

# КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРОРАН ИНСТИТУТ ХИМИИ

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

2018-2019



КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН

# **ИНСТИТУТ ХИМИИ**

Сыктывкар 2020

УДК 54:001.32(470.13-25)(058)

DOI.: 10.19110/89606-013

Представлена справочная информация и материалы, отражающие деятельность Института химии Федерального исследовательского центра "Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук" за 2018–2019 гг. Научно-исследовательские работы были направлены на решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с изучением структуры, свойств химических соединений и материалов, получаемых из природных и синтетических компонентов, а также на разработку новых направлений химической переработки и рационального использования природных ресурсов региона.

Ежегодник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2020. 108 с.

Reference information and materials reflecting the activities of the Institute of Chemistry of the Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Science" for 2018-2019 are presented. Scientific researches were aimed at solving fundamental and applied problems related to the study of the structure, properties of chemical compounds and materials obtained from natural and synthetic components, as well as the development of new directions for chemical processing and rational use of natural resources of the region.

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 Е.В. Удоратина – научный редактор  
кандидат хим. наук Л.Л. Фролова – научный редактор  
С.Н. Субботина – технический редактор

ISBN 978-5-89606-607-1

© Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2020

## Содержание

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>СТРУКТУРА ИНСТИТУТА</b> .....                                                                                                   | 4   |
| <b>СВЕДЕНИЯ ОБ ОСНАЩЕННОСТИ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ</b> .....                                                                        | 5   |
| <b>ИТОГИ 2018–2019 гг.</b> .....                                                                                                   | 7   |
| <b>ТЕМЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ</b> .....                                                                                   | 7   |
| <b>ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2018 ГОД</b> .....                                                                                      | 8   |
| 44. Фундаментальные основы химии.....                                                                                              | 8   |
| 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.....    | 11  |
| <b>РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЕ УРО РАН</b> .....                                 | 13  |
| <b>ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЗА 2019 ГОД</b> .....                                                                                      | 15  |
| 44. Фундаментальные основы химии.....                                                                                              | 15  |
| 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.....    | 21  |
| <b>ПРЕМИИ, СТИПЕНДИИ, ДИПЛОМЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ</b> .....                                                                  | 26  |
| <b>ДИССЕРТАЦИИ, УЧЕНЫЕ ЗВАНИЯ</b> .....                                                                                            | 28  |
| <b>МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2018–2019 гг.</b> .....                                                           | 35  |
| <b>ПУБЛИКАЦИИ</b> .....                                                                                                            | 37  |
| <b>ИННОВАЦИИ</b> .....                                                                                                             | 39  |
| СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В 2018 ГОДУ.....                                                                     | 39  |
| СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В 2019 ГОДУ.....                                                                     | 41  |
| РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В 2018–2019 гг. ....                                                                          | 42  |
| <b>НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ</b> .....                                                                                   | 44  |
| СВЕДЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДРУГИМИ НАУЧНЫМИ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЗАЦИЯМИ                                                      | 44  |
| УЧАСТИЕ СОТРУДНИКОВ ИНСТИТУТА В КОНФЕРЕНЦИЯХ В 2018 ГОДУ.....                                                                      | 46  |
| УЧАСТИЕ СОТРУДНИКОВ ИНСТИТУТА В КОНФЕРЕНЦИЯХ В 2019 ГОДУ.....                                                                      | 48  |
| <b>НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ</b> .....                                                                                                     | 49  |
| <b>ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ</b>                                                        |     |
| <b>ИНСТИТУТА ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УРО РАН ПО ИТОГАМ 2017 ГОДА</b> .....                                                               | 49  |
| СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КВЕРЦЕТИНА ПО ПОЛОЖЕНИЮ C-8.....                                                                 | 49  |
| ДИСКОВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ II.....                                                           | 52  |
| ТИОСЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.....                                                                             | 54  |
| ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МЕТОДОМ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ..... | 58  |
| ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН SiC И ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИХ МЕТОДОМ СИЛИЦИРОВАНИЯ                                                        |     |
| УГЛЕВОЛОКОННЫХ ПРЕКУРСОРОВ В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO .....                                                                           | 62  |
| МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НИОБАТЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА И ИХ СВОЙСТВА...                                                    | 67  |
| <b>ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ</b>                                                        |     |
| <b>ИНСТИТУТА ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УРО РАН ПО ИТОГАМ 2018 ГОДА</b> .....                                                               | 72  |
| АЛКИЛИРОВАНИЕ <i>l</i> -КРЕЗОЛА ПРЕНОЛОМ И СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-2-ПРЕНИЛФЕНОЛА.....                                    | 72  |
| $\beta$ -АМИНОСПИРТЫ НА ОСНОВЕ 3-КАРЕНА И $\alpha$ -ПИНЕНА В АСИММЕТРИЧЕСКОМ ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ CONVOLUTAMYDINE A.....   | 78  |
| ПОЛУЧЕНИЕ S-, O- и N-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ АБИЕТАНОВОГО РЯДА С ФРАГМЕНТАМИ МОНОСАХАРИДОВ.....                                      | 83  |
| БИОГЕННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ: МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ.....                                                                    | 85  |
| <b>КОНФЕРЕНЦИИ</b> .....                                                                                                           | 90  |
| <b>ЮБИЛЯРЫ</b> .....                                                                                                               | 95  |
| <b>УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА ХИМИИ</b> .....                                                                                          | 106 |
| <b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ</b> .....                                                                                              | 107 |



## 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 юристконсульт*  
Александр Владимирович КАПИТОНОВ

*Ведущий специалист по организации и проведению закупок*  
Светлана Алексеевна ЯКОВЛЕВА

*Главный инженер по патентной и изобретательской работе*  
Любовь Бореевна ПЕЧЕРСКАЯ

*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: Владимир Александрович БЕЛЫЙ

**Лаборатория медицинской химии**  
Заведующая: Ольга Александровна ЗАЛЕВСКАЯ

### ОБЩЕСТВЕННЫЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ

**Профсоюз**  
Председатель: Лариса Леонидовна ФРОЛОВА

**Совет молодых ученых**  
Председатель: Ольга Николаевна ГРЕБЁНКИНА

## Сведения об оснащённости научным оборудованием

Научно-экспериментальная база Института включает следующее оборудование:

- Автоматизированный реакционно-фильтрационный модуль для проведения экстракционных процессов и получения веществ повышенной чистоты;
- Автоматизированный ЭПР спектрометр «ESR 70-03 XD/2» (Беларусь);
- Автоматические цифровые поляриметры P3002 RS, PolAAR-3001;
- Анализатор температуры плавления Sanyo Gallenkamp (с цифровым термометром);
- Аналитический жидкостной хроматограф ВЭЖХ «SURVEYOR» LC фирмы «Textronica AG (Terma Finnigan)» с масс-спектрометром Finnigan LCQ Fleet;
- Аналитические весы;
- Вакуум-выпарная установка УВВ-50;
- Вакуумные насосы;
- Весы неавтоматического действия: «ACCULAB», PA-213;
- Вискозиметр ротационный;
- Газовые хроматографы «Thermo Focus GC» (США), GC-2010AF фирмы «Shimadzu», «Кристалл 2000 М»;
- Газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP 2010 Plus фирмы «Shimadzu»;
- Генератор азота N118LA;
- Генераторы водорода: «Цвет Хром-8», «Цвет Хром-16», ГВЧ-6;
- Деионизатор воды ДВ-1;
- Дериватограф Q – 1500 D;
- ИК Фурье спектрометр «IR-PRESTIGE-21» фирмы «Shimadzu»;
- Испытательный пресс ИП-100;
- Колбонагреватели;
- Комплект «Титрион-Base-1»;
- Лабораторная лиофильная (сублимационная) сушка ALPHA 2-4LD plus;
- Лазерный анализатор «Zetasizer Nano ZS»;
- Магнитные мешалки;
- Машина разрывная ИР5057-50;
- Микроскоп «Альтами CM 1065-T»;
- Низкоскоростной высокоточный отрезной станок MINITOM;
- Платформа для параллельного синтеза PolyBLOK;
- Прибор для получения особо чистой воды «Водолей»;
- Печи вакуумные: СШВЭ-1.25/25-И2, СНВЭ-1,3/16113;
- Печь трубчатая LF-50/500-1200;
- 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);
- Рентгеновский дифрактометр фирмы «Shimadzu» XRD – 6000;
- Ротационные испарители: «Hei-VAP Advantage», UL-2000E, ULAB, Laborota 4000;
- Роторно-пульсационный аппарат «Дельта-ротор»;
- Сканирующий фотоседиментограф Analysett - 20 фирмы «Fritsch»;
- Сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA 3 SBU»;
- Спектрофотометры: ПЭ-5400ВИ, ПЭ-5400УФ, UV-1700 «Shimadzu» УФ / видимого диапазона;
- Термостат ТКВ-2;
- Термостат-циркулятор ТЖ-ТС-01М-150;
- Титратор АТП-02;
- Титратор цифровой «Biotrate»;
- УВИ спектрофотометр серии PB2201;
- Ультрацентрифуга MOM-3180;
- Установка высокотемпературной перегонки Hei-VAP Advantage;
- Фотоколориметр КФК-3-01;
- Фрезерно-сверлильный станок;
- Фурье ЯМР спектрометр модели «AVANCE-II-300» производства фирмы «Bruker BioSpin GmbH» с градиентной приставкой;
- Центрифуги: ПЭ-6910, CM-6M.01, УО-01.00.000, CM-6M.01, CM-6M, ЦЛн-16;
- Шкафы сушильные: «Универсал-3В», ШС-40-02, СНОЛ 58/350, ES-4620, LIOP LF-60/350-GG1;
- Электропечь Linn High Therm HT-1800;
- Электропечь лабораторная «SNOL»;
- Электропечь сопротивления камерная;
- Элементный анализатор CHNSO «Vario MICRO cube» (Германия);
- pH-метры.

В 2018–2019 гг. было приобретено следующее оборудование:

- Весы электронные неавтоматического действия;
- Испарители ротационные;
- Колбонагреватели;
- Мешалки магнитные;
- Шкафы сушильные,
- Насосы вакуумные;
- Генератор чистого водорода;
- Печь трубчатая с комплектом для работы в газовой среде;
- Центрифуга лабораторная;

- Центрифуга настольная;
- Электродпечь сопротивления низкотемпературная лабораторная;
- Ультразвуковой диспергатор;
- Система вакуумная химическая.

**Использование телекоммуникационных сетей и информационных технологий.**

Сервер Института входит в локальную сеть ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Официальный сайт Института:  
[www.chemi.komisc.ru](http://www.chemi.komisc.ru).

## *Итоги 2018–2019 гг.*

### 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 А.В. Кучин.*

2. Новые подходы к превращениям макромолекулярных соединений и комплексов растительного происхождения для создания технически значимых и биологически активных систем.

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

**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. Ю.И. Рябков.*

**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 А.В. Кучин.*

## Важнейшие результаты за 2018 год

### 44. Фундаментальные основы химии.

**1. С использованием реакции Манниха получена серия новых аминотетильных производных  $\alpha$ -,  $\gamma$ -мангостинов – пренилированных гидроксиксантонов, выделенных из *Garcinia mangostana* L. Установлено, что использование избытка аминотетильного компонента в реакции Манниха ведет к образованию C-4/C-5-дизамещенных продуктов.**

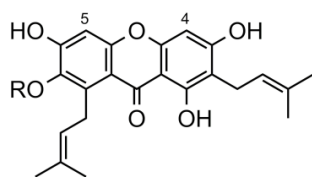
Для синтезированных соединений проведена сравнительная оценка их хелатирующей способности, антирадикальной и гемолитической активности, а также антиоксидантных и мембранопротекторных свойств на модели  $H_2O_2$ -индуцированного гемолиза эритроцитов лабораторных мышей. Показано, что введение аминотетильных фрагментов в положения C-4, C-4/C-5  $\alpha$ - и  $\gamma$ -мангостинов приводит к резкому

снижению гемолитической активности синтезированных производных. Выявлено, что  $\gamma$ -мангостин и соединения на его основе существенным образом превосходят по антиоксидантным свойствам  $\alpha$ -мангостин и его производные по всем исследованным показателям и являются эффективными ингибиторами окислительных процессов.

