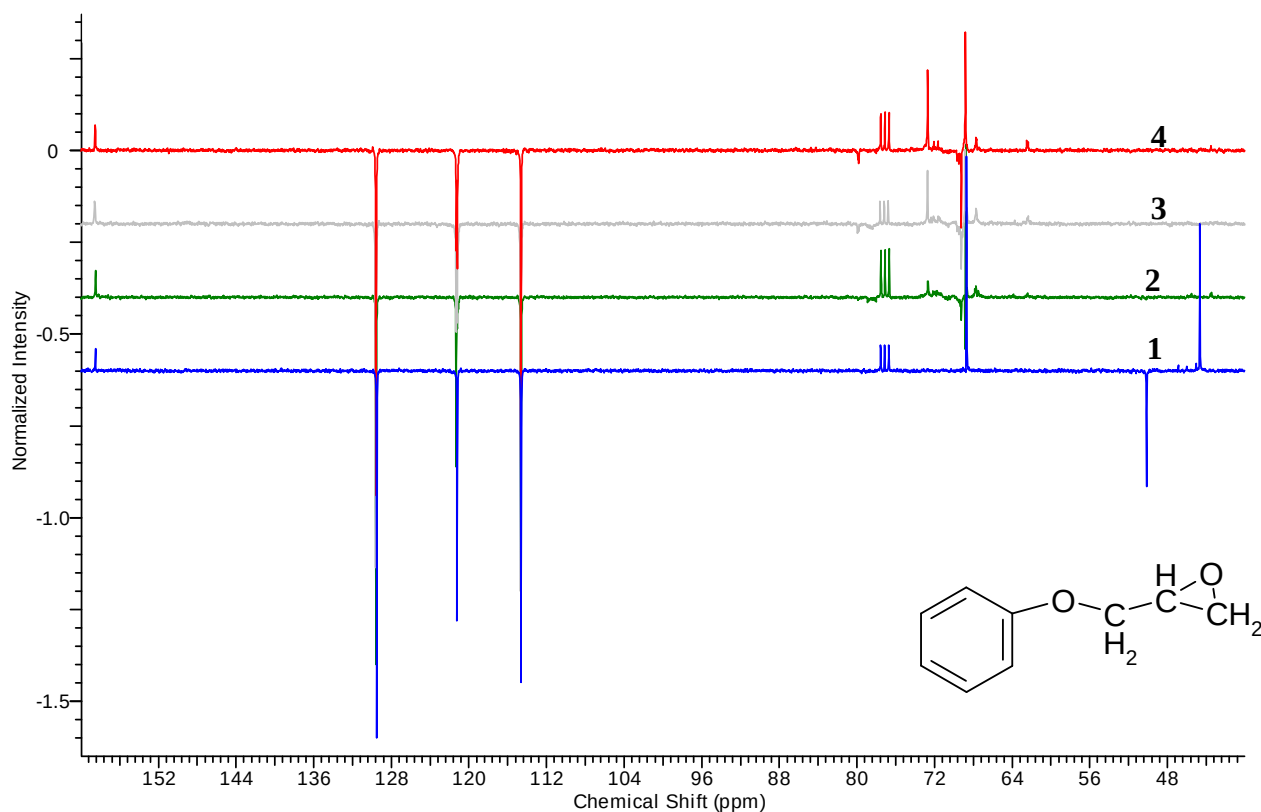


Рис. 2. ЯМР ^{13}C -спектроскопия фенилглицидилового эфира (1) и продуктов его взаимодействия с оксидами: TiO_2 (2); Al_2O_3 (3); NiO (4).

Поскольку непосредственное химическое взаимодействие между оксидом кремния и полимерной матрицей отсутствует, на границе раздела фаз существуют только Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия, распространение трещины идет по адгезионному механизму, по границе зерна (рис. 3а). При этом авторы [14] выделяют два механизма упрочнения композиционного материала оксидом кремния: (а) локализация полосы сдвига при пластической деформации инициированная концентрацией напряжений вокруг периферии наночастиц кремнезема, и (б) нарушение сцепления между наночастицами и полимером с последующим «разрыхлением» и образованием пористой структуры эпоксидного полимера. В случае оксида алюминия (рис. 3б)

происходят межфазные взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей, и образование граничного слоя играет ключевую роль в улучшении характеристик. Также происходит увеличение плотности сшивок в граничном слое этим можно объяснить наличие более светлых участков в полимерной матрице.

Заключение

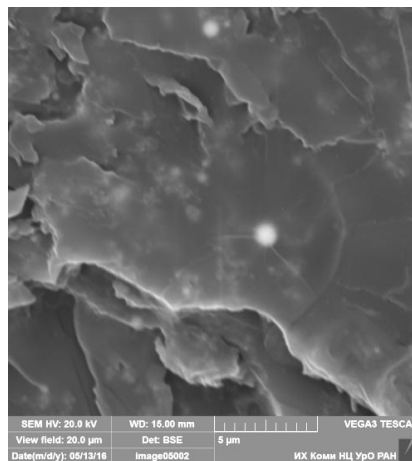
Взаимодействие между поверхностно-активными центрами оксидов и эпоксидной матрицей зависит от кислотно-основных свойств поверхности частиц и они имеют большое влияние на процессы протекающие на границе раздела фаз. В зависимости от природы субстрата, на межфазной границе могут протекать

донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, образовываться водородные связи. В случае полимерных композиционных материалов, варьи

руя прочность сцепления матричного полимера с поверхностью армирующего оксидного наполнителя возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности излома эпоксидной матрицы, содержащей оксиды кремния (а) и алюминия (б).

Литература

1. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 29. P. 1–11.
2. Ягубов Э.З. Композиционно-волоконные трубы в нефтегазовом комплексе. М.: Изд-во ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. 271 с.
3. Novak B.M. Hybrid nanocomposite Materials – Between Inorganic Glasses and Organic Polymers // *Adv.Mater.* 1993. V. 5. № 6. P. 422–433.
4. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Гарипова Л.Р. Моделирование процесса отверждения эпоксидных композиций, содержащих активные модификаторы // *Структура и динамика молекулярных систем*. 2003. Вып. 10. Ч. 1. С. 59–61.
5. Baller J., Thomassey M., Ziehmer M. et al. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing // *Thermochimica Acta*. 2011. V. 517. № 1–2. P. 34–39.
6. Allen K.W. A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion // *J. Adhesion*. 1987. V. 21. P. 261–277.
7. Fourche G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals // *Polymer Engineering and Science*. 1995. V. 35. № 12. P. 957–967.
8. Fowkes Frederick M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1987. V. 1. № 1. P. 7–27.
9. Строганов В.Ф. Проблемы адгезионной прочности эпоксидных полимер-полимерных модифицированных клеев и компаундов при реализации высокотехнологичных строительных технологий // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал*. 2014. №1. С. 108–123.
10. Строганов И.В., Строганов В.Ф. Когезионные и адгезионные свойства эпоксидных адамантансодержащих полимеров // *Вестник КГТУ*. 2003. № 2. С. 379–383.
11. McCafferty E. Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. № 3. P. 239–255.
12. Jullien H., Petit A., Merienne C. The microwave reaction of phenyl glycidyl ether with aniline on inorganic supports: a model for the microwave crosslinking of epoxy resins // *Polymer*. 1996. V. 37. № 15. P. 3319–3330.
13. Szekeres M., Tombacz E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2012. V. 414. P. 302–313.
14. Dong Y., Chaudhary D., Ploumis Ch. et al. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites // *Composites: Part A*. 2011. V. 42. P. 1483–1492.

МЕДЬ- И МАГНИЙЗАМЕЩЕННЫЕ НИОБАТЫ ВИСМУТА: СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Королева М.С., Пийр И.В., Секушин Н.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Введение

Исследования материалов со структурой пироклора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}M^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ведутся в связи с их относительно высокими величинами диэлектрической проницаемости и низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь. Наибольшими диэлектрическими характеристиками обладают цинк- и магнийсодержащие составы $\text{Bi}_{1,5}\text{MNb}_{1,5}\text{O}_7$ (M – Zn, Mg) [1–9]. Эти свойства зависят от типа допанта и его распределения в кристаллической решетке пироклора. Гетеровалентное замещение приводит к образованию вакансий как в катионной, так и анионной подрешетках, наличие которых влияет на их проводимость. В данной работе были получены смешанные медь-, магнийзамещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_2\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, рассмотрены их структура и электрофизические свойства.