*Eur. J. Med. Chem.* 2018, 152, 10–20.

*Руководитель работы – с.н.с., к.х.н. Е.В. Буравлев, совместно с с.н.с., к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»).*

*Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений.*



1: R = Me,  $\alpha$ -мангостин  
2: R = H,  $\gamma$ -мангостин

- Реакция Манниха в положения C-4, C-4/C-5 (1) и в положения C-4/C-5 (2)

**12 примеров, выходы до 82%**

- Антирадикальная активность, хелатирующая способность, мембранопротекторные свойства (эритроциты)

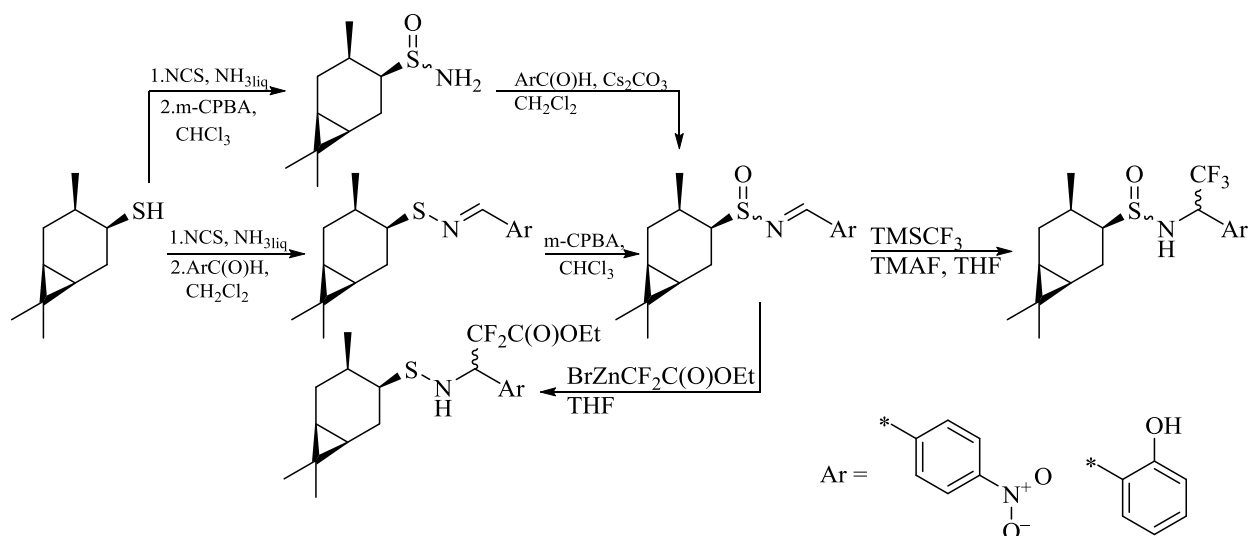
**$\gamma$ -производные >>  $\alpha$ -производные**



### 2. Осуществлен синтез и оценена противомикробная активность фторсодержащих аминопроизводных на основе 4-карантиола.

Амидирование и реакции конденсации 4-карантиола с 4-нитробензальдегидом и салициловым альдегидом приводит к сульфениминам с выходами 73–99%. Проведено их асимметрическое окисление хиральными и ахиральными окислительными системами ( $m$ -CPBA, ТВНР,  $CHP/VO(acac)_2$ ,  $H_2O_2/L^*/VO(acac)_2$ ) с образованием сульфениминов. Нами предложен удобный способ синтеза хиральных первичных сульфенимидов из 4-карантиола в одну стадию. Реакция конденсации сульфенимидов с салициловым альдегидом и 4-нитробензальдегидом приводит к соответствующим сульфениминам.

N-замещенные трифторметилсульфинамиды получены путем присоединения фторсодержащего реагента Рупперта-Пракаша к сульфениминам. Проведено присоединение фторсодержащего реагента Реформатского к полученным сульфениминам с образованием N-замещенных фторсодержащих сульфенимидов. Оценена противомикробная активность полученных соединений. Согласно результатам испытаний, фторсодержащие сульфенимиды и некоторые сульфенимины показали антибактериальную активность в отношении *Acinetobacter baumannii*, а также противогрибковую активность в отношении *Candida albicans*. Сульфенимины обладают способностью защищать эритроциты тепловых шоковых в условиях окислительного стресса *in vitro*.



Изв. АН. Сер. хим., 2018, 4, 731-742.

doi:10.1007/s11172-018-2130-7.

Патент РФ № 2650681, приор. 24.05.2017.

Опубл. 17.04.2018. Бюл. № 11.

Патент РФ № 2646959, приор. 31.05.2017.

Опубл. 12.03.2018. Бюл. № 8.

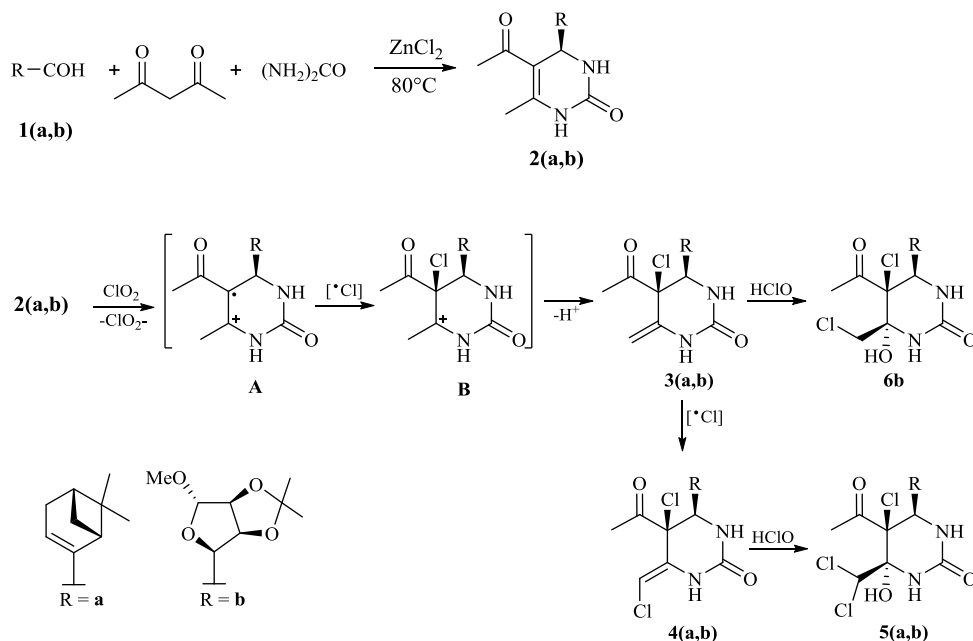
Исполнители: м.н.с. Ю.В. Крымская, аспирант

Н.О. Ильченко, с.н.с., к.х.н. Д.В. Судариков.

Лаборатория химии окислительных процес-  
сов.

**3. Осуществлен асимметрический синтез хиральных 3,4-дигидропиримидинов с миртенильным и 1-О-метил-2,3-О-изопропилиден-α-L-эритрофуранозным фрагментами и исследованы их реакции с диоксидом хлора в различных условиях.**

Впервые осуществлен асимметрический синтез хиральных гетероциклов 3,4-дигидропиримидинового типа 2(а,б), содержащих в положении С-4 миртенильный (а) и 1-О-метил-2,3-О-изопропилиден-α-L-эритрофуранозный (б) фрагменты.



Выявлено, что хлорирование полученных соединений  $\text{ClO}_2$  протекает стереоселективно и зависит от природы заместителя при С-4, типа растворителя и времени реакции. Установ-

лено, что использование эквимольного количества диоксида хлора в большинстве случаев приводит к тем же самым продуктам, что и его избыток, однако конверсия исходных гетеро-



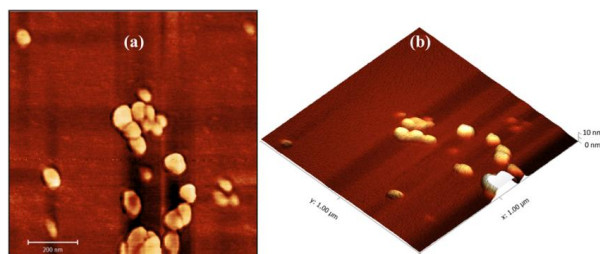
циклов 2(a,b) не превышает 40%. Добавление двух эквивалентов диоксида хлора способствует увеличению конверсии до 95% и, соответственно, увеличению выхода конечных продуктов. В среде ацетонитрила или пиридина селективно при действии  $\text{ClO}_2$  образуются монохлорированные по С-5 продукты 3(a,b), тогда как в хлороформе, в зависимости от способа подачи  $\text{ClO}_2$  и времени реакции, — только ди- и трихлорированные соединения 4–6.

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

Лаборатория химии окислительных процессов.

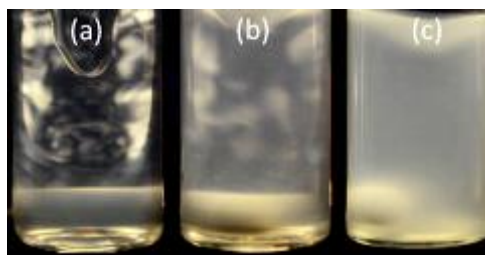
**4. Впервые выделены анизотропные нанокристаллы целлюлозы с дисковидной морфологией, обладающие высокоупорядоченной надмолекулярной структурой целлюлозы II, демонстрирующие способность к самоорганизации и фазовым жидкокристаллическим переходам.**

Средние геометрические размеры диаметра и толщины диска наночастиц целлюлозы составляют  $62 \pm 17$  и  $7 \pm 4$  нм соответственно, их термическая стабильность близка к нативной целлюлозе. Устойчивые гидрозоли дисковидных кристаллов целлюлозы обладают неньютоновскими свойствами, проявляют способность к оптической анизотропии в результате ориентации частиц в поле механической нагрузки под действием сдвиговых напряжений. Морфологические перестройки гидрозолей наблюдаются при концентрации электролита 1-5 mM.



Микрофотографии (атомно-силовая микроскопия) дисковидных нанокристаллов целлюлозы, выделенных из регенерированной целлюлозы в сольволитической системе  $\text{AcOH}$  / гетерополиокислота (0.4 мольн. %)/октанол.

(a) 2D-изображение, (b) 3D-изображение.



Фотографии перемешиваемых гидрозолей дисковидных нанокристаллов целлюлозы (1.0 мас. %) в поляризованном свете: (a) без KCl, (b)  $\text{C(KCl)}=1.3$  ммоль; (c)  $\text{C(KCl)}=5.0$  ммоль.

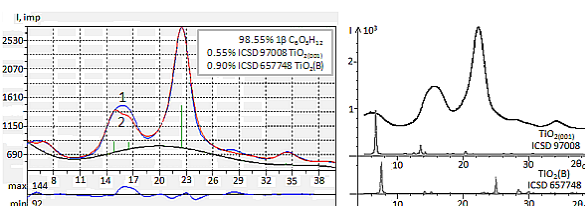
*Carbohydrate Polymers* 200 (2018) 162-172.

Исполнитель – с.н.с., к.х.н. М.А. Торлопов.

Лаборатория химии растительных полимеров.

**5. Впервые идентифицированы интермедиаты гидролитической трансформации тетрахлорида титана с влажностью атмосферного воздуха на поверхности, обработанной тетрахлоридом титана целлюлозы.**

Компьютерной обработкой данных рентгенофазового анализа в программе Findit с уточнением кристаллографических характеристик фаз методом Ритвельда установлена последовательность образования соединений титана:  $\text{TiCl}_4$ ,  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  вплоть до синтетических полиморфных низко симметричных фаз диоксида титана  $\text{TiO}_2(001)$  и  $\text{TiO}_2(\text{B})$  триклинной и моноклинной сингоний. Графический результат уточнения дифрактограммы образца, полученного обработкой целлюлозы в растворе тетрахлорида титана, свидетельствует о присутствии двух фаз –  $\text{TiO}_2(001)$  и  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , обуславливающих появление максимума в области углов рассеяния  $5 \div 9^\circ$  (рис.). Величины R-факторов  $R_{\text{wp}}=3.38\%$ ,  $R_p=2.39\%$ ,  $R_e=3.20\%$ ,  $\text{GofF}=1.06\%$  и разностная кривая указывают на невысокую погрешность выполненного расчета.



Графический результат уточнения дифрактограммы образца, полученного обработкой цел-

люлозы в растворе тетрахлорида титана: (слева) экспериментальная (1) и рассчитанная (2) дифрактограммы, разностная кривая под горизонтальной осью; (справа) результат сравнения дифрактограмм этого образца и фаз  $\text{TiO}_2$ .

Исполнитель – н.с. Л.А. Кувшинова.

Лаборатория химии растительных полимеров.

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

**6. Получены и исследованы самонесущие мезопористые алюмооксидные пленки, содержащие магнитные наночастицы металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**

Материалы получены путем селективного восстановления оксида железа (III) в пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в токе водорода при нагревании. Пленки-предшественники ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с различным соотношением компонентов получены с использованием золь-гель подхода. Показано, что изменение содержания железа в алюмооксидных пленках позволяет варьировать текстурные, оптические свойства, а также каталитическую и адсорбционную активность этих материалов. Определен оптимальный состав образца для каталитических и адсорбционных применений: композитная пленка, полученная путем восстановления железа в пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\%Fe}_2\text{O}_3$ . Данный материал сочетает повышенную удельную поверхность ( $221 \text{ м}^2/\text{г}$ ), каталитические (в реакции разложения пероксида водорода), адсорбционные (по отношению к токсичным анионным формам шестивалентного хрома) и магнитные свойства. Пленки можно легко отделить от жидкой среды за счет быстрого осаждения крупных фрагментов или возможности магнитного разделения.

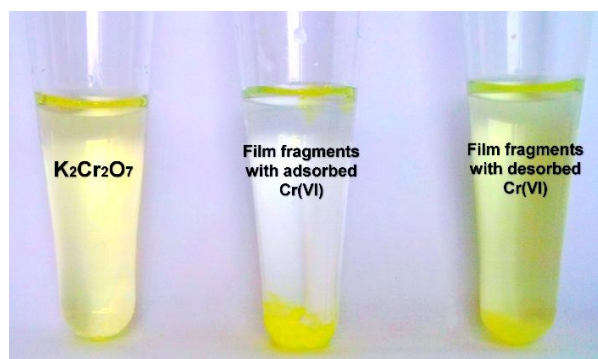
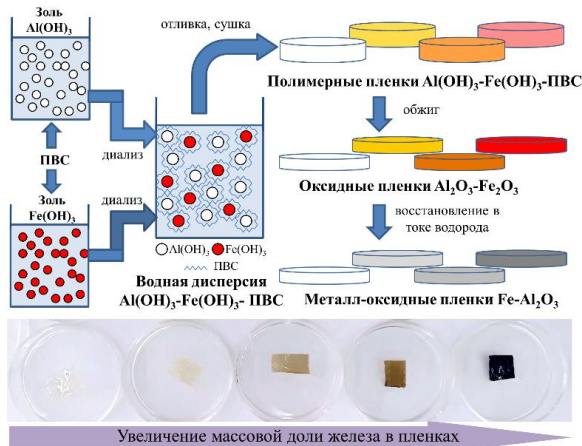
Исполнители: н.с., к.х.н. В.И. Михайлов,

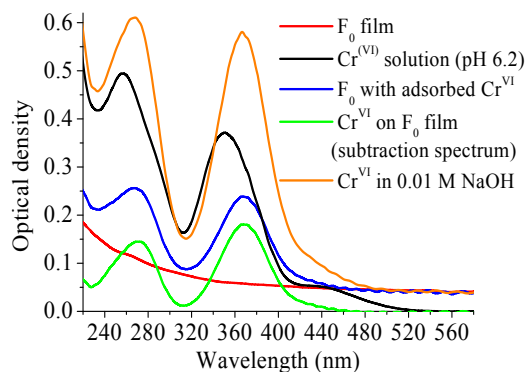
в.н.с., к.х.н. П.А. Ситников.

Лаборатория химии ультрадисперсных систем.

**7. Предложен способ оценки адсорбции окрашенных соединений из водных растворов мезопористыми пленками с использованием оптических спектров поглощения.**

Способ основан на сопоставлении оптических спектров поглощения исходной пленки и пленки с адсорбентом с учетом данных о толщине и пористой структуре пленки. Исследования проведены на примере мезопористой алюмооксидной пленки в качестве адсорбента и токсичных анионных форм шестивалентного хрома в качестве адсорбтива. Показана близость значений сорбционной емкости, определенных по спектроскопическим данным ( $5.1 \text{ мг/г}$ ) и классическим дифенилкарбазидным методом ( $4.7 \text{ мг/г}$ ). Данный способ определения адсорбции может лечь в основу автоматизируемого инструментального способа оценки низких концентраций  $\text{Cr(VI)}$  в водных средах.





Исполнители: н.с., к.х.н. В.И. Михайлов, в.н.с., к.х.н. П.А. Ситников.

Лаборатория химии ультрадисперсных систем.

### 8. Синтезирована серия термически стабильных до 1500 К допированных ниобатов висмута со структурой типа пироклора со смешанной электронно-ионной проводимостью.

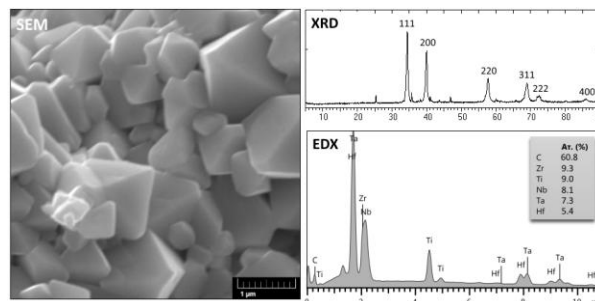
Синтезированы допированные ниобаты висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  ( $x \leq 0.50$ ) со структурой пироклора методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Структура пироклора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  стабильна вплоть до температуры плавления ( $\sim 1500$  K) и может кристаллизоваться из расплава. С помощью структурного анализа и 7Li ЯМР спектров установлено распределение атомов лития в позициях висмута в  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  ( $x = 0.25, 0.50$ ). Допированные ниобаты висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  – смешанные проводники. Присутствует электронная (p-типа) и ионная (протонная при  $T \leq 800$  K, кислородная при  $T > 800$  K). Диэлектрическая константа  $\epsilon'$  для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  увеличивается от 85 ( $x = 0$ ) до 142 ( $x = 0.50$ ) при одинаковой величине  $\tan\delta \approx 0.002$  (1 МГц, 25 °C).

Исполнители: н.с., к.х.н. М.С. Королева, в.н.с., д.х.н. И.В. Пийр.

Лаборатория керамического материаловедения.

### 9. Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления синтезирован высокоэнтропийный монокристалл ( $\text{Ti}$ , $\text{Zr}$ , $\text{Hf}$ , $\text{Nb}$ , $\text{Ta}$ )C со структурой каменной соли (структурный тип B1), содержащий в металлической подрешётке атомы пяти переходных металлов 4-й и 5-й групп в соотношении, близком к эквиаtomному.

Проведено исследование вакуумного карбосиликотермического восстановления порошковых смесей, содержащих оксиды переходных металлов 4-й и 5-й групп. При использовании комбинированного восстановителя, содержащего карбид кремния и углерод, из порошковой смеси состава  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.5\text{Ta}_2\text{O}_5$  в результате термической обработки при 1600 °C в течение 60 мин был синтезирован с выходом 85% высокоэнтропийный монокристалл со структурой каменной соли (структурный тип B1), параметр кристаллической решётки которого равен  $a = 0.45174$  нм. Согласно данным EDX, химический состав карбида соответствовал формуле  $(\text{Ti}_{0.23}\text{Zr}_{0.24}\text{Hf}_{0.14}\text{Nb}_{0.21}\text{Ta}_{0.19})\text{C}$ . Следует ожидать, что в силу большого энтропийного вклада в термодинамические характеристики полученный карбид должен характеризоваться высокой термодинамической устойчивостью, особенно при повышенных температурах, а также низкой теплопроводностью и малым коэффициентом диффузии, что делает перспективным его использование в качестве материала для ультравысокотемпературных применений.



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

Лаборатория керамического материаловедения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫПОЛНЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЕ УРО РАН

### 1. Проект 18-3-3-17

Разработка экологически безопасных методов выделения, очистки и модификации компонентов сульфатного скипидара для получения оптически активных полифункциональных терпеноидов с физиологически активными свойствами.

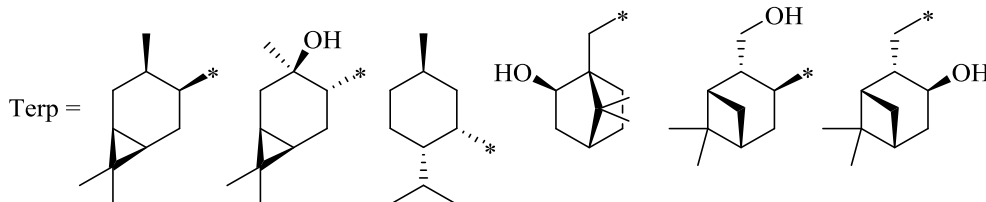
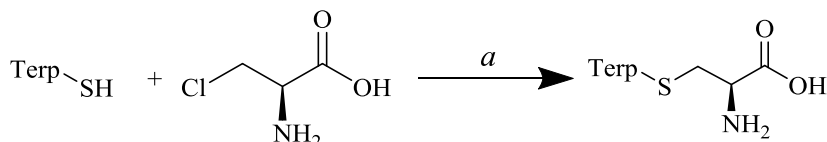
Регистрационный номер: АААА-А18-118012490165-6.

Руководитель: д.х.н. С.А. Рубцова.

**Осуществлен синтез и оценена цитотоксичность, антиоксидантная и мембранопротекторная активности новых S-монотерпенилцистеинов.**

Синтезированы новые S-монотерпенилцистеины на основе 4-карантиола, 3-гидрокси-

изокарантиола, неоментантиола, 10-тиоизоборнеола, 10-гидроксиизопинокамфеил тиола, 10-тиоизопинокамфеола, не проявившие цитотоксичность по отношению к эритроцитам крови лабораторных мышей (10 мкмоль/л), и обладающие статистически значимой мембранопротекторной и антиоксидантной активностью (50 мкмоль/л). В этой связи представляет интерес дальнейшее детальное изучение свойств полученных соединений, в частности, наличие противомикробной, антидиабетической, нейропротекторной и других видов активностей на различных биологических моделях.