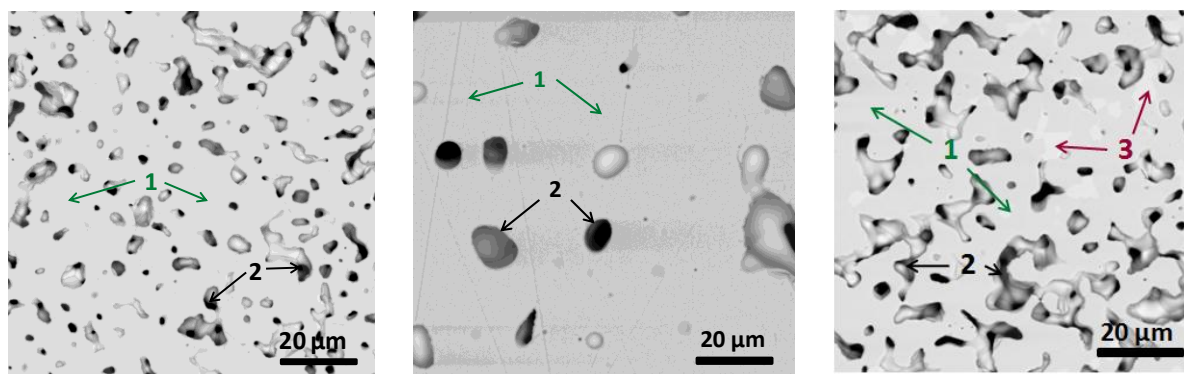
Экспериментальная часть

В настоящей работе получены медь-магнийсодержащие ниобаты висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,8-x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_7$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) методом сжигания геля из соответствующих кристаллогидратов нитратов металлов и оксида ниобия. Условия термообработки образцов t °C (τ , ч): 650 (8), 850 (6), 900 (6), 950 (12), 1000 (6) для $x = 0,6$ и 0,8, дополнительное прокаливание при 1050 (12) для $x = 0,4$, и еще при 1080 (7), 1100 (24) – для $x = 0,2$ и 0,00. После каждой термообработки проводилось перетирание. Фазовый состав и

структура синтезированных соединений исследованы методом рентгеновской дифракции (РФА) с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 на $\text{Cu}_{K\alpha}$ - излучении с $\lambda = 1,54056$ нм, в угловом интервале от 10 до 80° (шаг – 0,05°) и временем экспозиции 2 с. Электронно-микроскопическое исследование (СЭМ) морфологии поверхности шлифов керамики проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, локальный состав керамики – с помощью EDX-анализатора. Стабильность полученных соединений определена методом ДСК на воздухе на приборе Netzsch sta 409 PS/PG в режиме нагревания 25–1300 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин. Проводимость определялась двухзондовым методом (измеритель LCR MT-4090) в разных газовых средах (аргоне, воздухе, кислороде) при частотах (1, 10, 100, 200 кГц) в температурном интервале ($160 \leq t$, °C ≤ 750) и методом импеданс-спектроскопии на импедансметре фирмы Elins ($4 \text{ Гц} \leq f \leq 1 \text{ МГц}$, 300 – 600 °C). В качестве электродов использованы серебряные электроды. Измерения проведены на керамике пористостью не более 5 %.

Результаты и обсуждение

По данным РФА и СЭМ, установлено, что однофазные образцы $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,8-x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_7$ образуются при $x = 0,2$ и 0,4. Для состава с $x = 0$ присутствует примесная фаза MgNb_2O_6 , для $x = 0,6; 0,8$ – примесная фаза $\alpha\text{-BiNbO}_4$ (рис.1).



а

б

в

Рис. 1. а – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ (1 – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,19}\text{Mg}_{0,68}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$, 2 – поры);
б – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mg}_{0,4}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ (1 – $\text{Bi}_{1,58}\text{Cu}_{0,38}\text{Mg}_{0,40}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$, 2 – поры);
в – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ (1 – $\text{Bi}_{1,54}\text{Cu}_{0,64}\text{Mg}_{0,17}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$, 2 – поры, 3 – $\alpha\text{-BiNbO}_4$).

Методом ДСК установлена температура плавления $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mg}_{0,4}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,5}$, равная 1096 °С, выше которой кристаллизуется примесная фаза MgNb_2O_6 .

Изучено распределение атомов меди и магния по кристаллографическим позициям структуры пирохлора путем сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,8-x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,5}$ ($x = 0,2$ и $0,4$) и уточнением структуры по методу Ритвельда [10]. Для образцов были рассмотрены несколько вариантов распределения допантов по катионным позициям структуры пирохлора. Для образца с $x = 0,2$ наилучшие и сопоставимые величины факторов согласия экспериментальной и расчетной рентгенограмм были получены для вариантов, когда все атомы Cu распределяются в позициях Bi, а атомы Mg – и в позициях Bi и в позициях Nb с сохранением 10–20 % вакансий в позициях Bi. В случае состава с $x = 0,4$ все атомы Mg распределяются в позициях Nb, а атомы Cu – и в позициях Bi и в позициях Nb с сохранением 10–15 % вакансий в позициях Bi (рис. 2). Величины факторов согласия экспериментальной и теоретической рентгенограмм для нескольких моделей распределения допантов для обоих составов показаны в табл. 1.

Пикнометрическая плотность $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mg}_{0,4}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,5}$ равна $6,40 \pm 0,26$ г/см³, что соответствует 12 % вакансий в позициях висмута. Для соединения состава $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,5}$ пикнометрическая плотность ($6,61 \pm 0,29$ г/см³) также указывает на 12 % вакансии в позициях висмута. Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными по анализу рентгенограмм по методу Ритвельда.

Преимущественное распределение атомов Cu в позициях висмута, и атомов Mg в позициях ниобия может быть связано с электроотрицательностью (ЭО) допантов [11]. Ионные радиусы меди ($r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73$ нм) и магния ($r(\text{Mg}^{2+}) = 0,72$ нм) близки [12], а ЭО различаются. ЭО(Cu) = 1,76 близка к ЭО(Bi) = 1,67, ЭО(Mg) = 1,23 равна ЭО(Nb) = 1,23, следовательно, положение допантов регулируется их ЭО.

Проводимость образцов увеличивается с повышением содержания меди в составе во всем исследуемом температурном диапазоне $160 \leq T$ (°С) ≤ 760 с энергиями активации 0,35–0,40 эВ (рис. 3).

Проводимость при небольшом количестве меди ($x = 0,2$) увеличилась на три порядка в высокотемпературной области. Поменялся механизм проводимости с ионной ($E_a = 1,03$ эВ) на электронную ($E_a = 0,4$ эВ). Проводимость имеет максимальное значение при $x = 0,4$ и далее не меняется. Подобное поведение, возможно связано с тем, что при $x = 0,2$ атомы меди изначально занимают позиции висмута, при этом изменяется электронная структура, и проводимость возрастает. При $x = 0,4$ атомы меди распределяются как в позициях висмута, так и ниобия, при этом также изменяется электронное строение, и проводимость возрастает, дальнейшее увеличение содержания меди на электронную структуру не влияет, и проводимость сохраняется прежней.

Для составов $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,8-x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,5}$ ($x = 0,2$; $0,4$; $0,6$) были зафиксированы релаксационные процессы в низко- ($f < 10^3$ Гц) и высокочастотной ($f > 10^3$ Гц) областях. Эти области хорошо видны из частотной зависимости фазового угла (рис. 4а). Низкочастотный релаксационный процесс зависит от толщины таблеток и, по-видимому, связан с поляризационными процессами на электродах. Высокочастотный релаксационный процесс связан либо с прыжковым механизмом движения атомов кислорода, либо с процессами распределения объемного заряда. Эти механизмы характеризуются различными величинами энергий активации. Для определения какой механизм более возможен были построены частотные зависимости мнимой величины электрического модуля (рис. 4б). При различных температурах определены времена релаксации и рассчитаны энергии активации, которые оказались близки к величинам энергии активации проводимости и составляют ~0,4 эВ, что указывает на доминирование процессов распределения объемного заряда в образцах. Из литературных данных известно, что энергия активации релаксационных процессов для $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ [13–14] и $\text{Bi}_{3,55}\text{Mg}_{1,78}\text{Ta}_{2,67}\text{O}_{13,78}$ [15] составляет 0,94 и 1,37 эВ соответственно. Величины энергии активации больше 1 эВ указывают на прыжковый механизм движения атомов кислорода.