а. NaH, ДМФА, 0 °С→комн. темп.

*Chem. Nat. Compd.* 2018, 54, 281–285.

Патент РФ № 2675238, приор. 14.02.2018.

Опубл. 18.12.2018. Бюл. № 35.

### 2. Проект 18-3-3-27

Экологически безопасные процессы и малоотходные технологии переработки растительного сырья и трансформаций изопреноидов, полусинтетических фенолов и макрогетероциклических соединений для получения новых биопрепаратов.

Регистрационный номер: АААА-А18-118012490380-3.

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

**Показано, что хлорелла может быть исходным сырьем для получения производных хлорофилла а- и b-рядов.**

Впервые в качестве исходного сырья для препаративного получения хлоринов а- и b-рядов была исследована биомасса хлореллы (с 1 кг хлореллы получено около 4 г метилфеофорбида а и 400 мг метилфеофорбида b).

Полученные результаты позволяют считать исследованное сырье перспективным с точки зрения использования для крупномасштабного получения производных хлорофиллов а и b.

### 3. Проект 18-3-3-31

Разработка комплекса ресурсосберегающих технологий переработки титанового сырья и создание новых материалов для преобразования и хранения энергии.

**Проведена сравнительная оценка традиционных методов обогащения титанооксидного сырья и обоснованы преимущества – эффективность и экологическая чистота метода силикотермической восстановительной обработки кремнийтитанооксидных минеральных смесей с целью выделения соединений титана для получения материалов для преобразования и хранения энергии.**

*Регистрационный номер: АААА-А18-118012490070-3.*

Руководитель: д.х.н. Ю.И. Рябков.

Исследованы процессы восстановления элементарным кремнием компонентов кварц-

рутилового минерального сырья (на примере лейкоксенового концентрата (ЛК) Ярегского месторождения). Достигнута степень обескремнивания ЛК (содержание  $\text{TiO}_2$  увеличено от 29 мас.% (в исходной шихте) до 82 мас.%). Выполнен термодинамический расчёт констант равновесия  $K_i(T)$  для реакций силикотермического восстановления. Теоретически и экспериментально доказанная возможность реализации экологически чистых процессов выделения из минерального сырья соединений титана с последующей их трансформацией в оксидные соединения титана является обоснованием нового эффективного метода получения сырья для синтеза титанатов – материалов для преобразования и хранения энергии.



## Важнейшие результаты за 2019 год

### 44. Фундаментальные основы химии.

**1. Впервые осуществлен синтез дегидроабьетантиола и на его основе разработана схема получения новых хиральных серо-содержащих производных (сульfoxлорида, сульfoxикислоты и сульfoxонамидов).**

Впервые на основе дегидроабьетатиновой кислоты осуществлен синтез тиола **2**, содержащего группу SH в положении C18, который по реакции с диоксидом хлора был переведен в соответствующий дисульфид. Установлено влияние растворителя на окисление тиола **2** диоксидом хлора (ClO<sub>2</sub>). Показано, что окисление тиола ClO<sub>2</sub> в уксусной кислоте останавливается на стадии образования дисульфида, тогда как в дихлорметане и пиридине селективно образуются соответствующие сульfoxо-

хлорид **5** и сульfoxикислота **4**. На основе сульfoxохлорида **5** и алифатических, ароматических, гетероциклических и моносахаридных аминов синтезированы новые (ранее неопи-санные) сульfoxониламидные производные **6–14**, являющиеся перспективными противомикробными субстанциями.

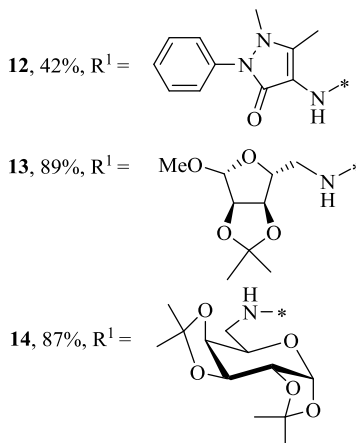
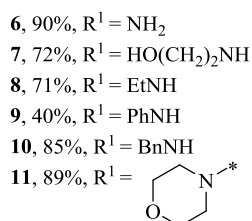
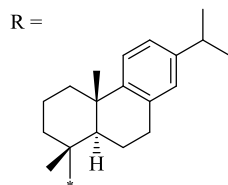
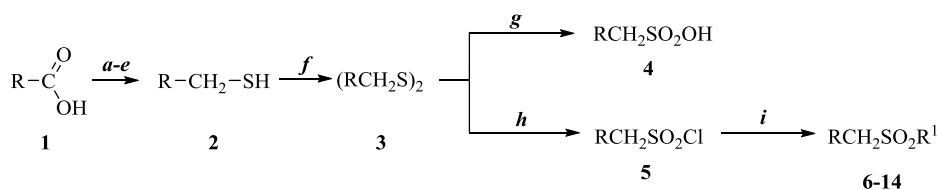
*ChemistrySelect*, 2019, 4 (37), 11034–11037.

Патент РФ № 2689131, приор. 28.11.2018.

Опубл. 24.05.2019. Бюл. № 15.

Исполнители: н.с., к.х.н. Е.С. Измestьев, н.с., к.х.н. С.В. Пестова, с.н.с., к.х.н. О.М. Лезина.

Лаборатория химии окислительных процес-сов.



a) EtBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 90%; b) LiAlH<sub>4</sub>, Et<sub>2</sub>O, 94%; c) I<sub>2</sub>, BzIm, PPh<sub>3</sub>, PhMe, 80%; d) AcSK, DMF, 85%; e) LiAlH<sub>4</sub>, Et<sub>2</sub>O, 99%; f) ClO<sub>2</sub>, AcOH, 96%; g) ClO<sub>2</sub>, Py, H<sub>2</sub>O, 99%; h) ClO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, VO(acac)<sub>3</sub> (10 mol%), 98%; i) amine (1 eq.), CH<sub>3</sub>Cl, refl., 40-90%

**2. Впервые осуществлен синтез сульfen- и сульфиниминов на основе 10-гидрокси-изопинокамфеил тиола и 4-карантиола. Установлены антиоксидантная и мембрано-протекторная активность и низкая токсичность полученных соединений.**

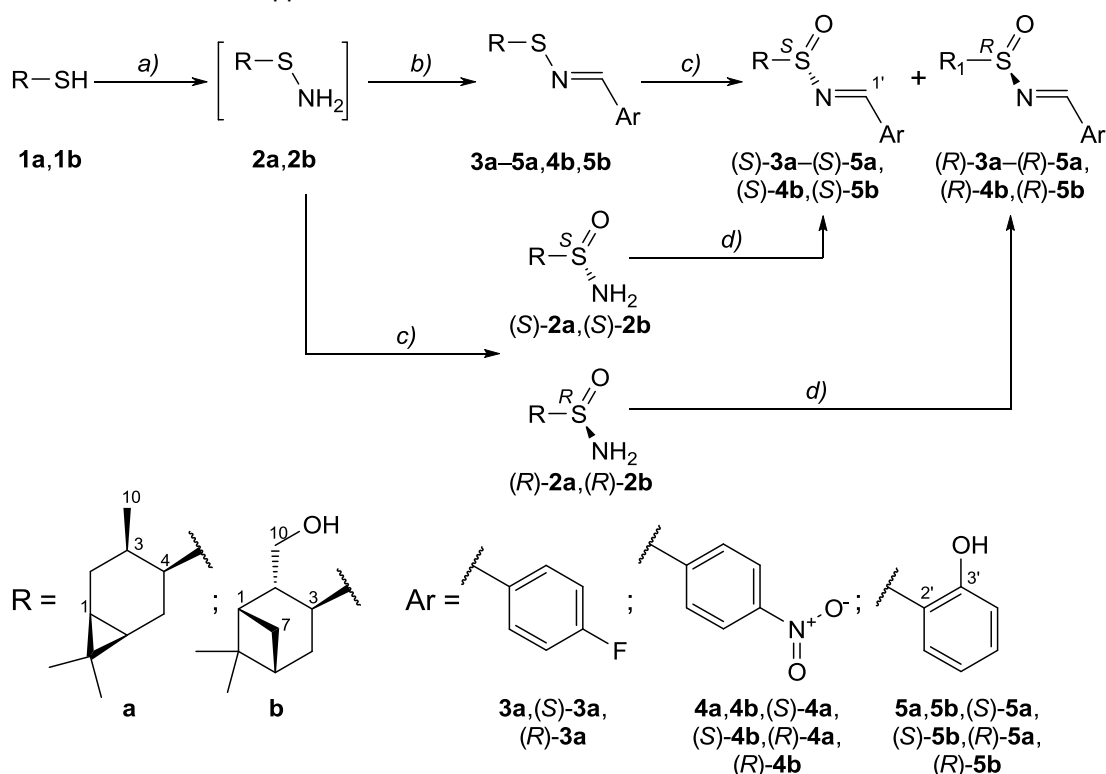
На первой стадии тиолы **1a** и **1b** подвергали действию N-хлорсукцинимид (NCS) в жидком аммиаке по известной методике с образованием неустойчивого сульfenамидов **2a** и **2b**, которые *in situ* вступали в реакцию конденсации с 4-нитробензальдегидом и салициловым альдегидом с образованием сульfenиминов **3a–**

**5a,4b,5b** с выходами 81-98%. Карановые сульфенимины (S)-**3a**–(S)-**5a**, (R)-**3a**–(R)-**5a** в диастеремерно чистом виде получены окислением соответствующих сульфениминов **3a**–**5a**. Сульфенимины (S)-**4b**, (S)-**5b** и (R)-**4b**, (R)-**5b** были получены по разработанному нами способу по реакции конденсации соответствующих альдегидов с первичными сульфонидами (S)-**2b** и (R)-**2b**.

На субстрате, содержащем легкоокисляемые животные липиды, установлено, что антиоксидантная активность сульфен- и сульфениминов карановой и пинановой структуры в существенной степени зависит от наличия в молекуле сульфенильной, гидроксильной и нитрогрупп. Присутствие нитрогрупп в *пара*-положении бензилиденового заместителя обеспечивает соединениям высокую антиоксидантную активность. Также высокой активностью характеризуются и соединения с 2-гидроксибензилиденовым фрагментом.

В экспериментах, проведенных на живых клетках, наибольшей мембранопротекторной и антиоксидантной активностью в условиях острого окислительного стресса обладали сульфенимины **4a** и **4b** с нитрогруппой в бензилиденовом фрагменте. Соответствующие им сульфенимины (S)-**4a**, (R)-**4a**, (S)-**4b** и (R)-**4b**, также как сульфенимины **5a** и **5b** с 2-гидроксибензилиденовым фрагментом, были существенно менее активны. Показано, что указанные соединения, отличающиеся высокой антиоксидантной активностью в сочетании с низкой цитотоксичностью, перспективны для дальнейшего изучения с целью создания новых фармакологических субстанций.

Установлено, что соединения с пинановым фрагментом превосходят по антиоксидантной и мембранопротекторной активности соединения с карановым фрагментом.



- a)  $\text{NH}_3(\text{liq.})$ , NCS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C} \rightarrow \text{r.t.}$ ; b)  $\text{ArC(O)H}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r.t.;  
c) *m*-CPBA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{ArC(O)H}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r.t.

Chem. Biodiversity, 2019, 16, e1900413.  
<https://doi.org/10.1002/cbdv.201900413>.

Патент РФ № 2650681, приор. 24.05.2017.

Опублик. 17.04.2018. Бюл. № 11.

Исполнители: м.н.с. Ю.В. Крымская, с.н.с., к.х.н. Д.В. Судариков (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория химии окислительных процессов.), с.н.с., к.х.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

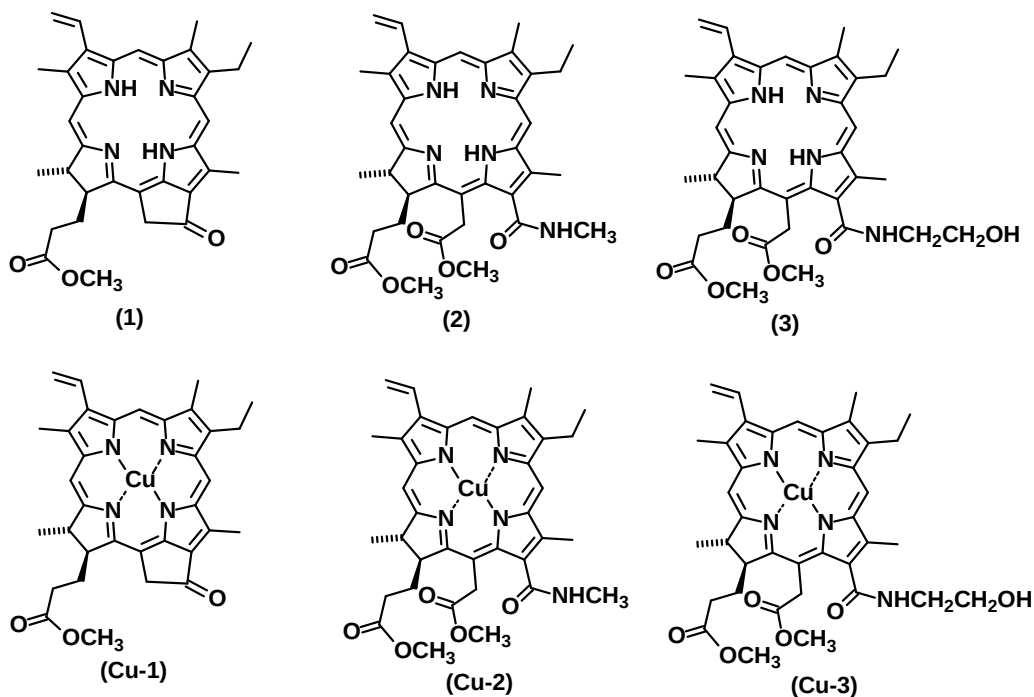


### 3. Новый класс фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии.

Показано, что медные комплексы производных хлорофилла *a* способны к генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении и обладают выраженной фототоксичностью, которая достаточна для фотодинамического уничтожения клеток HeLa. Эти свойства медных комплексов производных хлорофилла *a* позволяют рассматривать их как новый класс фотосенсибилизаторов, потенциально пригодный для применения в фотодинамической терапии.

Изучение фотосенсибилизированного окисления 1,3-дифенилизобензофурана (ДФИБФ) и фотоиндуцированной хлоринами ИК флуоресценции синглетного кислорода показывает,

что комплексы (**Cu-1–Cu-3**), как и безметалльные хлорины (**1-3**), генерируют синглетный кислород при фотовозбуждении. Эффективность фотосенсибилизирующего действия медных комплексов заметно меньше, но остается достаточно высокой. Биологические эксперименты показывают, что соединения (**Cu-1–Cu-3**) обладают выраженной фототоксичностью, которая достаточна для фотодинамического уничтожения клеток HeLa ( $IC_{50}$  при освещении для этих соединений более чем на порядок ниже, чем без освещения). При этом темновая токсичность (**Cu-1–Cu-3**) по сравнению с безметалльными хлоринами невысока ( $IC_{50}$  повышается примерно в два раза при переходе от безметалльных хлоринов к соответствующим медным комплексам).



| Соединение  | Максимумы поглощения в ацетоне, нм | Квантовые выходы генерации синглетного кислорода | $IC_{50}$ , мкмоль/л при освещении (светодиоды, $\lambda = 660 \pm 20$ нм) | $IC_{50}$ , мкмоль/л темновая |
|-------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>1</b>    | 408, 506, 535, 608, 666            | 0.65                                             | $1.42 \pm 0.16$                                                            | > 100                         |
| <b>Cu-1</b> | 400, 421, 507, 551, 602, 649       | 0.17                                             | $13.32 \pm 2.07$                                                           | > 100                         |
| <b>2</b>    | 398, 498, 607, 662                 | 0.72                                             | $0.025 \pm 0.003$                                                          | $4.01 \pm 0.80$               |
| <b>Cu-2</b> | 406, 502, 632                      | 0.055                                            | $0.22 \pm 0.02$                                                            | $7.90 \pm 1.32$               |
| <b>3</b>    | 398, 499, 607, 662                 | 0.74                                             | $0.047 \pm 0.002$                                                          | $5.63 \pm 0.49$               |
| <b>Cu-3</b> | 406, 500, 631                      | 0.055                                            | $0.28 \pm 0.03$                                                            | $13.16 \pm 1.04$              |

Примечание: погрешность определения квантовых выходов оценивали величиной  $\pm 5\%$ ;  $IC_{50}$  – концентрация, при которой выживает 50% клеток после темнового или фотоиндуцированного воздействия вещества.

Эти свойства медных комплексов хлоринов позволяют рассматривать их как новый класс фотосенсибилизаторов, потенциально пригодный для применения в фотодинамической терапии.

*Макрогетероциклы / Macroheterocycles, 2019, 12(1), 68-74 (DOI: 10.6060/mhc190128b).*

Исполнители – к.х.н. И.С. Худяева (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Я.И. Пылина (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); А.С. Козлов, А.С. Бендикис (ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН).

#### 4. Новые гидроксикумарины с терпеновыми (изоборнильным, изокамфильным) и *трет*-бутильным заместителями в бензопирановом кольце.

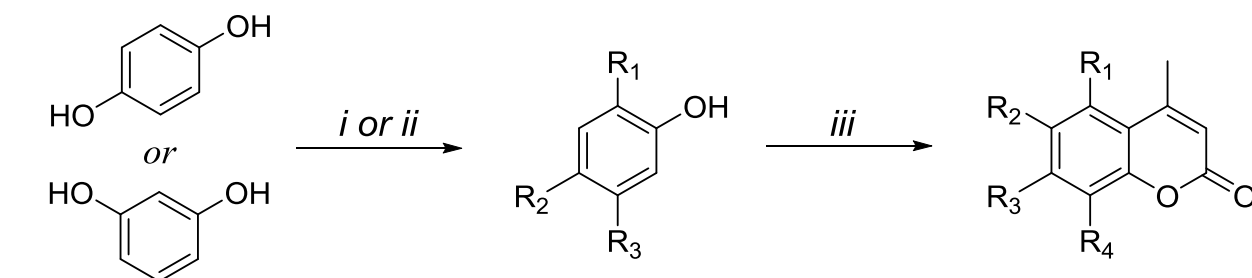
Впервые синтезированы кумарины с терпеновыми (изоборнильным, изокамфильным) и *трет*-бутильным заместителями в бензопирановом кольце. Обнаружено, что алкилпроизводные 4-метилкумарина с объемными заместителями в бензопирановом кольце проявляют высокие антиоксидантные свойства. Наиболее

активным оказался кумарин с двумя изоборнильными заместителями.

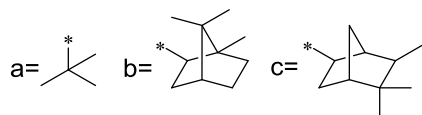
Впервые синтезированы аналоги природных фенольных соединений – 4-метилкумарины с изоборнильным, изокамфильным и *трет*-бутильным заместителями – и изучена зависимость структура – антиоксидантная активность.

Установлено, что на антиоксидантную активность производных кумарина влияет комплекс факторов, включая количество, изомерию и положение алкильных заместителей в каркасе кумарина. Действительно, если только кумарины с изоборнильным фрагментом значительно превосходили 7-гидрокси-4-метилкумарин по эффективности удаления радикалов в реакции со стабильным радикалом DPPH, то на субстрате, содержащем липиды мозга лабораторных мышей, уже все синтезированные производные были более активными, чем незамещенный 7-гидрокси-4-метилкумарин.

Гидроксикумарины представляют интерес в качестве фармакологически активных соединений и как промежуточные соединения в синтезе новых биологически активных производных.



|          | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |           | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | Выход, %  |
|----------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| <b>1</b> | a              | H              | OH             | <b>8</b>  | H              | a              | OH             | H              | <b>92</b> |
| <b>2</b> | a              | OH             | a              | <b>9</b>  | H              | OH             | a              | H              | <b>26</b> |
| <b>3</b> | b              | H              | OH             | <b>10</b> | H              | b              | OH             | H              | <b>93</b> |
| <b>4</b> | c              | H              | OH             | <b>11</b> | H              | c              | OH             | H              | <b>91</b> |
| <b>5</b> | b              | b              | OH             | <b>12</b> | OH             | b              | H              | b              | <b>52</b> |
| <b>6</b> | b              | OH             | H              | <b>13</b> | H              | OH             | b              | H              | <b>86</b> |
| <b>7</b> | c              | OH             | H              | <b>14</b> | H              | OH             | c              | H              | <b>83</b> |



*i*: t-BuOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AcOH, Δ (**1,2**); *ii*: камфен, (PhO)<sub>3</sub>Al, Δ (**3-7**); *iii*: ацетоуксусный эфир, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

| Вариант                   | АОА*, нмоль/мл | АРА**, %   |            |
|---------------------------|----------------|------------|------------|
|                           | 100 мкМ        | 100 мкМ    | 500 мкМ    |
| контроль                  | 47.31±0.43     | —          | —          |
| интактные                 | 23.80±0.43     | —          | —          |
| 7-гидрокси-4-метилкумарин | 32.74±0.54     | 4.05±0.22  | 21.42±0.33 |
| 8                         | 7.12±0.18      | 3.55±0.42  | 17.35±0.33 |
| 9                         | 3.89±0.05      | 9.61±0.33  | 49.80±1.47 |
| 10                        | 3.63±0.35      | 30.42±0.81 | 66.81±1.45 |
| 11                        | 4.33±0.12      | 2.67±0.25  | 14.94±0.10 |
| 12                        | 3.33±0.18      | 57.48±0.60 | 87.95±0.22 |
| 13                        | 3.41±0.15      | 25.59±0.87 | 78.42±1.25 |
| 14                        | 3.65±0.21      | 5.85±0.83  |            |

\* Концентрация ТВА-RS в гомогенате головного мозга спустя 1 ч после инициирования ПОЛ (инициатор:  $\text{Fe}^{2+}$ /аскорбат); \*\* на модели со стабильным радикалом DPPH.

*Chem. Biodiversity*. 2019. 16, e1800317, DOI: 10.1002/cbdv.201800317.

Патент РФ № 2707103, приор. 15.06.2019. Оpubл. 22.11.2019. Бюл. № 33.

Исполнители: н.с., к.х.н. С.А. Попова, г.н.с., д.х.н. И.Ю. Чукичева (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); с.н.с., к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

##### 5. Впервые экологически безопасным эмульсионным способом экстракции получен экстракт из корней астрагала, обладающий биологической активностью.