Таблица 1

Результаты полнопрофильного анализа (по Ритвельду) для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ при разных вариантах распределения допантов по позициям структуры пироклора

Кристаллографическая формула	R_w , %	R_{wp} , %	χ^2	$\square(\text{Bi})$, %
$\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,60}\text{Cu}_{0,20}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$				
$[\text{Bi}_{1,52}\text{Cu}_{0,19}\text{Mg}_{0,09}\square_{0,20}][\text{Mg}_{0,48}\text{Nb}_{1,52}\text{O}_{6,84}\square_{0,16}]$	4,84	6,32	2,94	10
$[\text{Bi}_{1,48}\text{Cu}_{0,18}\text{Mg}_{0,04}\square_{0,30}][\text{Mg}_{0,52}\text{Nb}_{1,48}\text{O}_{6,66}\square_{0,34}]$	4,84	6,31	2,93	15
$[\text{Bi}_{1,48}\text{Mg}_{0,22}\square_{0,30}][\text{Cu}_{0,18}\text{Mg}_{0,34}\text{Nb}_{1,48}\text{O}_{6,66}\square_{0,34}]$	4,93	6,44	3,05	15
$\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,40}\text{Cu}_{0,40}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$				
$[\text{Bi}_{1,52}\text{Cu}_{0,28}\square_{0,20}][\text{Cu}_{0,10}\text{Mg}_{0,38}\text{Nb}_{1,52}\text{O}_{6,84}\square_{0,16}]$	4,92	6,35	2,51	10
$[\text{Bi}_{1,48}\text{Cu}_{0,22}\square_{0,30}][\text{Cu}_{0,15}\text{Mg}_{0,37}\text{Nb}_{1,48}\text{O}_{6,66}\square_{0,34}]$	4,91	6,33	2,51	15
$[\text{Bi}_{1,46}\text{Cu}_{0,18}\square_{0,36}][\text{Cu}_{0,18}\text{Mg}_{0,36}\text{Nb}_{1,46}\text{O}_{6,55}\square_{0,45}]$	4,94	6,39	2,55	18

$\square$ – вакансии в позициях Bi.

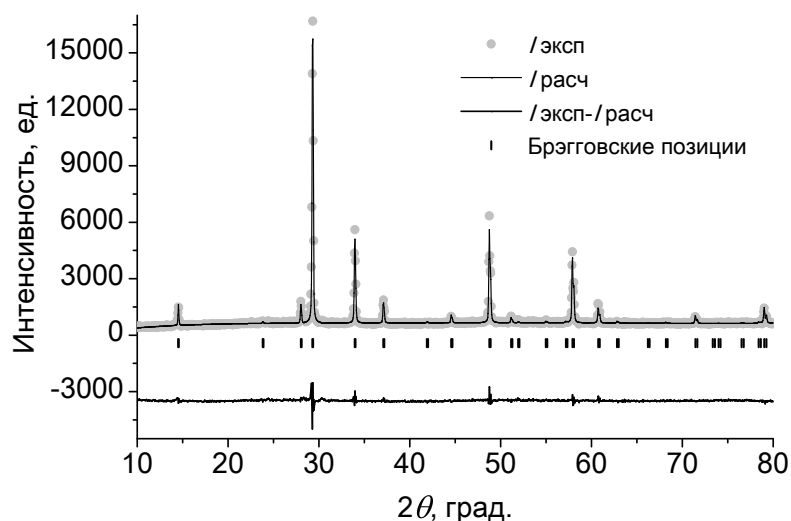


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы для $[\text{Bi}_{1,45}\text{Cu}_{0,18}\square_{0,37}][\text{Cu}_{0,18}\text{Mg}_{0,36}\text{Nb}_{1,45}\text{O}_{6,52}\square_{0,48}]$ и их разностный профиль.

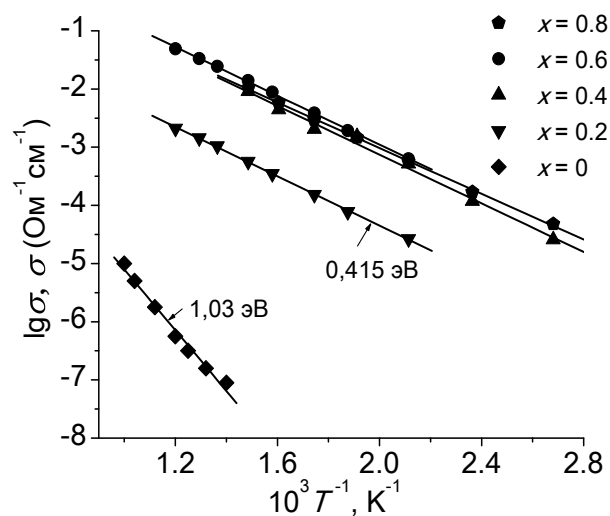


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,8-x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$.

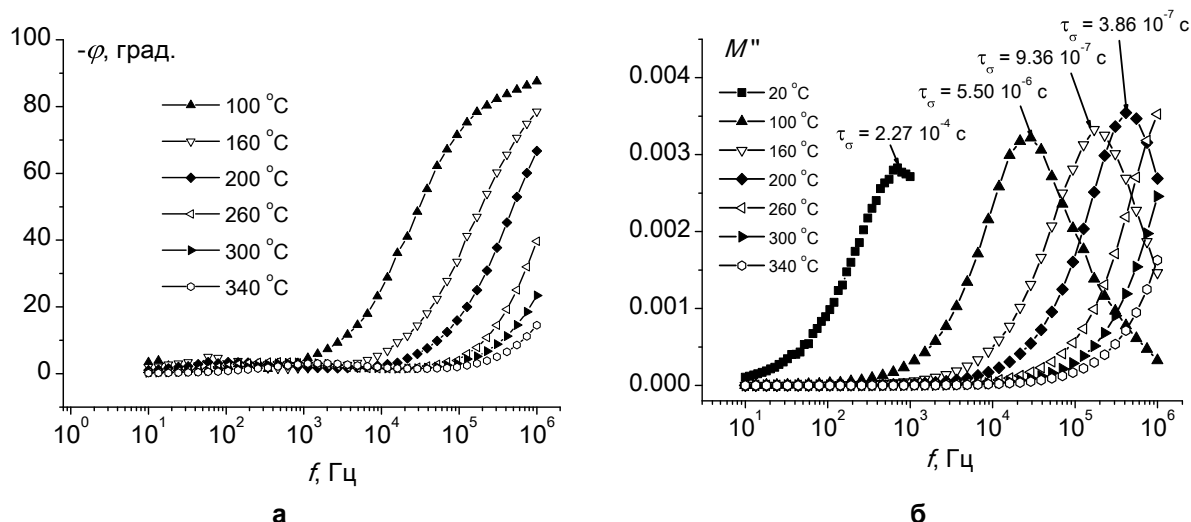


Рис. 4. Частотные зависимости фазового угла (а) и электрического момента (б) для $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$.

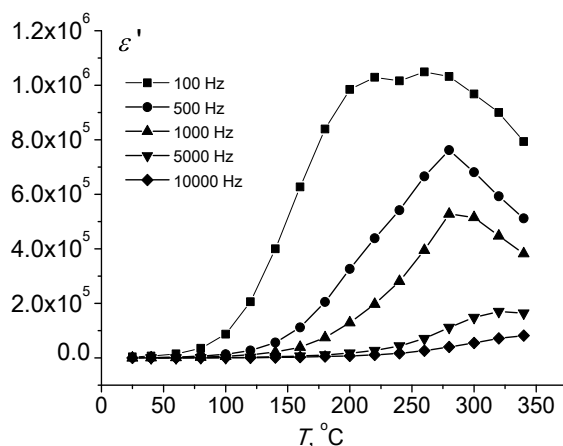


Рис. 5. Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости для $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$.

Проводимость соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ не зависит от парциального давления кислорода, величина термо-ЭДС в температурном интервале 130–330 °C ($\Delta T = 15\text{--}30$ °C) равна $+0,0043 \pm 0,0010$ мВ/К, что может свидетельствовать о дырочной проводимости по вакансиям по подвижному атому кислорода O' .

На зависимости диэлектрической проницаемости зарегистрирован максимум до 10^6 в области 280–320 °C ($10^2\text{--}10^3$ Гц) и с увеличением частоты вырождается (рис. 5).

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции было установлено, что структурных изменений для образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ не наблюдается. Однако, на ДСК зависимости наблюдается изменение наклона кривой нагрева и охлаждения в области 200 °C, что свидетельствует о наличии фазового перехода II рода, который может быть связан

со смещением электронной плотности в полиэдре Nb-O, и возможное появление ионной проводимости за счет искажений полиэдрического окружения, угла наклона между полиэдрами.