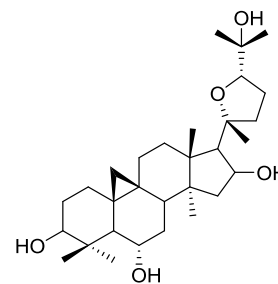
Впервые изучены технологические параметры экологически безопасной эмульсионной экстракции корней астрагала (влияние концентрации водно-щелочного раствора, гидромодуля, скорости перемешивания) для эффективного выделения биологически активных веществ. Выход экстрактивных веществ составил до 10 % от массы сырья. В составе эмульсионного экстракта корней астрагала идентифицированы флавоноиды, жирные кислоты, циклоартановые тритерпеноиды, которые обладают, как известно, иммуностимулирующей, антиоксидантной, адаптогенной активностью.

На модели гемолиза эритроцитов крови лабораторных животных выявлено отсутствие токсичности эмульсионного экстракта корней астрагала. На различных модельных системах экспериментально доказана антиоксидантная активность полученного экстракта. Экстракт

может быть использован в качестве лекарственного и профилактического биостимулятора.



Астрагал перепончатый (*Astragalus membranaceus*).



Циклосиверсигенин

Патент РФ № 2706697, приор. 28.12.2018. Оpubл. 20.11.2019. Бюл. № 32.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Т.В. Хуршайнен, н.с. Н.Н. Скрипова (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория органического синтеза и химии природных соединений), с.н.с., к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

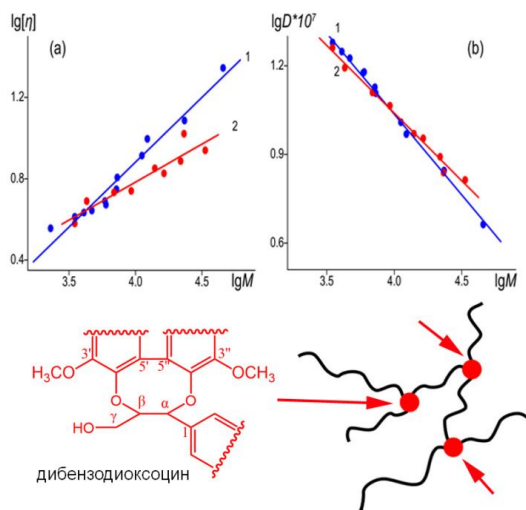
**6. Методами молекулярной гидродинамики, структурного анализа и расчетным методом Зимма-Килба подтверждена роль фрагментов дибензодиоксоцина в формировании разветвленности макромолекул лигнинов.**

Установлено, что количество ветвей в макромолекулах лигнинов древесины березы повислой (*Betula verrucosa*) и яблони домашней (*Malus domestica*) составило 4.6-4.8. Это соответствует макромолекулам с  $2 \div 3$  ветвящимися центрами. Данные о структурной организации макромолекул лигнина на химическом и топологическом уровнях создают научную основу при разработке стратегии применения этого биополимера.

*International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. 128: 40-48.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.095>

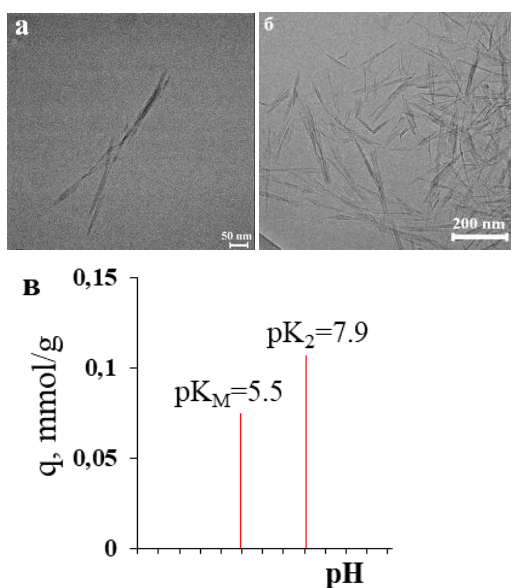
Исполнители: с.н.с., к.х.н. В.А. Белый (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория физико-химических методов исследования); и.о. в.н.с., д.х.н. А.П. Карманов (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); в.н.с., д.х.н. Л.С. Кочева (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); н.с., к.х.н. А.Н. Лобов, к.х.н. Л.В. Спирихин (Институт химии Уфимского НЦ РАН).



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

**7. Разработан способ получения нанокристаллов целлюлозы с малоизменённой химической и надмолекулярной структурой в виде устойчивых гидрозолей в новой деструктурирующей системе 3.0 мольн. %  $\text{Cu(II)}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  в среде уксусной кислоты.**

Размеры стержнеобразных частиц составляют  $196 \pm 60$  нм в длину и  $6.0 \pm 1.8$  нм в толщину. Наночастицы обладают высокой степенью кристалличности, сохраняют надмолекулярную структуру природной целлюлозы. С использованием метода рК-спектроскопии установлено, что выделяемые частицы содержат два типа адсорбционных центров (рК 5.5 и 7.9), образуют устойчивые гидрозоли с критической концентрацией коагуляции 76 ммоль KCl.



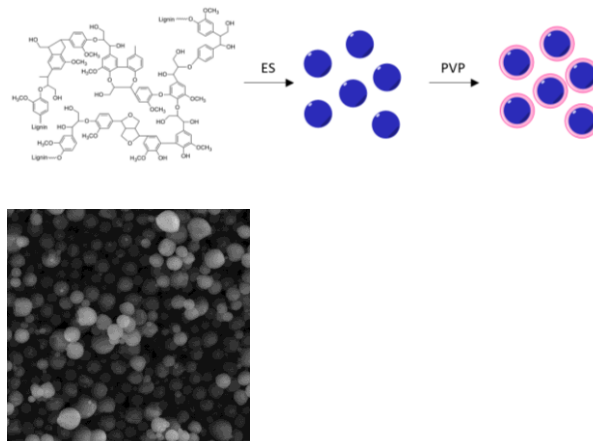
Микрофотографии крио-ПЭМ выделенных частиц НКЦ (а, б) и рК-«спектрограмма» частиц гидрозоля (в).

Нанокристаллы целлюлозы, близкие по химическому составу и надмолекулярному строению к природному биополимеру, и их гидрозоли представляют интерес как основа для создания новых биоматериалов и композитов, как модельные объекты в научных исследованиях.

*Industrial & Engineering Chemistry Research.*  
2019, 58, 44, 20282-20290.  
doi:10.1021/acs.iecr.9b03226.  
Патент РФ №2705957, приор. 15.06.2019.  
Опублик. 12.11.2019. Бюл. № 32.

Исполнитель: с.н.с., к.х.н. М.А. Торлопов.  
Лаборатория химии растительных полимеров.

**8. Разработан электрохимический метод получения и стабилизации коллоидных систем на основе наночастиц полимерного комплекса лигнин-поливинилпирролидон.**



Предложена и экспериментально подтверждена методология формирования наночастиц лигнина под воздействием приложенного электрического поля. Наночастицы лигнина в диапазоне pH 5-10 образуют устойчивые коллоидные растворы с дзета-потенциалом  $-32 \div -42$  мВ. В изотонических растворах стабильность коллоидных систем достигалась образованием полимерного комплекса лигнин-поливинилпирролидон при электрораспылении лигнина в 1%-ный водный раствор ПВП.

*Техническое решение: поставлено на учет в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в качестве «ноу-хау» (приказ №9 от 01.02.2019 г.). Срок конфиденциальности до официальной публикации патента РФ на изобретение «Способ и устройство нанокапсулирования биологически активных веществ на основе растительных биополимеров методом электроспрея».*

Исполнитель: с.н.с., к.х.н. В.А. Белый.  
Лаборатория физико-химических методов исследования.



### 9. Получена нанокристаллическая керамика на основе оксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, усиленная слоистыми частицами гексаалюмината лантана и нановолокнами оксида алюминия.

Получен наноструктурированный керамический композиционный материал на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, наполненного слоистыми субмикрочастицами гексаалюмината лантана, модифицированного оксидом иттрия, и усиленный нановолокнами оксида алюминия. Стабилизирующие добавки и нановолокна оксида алюминия способствуют образованию тетрагональной полиморфной модификации оксида циркония ( $c(t)\text{-ZrO}_2$ ) в композите, полученном по керамической технологии.

Установлено, что введение алюмооксидных нановолокон, полученных электровзрывом и обладающих избыточной поверхностной энергией, приводит к снижению энергии активации полиморфного высокотемпературного перехода  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c(t)\text{-ZrO}_2$  на 400 кДж/моль. Кроме того, они позволяют сохранить наноструктурированность элементов керамического композита в кристаллическом состоянии после термообработки (увеличение степени кристалличности композита с 90 до 100%, по данным рентгеноструктурного анализа).

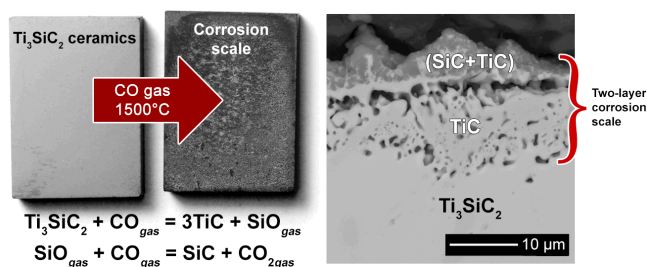
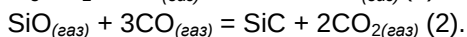
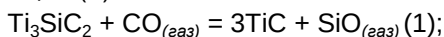
Алюмооксидные нановолокна, полученные с использованием золь-гель состояния из органико-неорганического гибрида, по данным рентгеноструктурного анализа, способствуют уменьшению размера кристаллитов  $c(t)\text{-ZrO}_2$  с 41 до 7 нм.

*Исполнители:* с.н.с., к.х.н. А.Ю. Бугаева, н.с., к.г.-м.н. Л.Ю. Назарова, с.н.с., к.г.-м.н. Г.Г. Зайнуллин, н.с., к.х.н. И.В. Лоухина.  
Лаборатория керамического материаловедения.

### 10. Установлен механизм высокотемпературной коррозии конструкционной керамики на основе MAX фазы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ в газовой атмосфере CO.

Проведено исследование высокотемпературной коррозии конструкционной керамики на основе MAX фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в газовой атмосфере CO. Установлено, что в результате циклической экспозиции керамических образцов в газовой атмосфере, содержащей CO, при темпе-

ратуре 1300–1500 °C и продолжительности каждого цикла 10–15 мин на поверхности образцов происходит формирование коррозионного слоя. Показано, что коррозионный слой имеет сложное строение с четко выраженным внешним плотноспеченным подслоем, состоящим из частиц  $\beta\text{-SiC}$  и  $\text{TiC}$  субмикронного размера, и внутренним пористым подслоем, содержащим только микрочастицы  $\text{TiC}$ . Показано, что коррозия сопровождается выделением газа  $\text{SiO}$ , который в последующем участвует в образовании фазы  $\beta\text{-SiC}$  во внешнем подслое. С ростом внешнего подслоя скорость коррозии замедляется. Предложенный механизм коррозии включает десицирование MAX фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  по реакции (1) и рост  $\beta\text{-SiC}$  из газовой фазы по реакции (2):

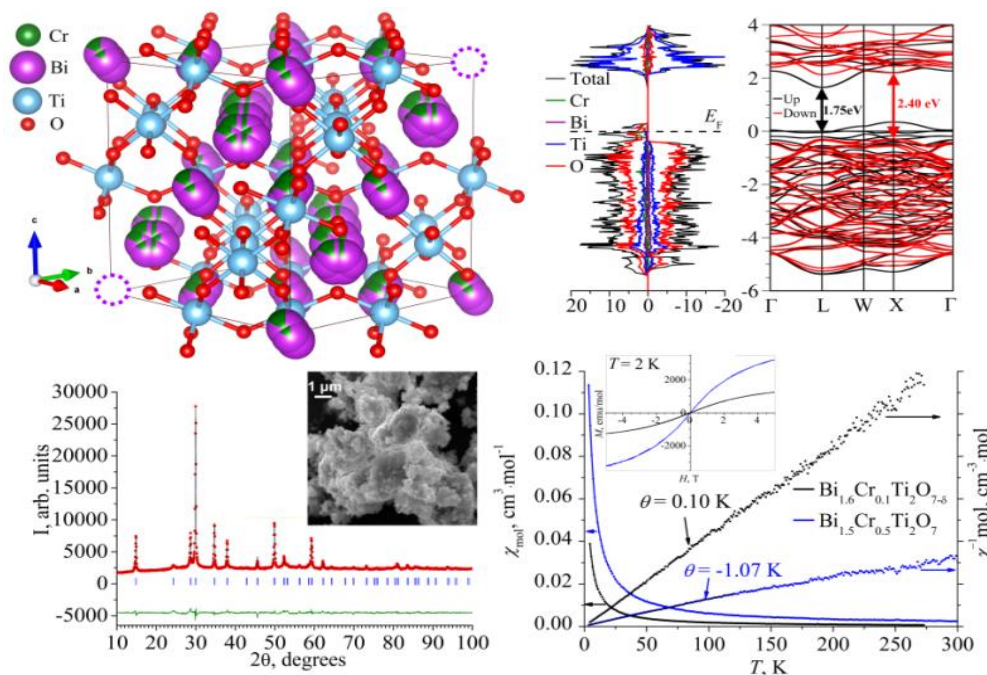


*Исполнители:* в.н.с., к.х.н. П.В. Истомин, с.н.с., к.х.н. Е.И. Истомина, н.с., к.т.н. А.В. Надуткин, с.н.с., к.г.-м.н. В.Э. Грасс.  
Лаборатория керамического материаловедения.

### 11. Впервые синтезированы, исследованы экспериментально и теоретически (методом *ab initio*) обогащенные хромом титанаты висмута, перспективные в качестве активного в видимом диапазоне фотокатализатора.

Впервые методом соосаждения проведен синтез ультрадисперсных порошков (размеры частиц 100–300 нм,  $S_{\text{ВЕТ}} = 11.02 \text{ м}^2/\text{г}$ ) Cr-замещенных титанатов висмута состава  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_7$  с высоким содержанием допанта (до 4.6 ат.% Cr). Согласно результатам уточнения структуры по методу Ритвельда определено, что атомы Cr распределены в Bi / Ti-позициях пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  в диапазоне соотношений 0.7/0.3–0.6/0.4, что согласуется с данными *ab initio* расчетов.





Экспериментально подтверждено предпочтительное замещение в структуре  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  позиций Bi атомами хрома. Эффективный магнитный момент атомов хрома для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  понижен по сравнению с чистоспиновым значением до  $3.01 \mu\text{B}$  и может быть обусловлен образованием антиферромагнитных димеров Cr-O-Cr. Рассчитанная доля димеров в указанном составе составляет 0.39 и соответствует результатам уточнения данных методом рентгеновской дифракции и квантовомеханических расчетов, которыми показано аналогичное распределение атомов Cr в Ti-позициях. Значения величины оптической запрещенной щели пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  для прямого / непрямого перехода по экспериментальным данным (3.09 / 2.35 эВ) и расчетам GGA + U (3.05 / 2.25 эВ) совпадают и обуславливают потенциальную фотокаталитическую активность в видимом диапазоне.

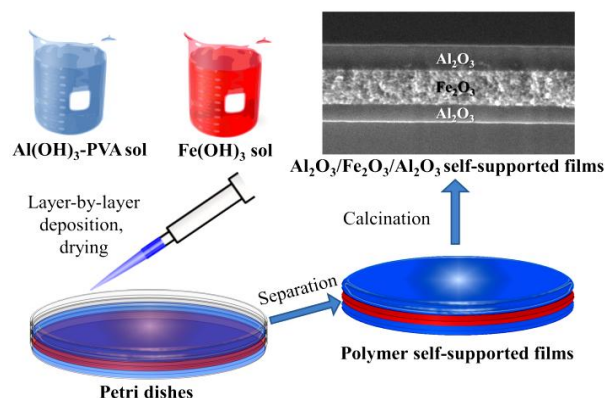
*Inorganic Chemistry*, 2019, 58 (15), 9904-9915.

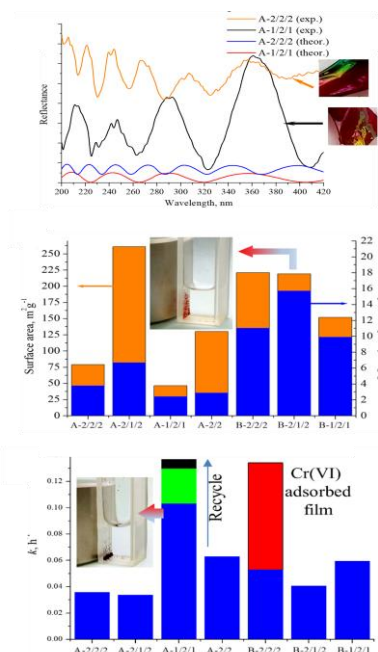
Исполнители: н.с., к.х.н. А.Г. Краснов, н.с., к.х.н. М.С. Королева, в.н.с., д.х.н. И.В. Пийр (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория керамического материаловедения), в.н.с., д.х.н. Д.Г. Келлерман, И.Р. Шеин (Институт химии твердого тела УрО РАН).

## 12. Проект РНФ 17-73-10272.

**С использованием золь-гель метода получены многослойные самонесущие пленки на основе оксидов алюминия и железа с варьируемым составом, толщиной, порядком и количеством слоев.**

Благодаря мезопористой структуре, пленки имеют высокую удельную поверхность (до  $261 \text{ м}^2/\text{г}$ ), повышенные каталитические (в реакции разложения пероксида водорода) и адсорбционные (по отношению к токсичным анионным формам хрома) свойства. Наличие относительно тонких слоев оксида алюминия, покрывающих железооксидный слой, с одной стороны, дает эффект интерференции на тонких пленках, с другой – позволяет поддерживать активность каталитически активных железооксидных центров.





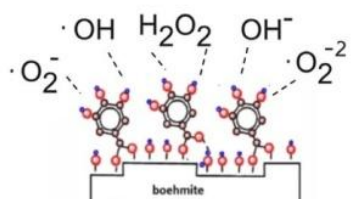
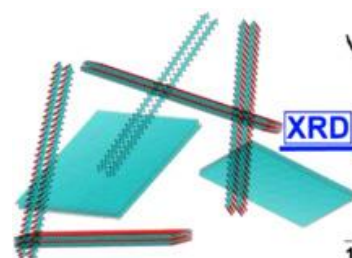
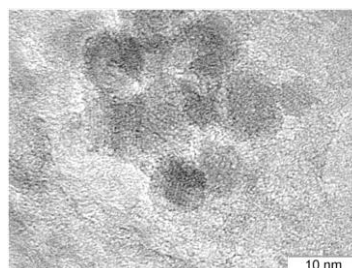
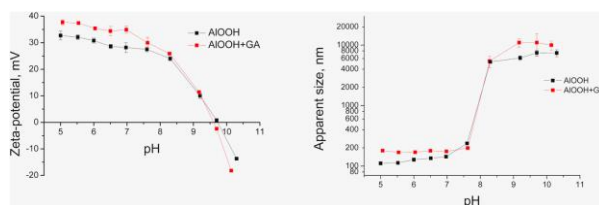
*Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, 284, 225–234. doi:10.1016/j.micromeso.2019.04.003.

Исполнитель: с.н.с., к.х.н. В.И. Михайлов.  
Лаборатория ультрадисперсных систем.

### 13. Проект РНФ № 18-73-00212.

Впервые получены наночастицы оксигидроксида алюминия со структурой псевдобемита ( $\gamma$ -AlOOH), модифицированные галловой кислотой (3,4,5-тригидроксибензойная кислота), обладающие антиоксидантной и мембранопротекторной активностью.

Наночастицы  $\gamma$ -AlOOH синтезированы золь-гель методом из изопропоксида алюминия. На основании данных ИК- и УФ-спектроскопии предложен возможный механизм формирования органо-неорганических гибридных частиц. Изучены коллоидно-химические свойства полученных золь и показана их высокая агрегативная стабильность в средах с различной ионной силой и pH. На различных модельных системах экспериментально доказана антиоксидантная и мембранопротекторная активность исходных наночастиц псевдобемита, которая усиливалась после их модификации галловой кислотой. Полученные гибридные частицы могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования в качестве антиоксидантов в биотехнологии.



*Journal of inorganic biochemistry*, 2019, 199, 110782.

Исполнитель: с.н.с., к.х.н. В.И. Михайлов.  
Лаборатория ультрадисперсных систем.

*Разработки, готовые к практическому применению.*

**Разработана методика определения компонентов скипидара в сточных водах целлюлозно-бумажного производства.**

Для повышения экологической и промышленной безопасности и контроля содержания скипидарных компонентов в сточных водах целлюлозно-бумажного производства разработан способ получения стандартного образца сульфатного скипидара и получено свидетельство об аттестации методики измерений массовых долей скипидара в

пробах сточных вод сульфат-целлюлозного производства. Методика аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

*Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 88-17645-008-RA.RU.RU.310657-2019.*

*Авторы: с.н.с., к.х.н. И.В. Логинова, с.н.с., к.х.н. В.А. Белый, д.х.н. С.А. Рубцова.*

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

**Почетное звание РК «Заслуженный изобретатель Российской Федерации»** присвоено г.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору **Кучину Александру Васильевичу**.

**Почетное звание РК «Заслуженный работник Республики Коми»** присвоено г.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору **Кучину Александру Васильевичу**.

**Медаль имени академика И. Я. Постовского** вручена г.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору **Кучину Александру Васильевичу**.

**Звание «Почетный деятель науки Республики Коми»** присвоено г.н.с. лаборатории керамического материаловедения, д.х.н. **Пийр Ирине Вадимовне**.

**Почетное звание «Ветеран Коми научного центра»** присвоено с.н.с. лаборатории химии растительных полимеров, к.х.н. **Щербаковой Татьяне Петровне**.

**Премия Правительства Республики Коми в области научных исследований** вручена: коллективу авторов лаборатории керамического материаловедения г.н.с., д.х.н. **Пийр Ирине Вадимовне**, н.с., к.х.н. **Королевой Марии Сергеевне**, н.с., к.х.н. **Краснову Алексею Галинуровичу**, с.н.с., д.ф.-м.н. **Секушину Николаю Александровичу** за цикл работ «Фундаментальные исследования оксидных систем для разработки новых функциональных материалов»;

аспиранту, м.н.с. лаборатории ультрадисперсных систем **Кошевой Екатерине Дмитриевне** – за научную работу «Разработка новых материалов на основе оксида тантала для онкотерапии»;

студенту **Легкому Фёдору Васильевичу** – за научную работу «Наноразмерные производные

целлюлозы из растительного сырья Республики Коми: синтез, свойства, применение».

**Почетная грамота Республики Коми** вручена: начальнику отдела по инновационной и патентно-юридической деятельности **Печерской Любови Бореевне**;

в.н.с. лаборатории химии растительных полимеров, к.х.н. **Удортиной Елене Васильевне**.