Выводы

Синтезированы медь-магнийсодержащие ниобаты висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0.8-x}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ ($x = 0,2; 0,4$) со структурой пироклора, стабильные до ~ 1100 °C. Химический состав в процессе синтеза не меняется. На основе сопоставления пикнометрической, рентгенографической плотностей соединений, анализа их рентгенограмм по методу Ритвельда установлено, что атомы магния преимущественно распределяются в позициях ниобия, а атомы меди – в позициях висмута ($x = 0,2$), при $x = 0,4$ атомы меди в равных долях распределяются в позициях висмута и ниобия. Показано, что медь-магний-

содержащие ниобаты висмута проявляют смешанную электронно-ионную проводимость. Увеличение содержания меди приводит к увеличению проводимости соединений до $x = 0,4$. Проводимость соединений не зависит от парциального давления кислорода (160–750 °C), однако положительная величина дифференциального термо-ЭДС (130–330 °C) указывает на электронный p -тип проводимости. Полученные соединения со смешанной проводимостью могут быть перспективны в качестве материалов для электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-03-09173 А и № 16-33-00153 мол_а) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Nino J.C., Lanagan M.T., Randall C.A. Dielectric Relaxation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ Cubic Pyrochlore // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 89 (8). P. 4512–4516. DOI: 10.1063/1.1357468.
2. Liu W., Wang H. Enhanced dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ thick films via cold isostatic pressing // *Journal Electroceram.* 2012. V. 29. P. 183–186. DOI: 10.1007/s10832-012-9758-8.
3. Ren W., Trolier-Mckinstry S., Randall C.A., Shrout T.R. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications // *Journal Appl. Phys.* 2001. V. 89 (1). P. 767–774. DOI: 10.1063/1.1328408.
4. Levin I., Amos T.G., Nino J.C., Vanderah T.A., Randall C.A., Lanagan M.T. Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ // *Journal Solid St. Chem.* 2002. V. 168. P. 69–75. DOI: 10.1006/jssc.2002.9681.
5. Jiang S.W., Li Y.R., Li R.G., Xiong N.D., Tan L.F., Liu X.Z., Tao B.W. Dielectric properties and tunability of cubic pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ thin films // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 94. P. 162908-1-162908-3. DOI: 10.1063/1.3126442.
6. Xia W., Xue P., Wu H., Lu Y., Zhang Y., Zhou Sh., Zhu X. Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MgO--Nb}_2\text{O}_5$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 701. P. 682–688. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.153.
7. Gao L., Sh. Jiang, Li R., Li B., Li Y. Structure and dielectric properties of sputtered bismuth magnesium niobate thin films // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 6295–6298. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.06.035.
8. Zhang Y., Zhu X., Zhou Sh., Zhu J., Liu Zh., Al-Kassab T. Atomic-scale microstructural characterization and dielectric properties of crystalline cubic pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ nanoparticles synthesized by sol–gel method // *Journal Nanopart Res.* 2014. V. 16. P. 2208. DOI: 10.1007/s11051-013-2208-y.
9. Tan P.Y., Tan K.B., Khaw C.C., Zainal Z., Chen S.K., Chon M.P. Phase equilibria and dielectric properties of $\text{Bi}_{3+(5/2)x}\text{Mg}_{2-x}\text{Nb}_{3-(3/2)x}\text{O}_{14-x}$ cubic pyrochlores // *Ceramics International* 2014. V. 40. P. 4237–4246. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.08.087.
10. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Phys. B Condens Matter*. 1993. V. 192. P. 55–69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
11. Allred A.L., Rochow E.G. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1958. V. 5(4). P. 264–268. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
12. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. V. 32(5). P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
13. Singh J., Krupanidhi S.B. Probing disorder in cubic pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ (BZN) thin films // *Solid State Communications*. 2010. V. 150. P. 2257–2261. DOI: 10.1016/j.ssc.2010.09.030.
14. Tan K.B., Khaw C.C., Lee C.K., Zainal Z., Tan Y.P., Shaari H. High temperature impedance spectroscopy study of non-stoichiometric bismuth zinc niobate pyrochlore // *Mater. Sci. Pol.* 2009. V. 27. P. 947–959. <http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/>.
15. Tan P.Y., Tan K.B., Khaw C.C., Zainal Z., Chen S.K., Chon M.P. Structural and electrical properties of bismuth magnesium tantalate pyrochlores // *Ceramics International*. 2012. V. 38(7). P. 5401–5409. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.03.050.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА
ЛУЧШИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН
ПО ИТОГАМ 2016 ГОДА**

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

Канева М.В.^{1,2}, Кувшинова Л.А.¹, Удоратина Е.В.¹

¹ Лаборатория химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН,

г. Сыктывкар

² Сыктывкарский государственный Университет им. П. Сорокина, г. Сыктывкар

В настоящее время специфические свойства сравнительно новых функциональных материалов на основе целлюлозы и неорганических модификаторов привлекают значительное внимание исследователей, работающих в области химии и нанотехнологий [1–3]. Высокорастворимая поверхность целлюлозы сравнительно легко поддается модифицированию в процессе напыления, пропитки или обработки соединениями элементов переменной валентности, к которым относят перспективные титансодержащие модификаторы: оксиды, алкоксиды, оксогалогениды и галогениды титана [4–7].

Процесс получения неорганог-органических порошковых материалов с применением тетрахлорида титана хорошо изучен на технических целлюлозах и лигноцеллюлозных материалах [6, 7]. Степень их модифицирования определяется содержанием титана (IV) и зависит от доступных молекул воды в системе [8]. Тетрахлорид титана, вследствие неполного гидролиза при взаимодействии с водой, образует активные рентгеноаморфные коллоидные частицы, которые посредством электростатических сил оседают на поверхности волокна, облегчая в дальнейшем его деструкцию в присутствии реагентов кислотного типа.

Изучение процесса модифицирования эфиров целлюлозы аналогичным способом позволит установить особенности воздействия тетрахлорида титана на производные целлюлозного субстрата, оценить степень их модифицирования и выявить новые свойства получаемых продуктов. Цель данной работы – модифицирование в сопоставимых условиях карбоксиметилцеллюлозы и мерсеризированной целлюлозы, используемой в качестве исходного сырья, а также сравнительная оценка их физико-химических свойств.

Объектами исследования являлась: карбоксиметилцеллюлоза в кислой и солевой формах

(соответственно в H-форме и Na-форме) с двумя степенями замещения: 0,3 (КМЦ-H-1, КМЦ-Na-1) и 0,9 (КМЦ-H-2, КМЦ-Na-2). В качестве объекта сравнения использовали белевую хвойную мерсеризированную целлюлозу (ХБЦ). Влажность объектов исследования составляла 5,4; 12,9; 12,6; 8,6; 7,8% для ХБЦ, КМЦ-Na-1, КМЦ-Na-2, КМЦ-H-1, КМЦ-H-2 соответственно.

Условия обработки: воздушно-сухие образцы обрабатывали растворами TiCl_4 в гексане (C_6H_{14}) при температуре кипения жидкости (70°C). Далее целлюлозную массу отфильтровывали, высушивали до воздушно-сухого состояния и просеивали через сито с диаметром отверстий 100 мкм.

Согласно результатам, представленным в табл. 1, обработка КМЦ в системе $\text{TiCl}_4\text{--C}_6\text{H}_{14}$ приводит к модифицированию ее волокон в той же степени, что и ХБЦ. Об этом свидетельствует содержание Ti^{4+} в исследуемых образцах, которое составляет $1,14 \div 1,39$ ммоль/г, что соответствует расходованию реагента на 55÷67% (для ХБЦ – на 64%) от первоначального количества в системе. КМЦ в солевой форме по сравнению с остальными исследуемыми образцами (включая ХБЦ) подвергается модифицированию в наибольшей степени. Это подтверждают результаты увеличения массы продуктов, вычисленной относительно исходной навески до обработки. Их масса возрастает за счет внесения модифицирующих соединений неорганической природы, на первый взгляд, хаотично распределенных на поверхности волокон в виде отдельных агрегированных частиц, что продемонстрировано на примере микрофотографии КМЦ-Na-1 (рис. 1б). Микрофотографии поверхности образцов снимали на приборе «TESCAN VEGA 3 SBU», оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy X-ACT.

Таблица 1

Влияние модифицирования на характеристики исследуемых объектов

№	Объект	Содержание Ti^{4+} в растворе, ммоль/г	Содержание Ti^{4+} в образце*, ммоль/г	Увеличение массы на, %	Растворимость в воде, %
1	ХБЦ	2,09	1,34	20,34	–
2	КМЦ-Na-1	–	–	–	53
3	КМЦ-Na-2	–	–	–	98
4	КМЦ-Na-1	2,09	1,39	21,42	35
5	КМЦ-Na-2		1,39	24,78	47
6	КМЦ-H-1		1,27	19,88	–
7	КМЦ-H-2		1,14	19,68	–

* Содержание титана (IV) в образцах определяли фотометрическим методом [9].

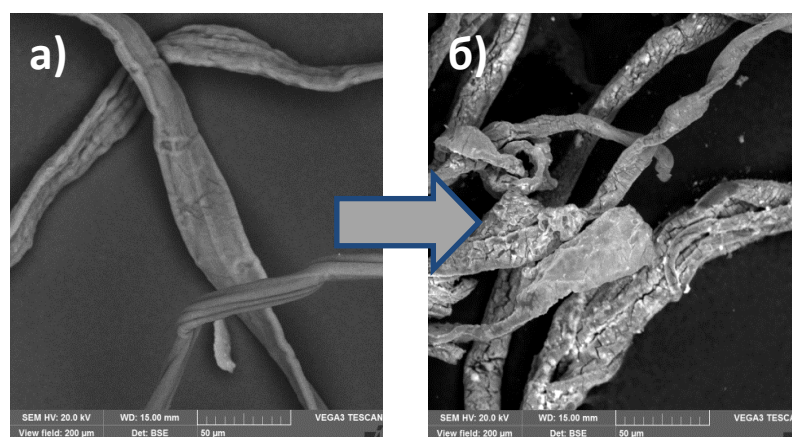


Рис.1. Микрофотографии КМЦ-Na-1 до (а) и после (б) обработки.

Элементным анализом (EDX) установлен состав агломератов, включающий атомы титана, хлора и кислорода. В случае модифицированной солевой формы КМЦ также зафиксировано присутствие атомов натрия. Элементное картирование (рис. 2), приведенное на примере образца КМЦ-Na-1, свидетельствует о наличии указанных атомов в составе неорганического модификатора, равномерно распределенного по всей поверхности анализируемого объекта. По-видимому, агломераты характеризуются размерами в широком диапазоне, в том числе, нанометровом, незаметном в масштабе микрофотографии на рис. 1б.

ИК-спектры образцов снимали на приборе IR Prestige-21 с приставкой диффузного отражения. Модифицирование всех целлюлозных образцов в системе $TiCl_4-C_6H_{14}$ приводит к снижению интенсивности полос поглощения на

ИК-спектрах (рис. 3). Согласно работе [10], это может быть связано со способностью атома кислорода притягивать электроны соседнего, менее электроотрицательного атома углерода в молекуле, усиливающейся присутствием модифицирующих соединений титана, которые оказывают влияние на перераспределение электронной плотности в функциональных группах целлюлозы.

В случае ИК-спектров образцов КМЦ-Na, кроме снижения интенсивности характерной полосы поглощения валентных колебаний связи $C=O$ в группе $-OCH_2-COONa$ при 1630 см^{-1} (рис.3 в, г), наблюдается ее раздвоение (при 1600 и 1750 см^{-1}). Это свидетельствует о частичном переходе КМЦ-Na в H-форму, в результате чего растворимость образцов в воде уменьшается в $1,5 \div 2$ раза (табл.1).

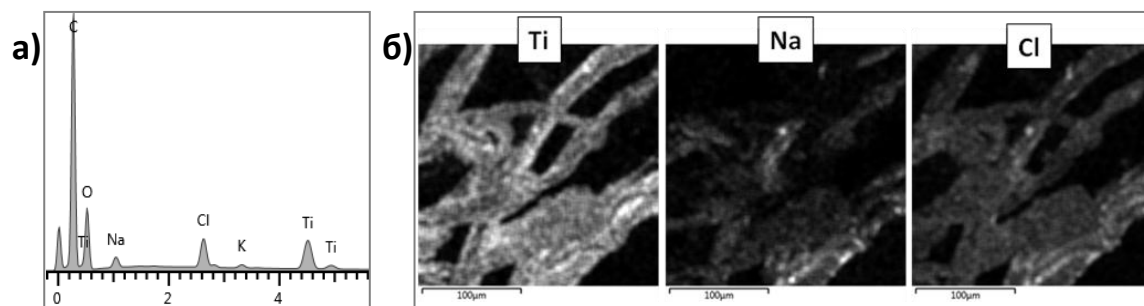


Рис. 2. EDX анализ (а) и элементное картирование (б) КМЦ-Na-1, модифицированной в системе $\text{TiCl}_4\text{--C}_6\text{H}_{14}$.

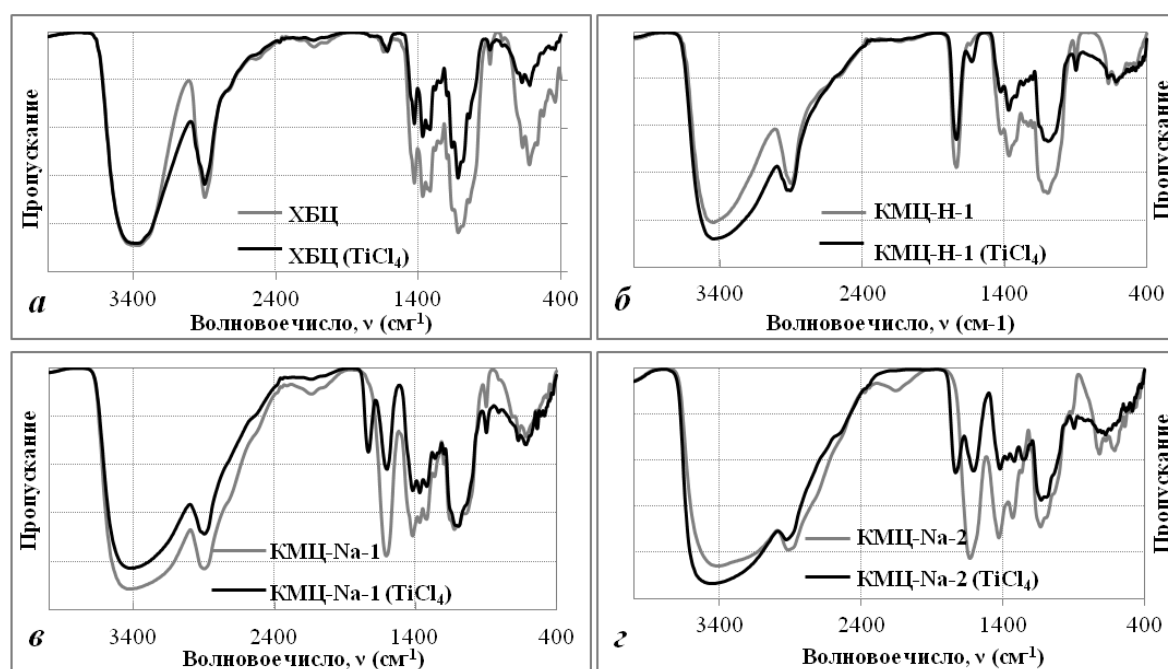


Рис. 3. ИК спектры образцов до и после обработки.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в условиях съемки: атмосфера – воздух, скорость нагрева – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрев до 600°C . Температуры, соответствующие началу и максимальной скорости термодеструкции, образцов КМЦ находятся в диапазонах $260\text{--}291^\circ\text{C}$ и $285\text{--}315^\circ\text{C}$ соответственно, причем меньшие значения относятся к КМЦ в Na-форме, что указывает на их пониженную термостойкость вследствие более разрыхленной структуры по сравнению с КМЦ в H-форме. ХБЦ отличается от всех образцов КМЦ повышенными значениями тех же температурных характеристик, которые составляют 310°C и 326°C соответственно. Стоит отметить, что исходное сырье по сравнению с модифициро-

ванными образцами имеет большую скорость интенсивного термического разложения и меньшую остаточную массу, что согласуется с литературными данными [11].

Таким образом, обработка КМЦ в системе $\text{TiCl}_4\text{--C}_6\text{H}_{14}$ приводит к модифицированию ее волокон в той же степени, что и ХБЦ. Установлено, что модифицирующие соединения, в состав которых входят атомы Ti, Cl, O (и Na в случае Na-формы КМЦ), распределены по поверхности волокон равномерно и оказывают влияние на такие характеристики исследуемых объектов, как выход, растворимость в воде, а также термические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа «УМНИК» договор № 8319ГУ/2015) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Галкина О.Л. Разработка новых типов функциональных наноматериалов на основе гибридных соединений диоксида титана с целлюлозой: диссертация... кандидата хим. наук: 02-00-01 / Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, 2015. 171 с.
2. Meng L., Du C., Chen Y., He Y. Preparation, Characterization and Behavior of Cellulose-Titanium (IV) Oxide Modified with Organosilicone // Journal of Applied Polymer Science. 2002. V.84. P. 61–66.
3. Эльчепарова С.А. Новые металлосодержащие композиты на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина: диссертация... кандидата хим. наук: 02-00-06 / Кабардино-Балкарский гос. ун-т им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2014. 116 с.
4. Postnova I., Kozlova E., Cherepanova S., Tsybulya S., Rempel A., Shchipunov Y. Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 8544–8551.
5. Yamane S., Sugawara A., Watanabe A., Akiyoshi K. Hybrid Nanoapatite by Polysaccharide Nanogel-templated Mineralization // Journal of Bioactive and Compatible polymers. 2009. V. 24. P. 151–168.
6. Кувшинова Л.А., Фролова С.В. Особенности структуры и свойств новых тонкодисперсных материалов на основе биополимеров растительного происхождения // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. № 7. С. 109–118.
7. Патент №2493169. Способ получения титансодержащих целлюлозных материалов / Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В. (Россия). №2012116172/05. Заявл. 20.04.12, опубл. 20.09.13, бюл. № 26.
8. Kuvshinova L.A., Manahova T.N. A note on change of morphological features cellulose in different acid-catalytic systems // Analytic chemistry from laboratory to process line / edited by G.E. Zaikov, A.K. Haghi : Apple Academic Press, Part I : Applied chemistry research notes. 2015. Chapter 7. P. 35–42.
9. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Канева М.В. Методика измерений массовой доли рентгеноаморфного титана в целлюлозных и лигноцеллюлозных материалах, модифицированных в растворах тетрахлорида титана. Свидетельство об аттестации № 88-17645-008-Ra.RU.310657-2016.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.
11. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Бугаева А.Ю., Кучин А.В. Термический анализ порошковых целлюлоз, полученных деструкцией сульфатной целлюлозы тетрахлоридом титана // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 43–46.

Конференции

В 2017 г. Институт химии провел две научные конференции:

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

31 мая – 2 июня 2017 г. в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) состоялась VII Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов». Конференция была организована Институтом химии Коми НЦ УрО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Очень важным условием в формировании научных интересов и развитии исследовательского потенциала среди молодых ученых является возможность встречи и личного общения сотрудников с коллегами, единомышленниками по научным вопросам. Именно это и являлось основной целью традиционной Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов».

В работе конференции приняли участие молодые исследователи и молодые ученые вузов и академических учреждений таких городов, как: Новосибирск, Баку (Азербайджан), Воронеж, Челябинск, Екатеринбург, Санкт-Петербург, Снежинск, Сыктывкар, Ухта.

В рамках конференции были сделаны доклады, проведены мастер-классы:

1. Филипчук В.В. – ООО «Инновация» – «Как получить средства на НИОКР и создание бизнеса в рамках программ У.М.Н.И.К. и СТАРТ».

2. Туруло В.Н. – Президент Некоммерческого партнерства «Биотехнологический кластер Кировской области» (НП «БТК») – «Кластерный подход в экономике как ответ на вызовы IV промышленной революции».

Тематика докладов конференции касалась четырех основных направлений:

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, в том числе и для биомедицинского применения.

С устными 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, по результатам которых авторы лучших работ отмечены специальными призами.

Также на конференции проведено заседание круглого стола по вопросу: «О перспективах создания биотехнологического кластера Республики Коми», в работе которого приняли участие приглашенные гости: Туруло Валерий Николаевич – Президент Некоммерческого партнерства «Биотехнологический кластер Кировской области» (НП «БТК»); д.б.н. Гюнтер Елена Александровна (Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН); зам. директора по научной работе, к.б.н. Чадин Иван Федорович (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН); ВРИО председателя Коми НЦ УрО РАН, к.б.н. Володин Владимир Витальевич, ВРИО заместителя председателя Коми НЦ УрО РАН по научным вопросам Самарин Алексей Викторович; Первый заместитель министра Гибез Александр Анатольевич (Министерство промышленности, природных ресурсов, энергетики и транспорта РК); начальник отдела поддержки инновационной деятельности Тихонова Юлия Павловна; главный специалист - эксперт сектора легкой промышленности и машиностроения отдела лесопромышленного комплекса Чаланова Наталья Александровна; первый вице-президент РОР СПП РК Абрамов Олег Юрьевич (Региональное объединение работодателей Союза промышленников и предпринимателей Республики Коми); директор Мешкело Сергей Марьянович (ООО «Биоэкобаланс»).

Участники конференции обсудили следующие вопросы:

1. Формирование видения коммуникационного поля, обеспечивающего управление информационными потоками. Сбор информации, ее анализ, прогнозирование и планирование.

2. Определение технологий работы кластера с учетом региональных особенностей Республики Коми и перспектив национальной технологической инициативы.

3. Разработка системы НИОКР в сфере биотехнологии Республики Коми.

4. Формирование финансово-экономической модели работы кластера.

5. Оценка возможности кадрового обеспечения реализации инновационных проектов.

6. Разработка системы управления кластером.

Конференция была призвана активизировать научно-исследовательскую деятельность молодых ученых и способствовать расширению связей между научными направлениями.

**X ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ И ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»**

5 – 9 июня 2017 г. в Казани на базе Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН прошла X Всероссийская научная конференция и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ».

Программа конференции включала широкий спектр актуальных фундаментальных и прикладных тем по следующим научным направлениям:

- Состав, структура, химические свойства и биологическая активность низко- и высокомолекулярных веществ растительного и морского происхождения.
- Синтез, структура и биологическая активность аналогов и производных природных со-

- Химическая технология и биотехнология веществ и материалов растительного происхождения.

- Мини-симпозиум по химии и биохимии углеводов, посвященный памяти академика Ю.С. Оводова (к 80-летию со дня рождения).

- Школа молодых ученых «Химия природы».

В работе конференции приняли участие более 200 ученых и специалистов академических учреждений и ВУЗов России – от Владивостока до Калининграда, представители промышленности и бизнеса.

Юбилеры

Истомин Павел Валентинович



10 марта 2017 г. отметил 50-летний юбилей старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения отдела химии и физики материалов, кандидат химических наук **Павел Валентинович Истомин**.

Павел Валентинович родился в г. Сыктывкаре, после окончания средней школы №38 поступил на химический факультет Ленинградского технологического института им. Ленсовета. В 1990 г. закончил его с присвоением квалификации инженера-химик-технолога по специальности «Химическая технология неметаллических и силикатных материалов». В этом же году поступил на работу в лабораторию химии и физики твердого тела отдела химии Коми НЦ УрО РАН на должность инженера. В 1992 г. поступил в аспирантуру по специальности «Химия и технология композиционных материалов», которую успешно закончил в 1996 г. В 1993 г. – переведен на должность младшего научного сотрудника. В 1999 г. им была защищена кандидатская диссертация «Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме», с присуждением ученой степени кандидата химических наук. В этом же году переведен на должность научного сотрудника Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 2001 г. – на должность старшего научного сотрудника.

В 2010–2013 гг. обучался в очной докторантуре Института химии Коми НЦ УрО РАН по специальности «Физическая химия». В 2013 г. – ему присвоено ученое звание доцента по специальности «Неорганическая химия».

За время работы Павел Валентинович проявил себя исполнительным, квалифицированным, дисциплинированным, инициативным сотрудником, неустанно работающим над повышением своего научного уровня. Он хороший экспериментатор, обладающий высоким теоретическим уровнем в области химии и физики твердого тела, материаловедения, ведет активную научно-исследовательскую работу по созданию новых видов керамики с уникальными свойствами на основе слоистых бескислородных соединений титана и кремния, разрабатывает планы научных исследований по этой тематике, является ответственным исполнителем тем НИР.

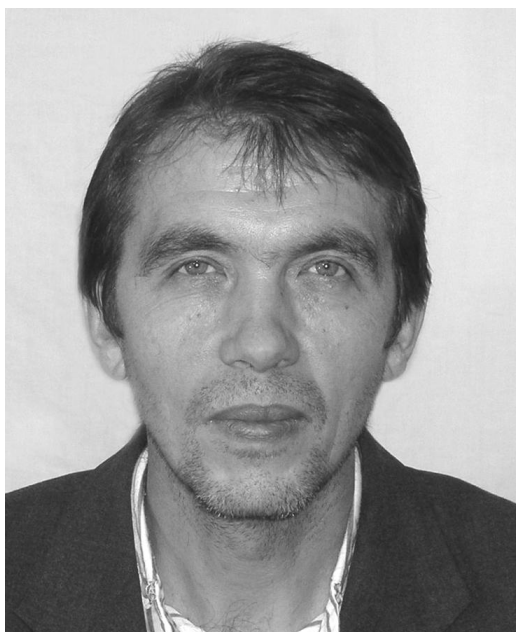
Истомин П.В. осуществляет руководство аспирантами, курсовыми и дипломными работами студентов Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института, участвовал в образовательных процессах в ВУЗах, вел спецкурсы «Компьютерные методы в физической химии», «Автоматизированные системы управления технологическими процессами». Под его руководством защищена одна кандидатская диссертация и более шести дипломных работ. Он уделяет большое внимание совершенствованию и расширению экспериментально-аналитической базы Института химии Коми НЦ УрО РАН. В период с 2005 по 2013 г. им были выполнены работы по автоматизации комплекса высокотемпературного печного оборудования, включая вакуумные печи и уникальную установку для горячего прессования. Им созданы несколько видов керамических плиток, конструкционная керамика. Подготовлено и опубликовано более 30 научных статей, имеет четыре патента РФ. Истомин П.В. является ответственным исполнителем по государственным проектам в рамках федеральных целевых программ, принимает участие в разработке новых научных проектов по программам РАН, является исполнителем проектов

РФФИ. Активно участвует в общественной жизни Института, является членом Ученого совета, выполняет обязанности уполномоченного по охране труда в лаборатории.

В 1999 г. – за цикл работ «Создание научных основ перспективных технологий обогащения минерального сырья Республики Коми и получения наукоемкой товарной продукции – порошков, керамики

и композитов на его основе» в составе коллектива авторов был удостоен Государственной премии Республики Коми в области науки. В 2006 г. – награжден Почетной грамотой Уральского отделения Российской академии наук. В 2011 г. – Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН. В 2015 г. – Почетной грамотой Коми научного центра УрО РАН.

Зайнуллин Геннадий Габдулович



20 марта 2017 г. отметил 60-летний юбилей старший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук **Геннадий Габдулович Зайнуллин**.

Геннадий Габдулович родился в г. Сыктывкаре, закончил среднюю школу №14, работал лаборантом в лаборатории лесоведения и лесоводства Института биологии Коми филиала АН СССР. В 1977 г. – поступил в Сыктывкарский госуниверситет на химико-биологический факультет, который успешно закончил в 1982 г. с присвоением квалификации химика – преподавателя. После его окончания работал старшим лаборантом в Институте геологии Коми филиала АН СССР. В 1984 г. поступил в аспирантуру Института геологии, которую закончил в 1987 г. С 1987 по 1993 г. – м.н.с. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. С 1994 по 1996 г. работал инженером-технологом, ведущим технологом АО «Орбита Алмазинструмент», где показал себя как высококвалифицированный специалист в области

организации и налаживания производства по синтезу синтетических алмазов. В 1996 г. принят на должность научного сотрудника лаборатории химии и физики твердого тела Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 1997 г. им была защищена кандидатская диссертация по теме: «Синтез и свойства искусственных кристаллов изоморфного ряда черновит-ксенотим» с присвоением научной степени кандидата геолого-минералогических наук. В 1998 г. Геннадий Габдулович принят на должность старшего научного сотрудника лаборатории коллоидно-химического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 2009 г. – переведен в лабораторию ультрадисперсных систем. отдела химии и физики материалов.

Зайнуллин Г.Г. зарекомендовал себя целеустремленным, серьезным, вдумчивым, трудолюбивым работником, высококвалифицированным специалистом в области создания керамических материалов с использованием ультрадисперсных порошков и коллоидных систем, им освоены различные методы получения монокристаллического сырья, имеющие практическое применение, он способен быстро войти в новую для него тематику и быстро в ней адаптироваться, постоянно оказывает консультативную помощь аспирантам и студентам, работающим в лаборатории. К кругу его интересов можно отнести синтез новых перспективных материалов как в виде керамики, так и монокристаллов. Он занимается вопросами фазообразования, получения и изучения свойств материалов сложных оксидных систем в нанодисперсном состоянии. Проводимые им исследования имеют большое научное и практическое значение. Им освоены различные методы получения монокристаллического сырья, имеющие практическое применение. Геннадий Габдулович длительное время был членом Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН, явля-

ется членом Всероссийского химического общества им. Д.И. Менделеева, Керамического общества России, долгое время был организатором и активным участником всероссийских конференций, проводимых в республике Коми по материаловедению, по сей день является руководителем противопожарного подразделения Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Результаты исследований Зайнуллина Г.Г. неоднократно докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях и получали самые высокие оценки. Он успешно сочетает научно-исследовательскую работу с преподава-

тельской деятельностью. С 1997 по 2016 гг. Геннадий Габдулович работал по совместительству в Сыктывкарском лесном институте в должности доцента кафедры «Общая и прикладная экология», читал, разработанные им, курсы лекций и вел практические занятия по дисциплинам: «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Коллоидная химия».

Зайнуллин Г.Г. – автор более 80 научных работ. Его научная деятельность неоднократно отмечалась многими поощрениями: Почетными грамотами УрО РАН, Коми научного центра УрО РАН, Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН.

Рябков Юрий Иванович



28 сентября 2017 г. отметил 60-летний юбилей доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Института химии **Юрий Иванович Рябков**.

Юрий Иванович закончил среднюю школу №14 г. Сыктывкара. В 1975 г. поступил в Сыктывкарский государственный университет на химико-биологический факультет, который закончил в 1980 г. В том же году был направлен в целевую очную аспирантуру при химическом факультете Ленинградского госуниверситета в лабораторию магнетохимии. В 1986 г. защитил диссертацию «Влияние особенностей структуры на состояние атомов 3d-элементов и магнитные свойства перовскитоподобных оксидов» на звание кандидата химических наук. В январе 1987 г. принят старшим инженером в

Коми отделение Центрального НИИ Материаловедения в г. Сыктывкаре, затем переведен в должность начальника отдела керамики, с 1990 по 1992 год – начальник отдела научно-конструкторской фирмы «Проект».

С 1988 по 1991 г. Рябков Ю.И. руководил научно-исследовательскими работами по разработке новых перспективных видов технологического оборудования для керамического производства, курировал работы по проектированию и строительству цеха конструкционной керамики на заводе «Орбита» в г. Сыктывкаре.

В 1992 г. – принят на работу старшим научным сотрудником лаборатории химии и физики твердого тела Отдела химии Коми НЦ УрО РАН. С 1997 по 2001 г. – исполнял обязанности ученого секретаря Института химии Коми НЦ УрО РАН. С 2001 г. – зав. лабораторией керамического материаловедения. С 2016 г. по настоящее время – зам. директора по научной работе.

Юрий Иванович – ведущий, высококвалифицированный специалист в области керамического материаловедения. К его научным интересам можно отнести разработку физико-химических основ технологий получения керамических и композиционных материалов, в том числе с использованием минерального сырья и продуктов его переработки. Он является ответственным исполнителем разделов научно-исследовательских работ по темам лаборатории, руководит плановыми научно-исследовательскими работами, работой аспирантов. Он участвовал в разработке и внедрении технологий производства изделий из конструкционной броневой керамики, трещиностойкой, конструкционной

керамики. Возглавляет научно-производственное предприятие, цель которого – внедрение этих разработок в производство. Является независимым экспертом по исследованию материалов.

С 1996 г. – член Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН. С 2010 г. – эксперт экспертного совета ОУС по химическим наукам УрО РАН, длительное время был членом Президиума Коми НЦ УрО РАН, эксперт РФФИ.

Рябков Ю.И. неустанно повышает свой профессиональный и научно-теоретический уровень, ежегодно по результатам научной работы лаборатории выступает с устными докладами на международных и российских научных мероприятиях. Является постоянным членом оргкомитета Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», проводимой Институтом химии Коми НЦ УрО РАН с 1994 г., читал курс лекций, проводил педагогическую работу со студентами Сыктывкарского госуниверситета, вел спецпрактикум по химии твердого тела, является руководителем дипломных и курсовых работ.

В 2000 г. Рябкову Ю.И. присвоено ученое звание доцента неорганической и аналитической химии. В

2008 г. им была защищена диссертация «Карбо-термические процессы с участием оксидов алюминия, титана и кремния: закономерности и моделирование» по специальности «физическая химия» на звание доктора химических наук.

Юрий Иванович имеет более 200 научных публикаций, является соавтором трех монографий, 15 патентов на изобретение. Под его руководством защищено шесть диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Заслуги Рябкова Ю.И. неоднократно отмечались различными премиями и наградами: в 1999 г. – премией Главы Республики Коми в области науки, в 2006 г. – Почетной грамотой Коми НЦ УрО РАН, в 2007 г. – Почетной грамотой администрации муниципального образования ГО «Сыктывкар», в 2009 г. – Почетной грамотой УрО РАН, в 2012 г. – Почетной грамотой РАН и профсоюза работников РАН, в 2013 г. – Почетной грамотой Министерства развития промышленности и транспорта РК, в 2014 г. – отмечен благодарностью Министерства экономического развития Республики Коми.

Чукичева Ирина Юрьевна



16 ноября 2017 г. отметила юбилей доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений **Ирина Юрьевна Чукичева**.

Ирина Юрьевна закончила среднюю школу №38 г. Сыктывкара. Поступила в Сыктывкар-

ский госуниверситет на химико-биологический факультет по специальности «Химия», после его окончания поступила на работу в отдел химии Коми НЦ УрО РАН стажером-исследователем, затем переведена на должность младшего научного сотрудника. В 2002 г. окончила аспирантуру Коми НЦ УрО РАН по специальности «органическая химия», в 2003 г. защитила кандидатскую диссертацию с присвоением ученой степени кандидата химических наук.

В 2005 г. Ирина Юрьевна переведена на должность старшего научного сотрудника лаборатории «Лесохимии» Института химии Коми НЦ УрО РАН. В 2008 г. ей присвоено ученое звание доцента по специальности «Органическая химия». С 2008 г. работает ведущим научным сотрудником.

Научные интересы Чукичевой И.Ю. связаны с детальным изучением реакции алкилирования фенолов терпеноидами, подбором каталитических систем для регио- и стереоселективного алкилирования, изучением пространственного строения, химических свойств и синтетических возможностей получаемых терпенофенолов.

Ирина Юрьевна является профессором кафедры химии Института естественных наук Сыктывкарского государственного университета им. П. Сорокина. Читает курс лекций «Органическая химия низкомолекулярных природных соединений». Под ее руководством подготовлены и защищены 13 дипломных работ выпускников химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета, четыре кандидатские и две магистерские диссертации, она руководит квалифицированными работами бакалавров и магистрантов, под ее научным руководством проходят обучение три аспиранта.

Ирина Юрьевна – высококвалифицированный специалист, ею опубликовано свыше 300 научных работ, получено 28 патентов РФ. Она является ответственным исполнителем по государственным проектам в рамках федеральных целевых программ, принимает участие в разработке новых научных проектов по программам РАН, является исполнителем проектов РФФИ.

Чукичевой И.Ю. подготовлен инновационный проект по производству фармакологических субстанций Диборнол и Диборнол-ГЭК, способных конкурировать на мировом фармацевтическом рынке в качестве эффективных и доступных препаратов для лечения социально значимых сердечно-сосудистых заболеваний. В настоящее время ведутся исследования по разработке эффективных радиопротекторных и нейропротекторных средств из числа функциональных производных терпенофенолов.

Ирина Юрьевна – член Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН, входит в состав редакционной коллегии «Ежегодника Института химии Коми НЦ УрО РАН», является активным участником организационного комитета Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ», принимает активное участие в работе всероссийских и зарубежных научных конференций. Она является экспертом РАН, РНФ, ответственным исполнителем НИР и гос. заданий. В 2016 г. – переведена на должность главного научного сотрудника лаборатории органического синтеза и химии природных соединений отдела органического синтеза, химии и технологии растительных веществ.

В 2014 г. ей присуждена ученая степень доктора химических наук. В 2016 г. – присвоено звание «Профессор РАН».

Награждена Почетными грамотами Института химии Коми НЦ УрО РАН, Уральского отделения РАН, в 2010 г. – лауреат Премии Правительства Республики Коми в области научных исследований. В 2011 г. – награждена Почетной грамотой РАН и Профсоюза работников РАН. В 2012 г. за работу «Направленный синтез терпенофенолов как перспективный путь получения новых антиоксидантов технического и медицинского назначения» ей присуждена Премия им. И.Я. Постовского. В 2013 г. – отмечена благодарностью Государственного Совета Республики Коми. В 2014 г. – Почетной грамотой Министерства образования Республики Коми.

В 2017 г. Чукичевой И.Ю. присвоено звание Почетный деятель науки Республики Коми.

Ученый совет Института химии

Избран на общем собрании научных сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН, утвержден Постановлением Президиума Уральского отделения Российской академии наук № 6–5 от 29 июня 2011 г., Постановлением Президиума УрО РАН № 8–8 от 18 июня 2015 г. частично изменен его состав.

Председатель совета
КУЧИН
Александр Васильевич
член-корреспондент РАН

Зам. председателя
РУБЦОВА
Светлана Альбертовна
доктор химических наук

Ученый секретарь совета
КЛОЧКОВА
Ирина Владимировна
кандидат химических наук

ДЁМИН
Валерий Анатольевич
доктор химических наук

РЯБКОВ
Юрий Иванович
доктор химических наук

САДЫКОВ
Раис Асхатович
доктор химических наук

ЧУКИЧЕВА
Ирина Юрьевна
доктор химических наук

БЕЛЫХ
Дмитрий Владимирович
доктор химических наук

БОЙКО
Евгений Рафаилович
доктор медицинских наук

УДОРАТИНА
Елена Васильевна
кандидат химических наук

ПИЙР
Ирина Вадимовна
кандидат химических наук

ИСТОМИН
Павел Валентинович
кандидат химических наук

КРИВОШАПКИН
Павел Васильевич
кандидат химических наук

ЛОГИНОВА
Ирина Валериановна
кандидат химических наук

СИТНИКОВ
Петр Александрович
кандидат химических наук

Информация для контактов

✉ 167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел./факс (8212) 21-84-77; тел. (8212) 21-99-47
E-mail: info@chemi.komisc.ru
<http://www.chemi.komisc.ru>

*Временно исполняющая обязанности директора
Института химии Коми НЦ УрО РАН,
заведующая лабораторией химии
окислительных процессов*

Светлана Альбертовна РУБЦОВА

доктор химических наук
(8212) 24-02-00; 24-10-45
rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

*Заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией
керамического материаловедения*

Юрий Иванович РЯБКОВ

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

*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@chemi.komisc.ru

*Заведующая лабораторией
химии растительных полимеров*

Елена Васильевна УДОРАТИНА

кандидат химических наук
(8212) 21-99-61
udoratina-ev@chemi.komisc.ru

*Заведующий лабораторией
ультрадисперсных систем*

Петр Александрович СИТНИКОВ

кандидат химических наук
(8212) 21-99-16
sitnikov-pa@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

Ученый секретарь

Ирина Владимировна КЛОЧКОВА

кандидат химических наук
(8212) 21-99-47
klochкова-iv@chemi.komisc.ru

*Главный инженер по патентной
и изобретательской работе*

Любовь Бореевна ПЕЧЕРСКАЯ

(8212) 44-57-89
pecherskaya@list.ru

Ведущий специалист по кадрам

Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА

(8212) 24-33-04
kadry@chemi.komisc.ru

Ведущий юрист-консульт

Александр Владимирович КАПИТОНОВ

(8212) 21-99-47
sfif111@mail.ru

Главный бухгалтер

Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА

(8212) 21-99-18
lobanova-tv@chemi.komisc.ru

Заведующая канцелярией

Марина Владимировна ДРУГОВА

(8212) 21-99-47
chemi@ksc.komisc.ru

Ежегодник
Института химии Коми НЦ УрО РАН – 2017

Печатается по решению Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН

Редактор О.А. Гросу
Оригинал-макет Н.В. Андреева
Дизайн обложки В.Э. Грасс

Лицензия № 0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор.

Усл.-печ. л.
Тираж
Заказ №

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

ISBN 978-5-89606-544-9



Отпечатано с оригинала заказчика