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

с.н.с. лаборатории химии окислительных процессов, д.х.н. **Рубцовой Светлане Альбертовне**;

в.н.с. лаборатории ультрадисперсных систем, к.х.н. **Ситникову Петру Александровичу**.

**Благодарность Госсовета Республики Коми** объявлена:

г.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору **Кучину Александру Васильевичу**;

с.н.с. лаборатории ультрадисперсных систем, к.х.н. **Бугаевой Анне Юлиановне**;

с.н.с. технологической группы лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, к.х.н. **Хуршайнен Татьяне Владимировне**;

ведущему инженеру по материально-техническому снабжению **Кожемякиной Тамаре Ивановне**.

**Почетная грамота РАН** вручена:

н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений **Дворниковой Ирине Александровне**;

с.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, к.х.н. **Королевой Алле Альбертовне**;

н.с. лаборатории физико-химических методов исследования, к.х.н. **Патову Сергею Александровичу**.

**Почетная грамота Коми научного центра**  
вручена:

Лоухиной И.В.;  
Белых Д.В.;  
Сударикову Д.В.;  
Истоминой Е.И.;  
Торлопову М.А.

**Благодарственное письмо УрО РАН** вручено:  
Михайлову В.И.

**Благодарственные письма ФИЦ Коми НЦ  
УрО РАН** вручены:

Чукичевой И.Ю.;  
Дворниковой И.А.;  
Хуршайнен Т.В.

**Благодарность УрО РАН** объявлена:

Кувшиновой Л.А.;  
Шахматову Е.Г.

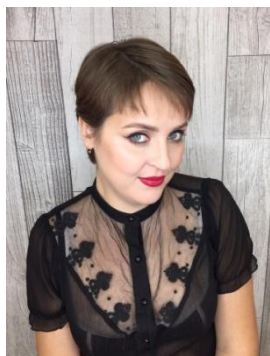
**Благодарность ФИЦ Коми НЦ** объявлена:

Бугаёвой А.Ф.;  
Зайнуллиной Е.Н.;  
Фроловой Л.Л.;  
Рочевой Т.К.;  
Белому В.А.;  
Федоровой И.В.;  
Яковлевой С.А.;  
Глабай С.В.;  
Клочковой И.В.;  
Садыкову Р.А.;  
Ипатовой Е.У.;  
Гырдымовой Ю.В.;  
Мартакову И.С.;  
Краснову А.Г.



## Диссертации, ученые звания

### МАРТАКОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА



01 февраля 2018 г. в Санкт-Петербурге на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений РАН состоялась защита диссертации «Гидрогели

на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

#### *Научный руководитель:*

д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук Котельникова Н.Е.

#### *Официальные оппоненты:*

д.х.н., профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет», заведующий кафедрой физической химии, заслуженный работник высшей школы РФ Пахомов П.М.

д.х.н., профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», директор Института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, заслуженный деятель науки РФ Новоселов Н.П.

#### *Ведущая организация:*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

*Актуальность:* Полимерные природные материалы привлекают внимание исследователей в качестве основы для создания новых биологически активных веществ биомедицинского применения. Полученные из природных источников материалы обладают высокой функциональностью и хорошими механическими свойствами. Среди природных полимеров наибольший интерес представляет целлюлоза, ее уникальные свойства позволяют широко применять материалы и производные на ее основе.

Одним из наиболее перспективных и актуальных направлений структурной или химической модификации целлюлозы является получение биологически активных материалов для использования в медицине, фармацевтике и биотехнологии, в частности, в качестве носителей для доставки и/или выделения фармацевтических и лекарственных веществ. Среди целлюлозных материалов гибридные и нанокомпозитные гидрогели представляют особый интерес и обладают перспективными функциональными свойствами.

Получение многокомпонентных систем, обладающих биологически активными свойствами, с использованием в качестве матрицы целлюлозы ранее осуществляли в гетерогенных условиях, что создавало трудности в экспериментальном плане и являлось в большинстве случаев затратным. Одним из путей решения данных проблем является получение растворов целлюлозы при последующем формировании гидрогелей из растворов методами осаждения, отлива и другими. В значительно меньшей степени развивается направление, основанное на прямом растворении немодифицированной целлюлозы в различных растворяющих системах, это объясняется тем, что целлюлоза растворяется в ограниченном числе растворителей.

Значительное количество опубликованных работ, посвященных растворению целлюлозы в различных растворителях и использованию растворов для модификации целлюлозы или получению композиционных материалов на ее основе, инициировало дальнейшие исследования в этом направлении, в результате чего были найдены новые растворяющие системы.



Однако большая их часть не нашла практического применения по различным причинам, к которым относятся ограниченная растворяющая способность, токсичность и вред, наносимый окружающей среде.

К числу известных растворителей целлюлозы относится растворяющая система N,N-диметилацетамид/хлорид лития (DMAA/LiCl), которая позволяет провести прямое и воспроизводимое растворение целлюлозы. Растворение целлюлозы в DMAA/LiCl имеет специфические особенности, среди которых необходимость предварительного снижения молекулярной массы целлюлозы. Данная система используется с 60-х годов XX века, но ряд вопросов, связанных с растворением целлюлозных образцов в ней, остается открытым. Отсутствует объяснение результатов, показывающих, что при соблюдении одинаковых условий растворения целлюлозы различного происхождения и химической «чистоты» растворение происходит в разной степени. Практически нет данных о влиянии количества лигнина в образцах на растворимость. В наименьшей степени изучены свойства целлюлозных материалов, полученных из растворов в DMAA/LiCl, в том числе композиций с препаратами медицинского назначения. И наконец, исключительно мало публикаций, описывающих получение целлюлозных гидрогелевых материалов из данных растворов.

Актуальность настоящей диссертационной работы определяется необходимостью разработки оптимальных процессов растворения целлюлозных образцов в системе DMAA/LiCl с целью получения на их основе новых функциональных гидрогелей, перспективных для использования в биомедицинских целях.

*Цель работы:* изучение растворения целлюлоз различного природного происхождения в системе DMAA/LiCl, особенностей регенерации целлюлоз из растворов и возможности получения новых материалов в виде гидрогелей и их композитов для практического использования в биомедицинских целях.

*Задачи исследования:*

1. Исследование физико-химических свойств порошковых целлюлоз (ПЦ), полученных из растительных источников различного природ-

ного происхождения.

2. Исследование условий растворения порошковых целлюлоз в растворяющей системе DMAA/LiCl.

3. Разработка процессов регенерации целлюлоз различной морфологии из растворов и исследование физико-химических свойств регенерированных целлюлоз.

4. Получение новых материалов в виде массивных гидрогелей из растворов порошковых целлюлоз и изучение их физико-химических свойств.

5. Получение композитов на основе гидрогелей целлюлоз, содержащих наночастицы серебра, и исследование их антибактериальной активности.

*Научная новизна:*

1. Впервые разработанные оптимальные условия растворения порошковых целлюлоз в системе DMAA/LiCl позволили получить устойчивые растворы целлюлоз и провести регенерацию целлюлоз различной морфологии из растворов.

2. Впервые показана возможность получения из растворов целлюлоз в DMAA/LiCl гидрогелей заданной геометрической формы, которые являются суперабсорбентами и содержат до 2800 масс. % воды, в атмосферных условиях, без изменения температуры и добавления антирастворителей.

3. Впервые введение нанокластеров серебра в матрицы супернабухших целлюлозных гидрогелей позволило получить новые материалы биомедицинского назначения, содержащие очень малое количество восстановленного серебра в виде наночастиц.

*Теоретическая и практическая значимость:* разработаны способы регенерации целлюлоз из растворов в DMAA/LiCl и получены регенерированные целлюлозы различной морфологии.

Синтезированы стабильные супернабухшие гидрогели из растворов немодифицированных порошковых целлюлоз в DMAA/LiCl.

На основе гидрогелей целлюлоз синтезированы гибридные композиты, интеркалированные наночастицами серебра, обладающие широким спектром антимикробной активности.

**БАНИНА ОЛЬГА АРКАДЬЕВНА**

14 февраля 2018 г. в Москве на заседании диссертационного совета Д 002.222.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН состоялась

защита диссертации «Синтез и органокаatalитические свойства  $\beta$ -аминоспиртов и гидрокситиолов на основе  $\alpha$ -,  $\beta$ -пинена и 3-карена» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

*Научный руководитель:*

чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией органического синтеза и химии природных соединений Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Кучин А.В.

*Официальные оппоненты:*

д.х.н., профессор, заведующий лабораторией асимметрического катализа ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Малеев В.И.

д.х.н., доцент кафедры медицинской химии и токого органического синтеза химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Кудрявцев К.В.

*Ведущая организация:* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

*Актуальность:* Бициклические монотерпеноиды, прежде всего,  $\alpha$ -,  $\beta$ -пинен и 3-карен, благодаря своей природной доступности, возобновляемости, а также высокой энантиомерной чистоте, являются перспективными синтонами в синтезе ряда ценных продуктов, среди которых особо следует отметить хиральные  $\beta$ -аминоспирты и аминокислоты. Как показывают исследования последних лет, данные бифункциональные системы весьма успешно выпол-

няют роль катализаторов в реакциях присоединения металлоорганических реагентов к альдегидам. К настоящему времени наметилась перспектива использования  $\beta$ -аминоспиртов и их производных в относительно новом и, вместе с тем, интенсивно развивающемся направлении современной органической химии – асимметрическом органическом катализе (органокатализе). Проведение различного рода трансформаций, в особенности альдольных, в присутствии хиральных органо-катализаторов позволяет получать продукты высокой энантиомерной чистоты и, что наиболее важно, с заданной конфигурацией формирующегося в ходе реакции хирального центра. Особую ценность этот факт имеет, когда речь идет о дизайне потенциально физиологически активных соединений, поскольку, как правило, один из энантиомеров проявляет биологическое действие по отношению к живым объектам, а другой является неактивным, либо оказывает негативный биологический эффект.

Наряду с  $\beta$ -аминоспиртами немалую ценность для асимметрического синтеза представляют серасодержащие производные монотерпеноидов, в особенности тиолы и гидрокситиолы. Последние были получены на основе камфоры и пулегона в конце прошлого столетия и нашли применение в качестве хиральных «помощников» в синтезе хиральных аминов – структурных фрагментов и предшественников физиологически активных соединений. Гидроксильная группа в молекуле гидрокситиола, являясь хирально-направляющей, как оказалось, положительно влияет на диастереоселективность реакций получения промежуточных сульфинаминных производных.

Таким образом, синтез новых хиральных бифункциональных производных монотерпеноидов, которыми являются  $\beta$ -аминоспирты и гидрокситиолы, разработка малостадийных и стереоселективных методов их получения, а также исследование их каталитических свойств, представляется весьма актуальной задачей.

*Цель работы:* 1. Синтез  $\beta$ -аминоспиртов на основе бициклических монотерпеноидов  $\alpha$ -пинена и 3-карена.

2. Исследование органокаatalитических свойств полученных бифункциональных производных в асимметрических альдольных реакциях изатина и 4,6-дибромизатина с ацетоном.

3. Разработка малостадийных и стереоселективных методов синтеза изомерных  $\beta$ - и  $\gamma$ -гидрокситиолов пинановой и карановой структуры.

*Научная новизна:*

1. Впервые синтезированы вицинальные аминоспирты каранового и пинанового ряда, содержащие функциональные группы в положениях 3 и 4 терпенового бицикла.
2. Полученные  $\beta$ -аминоспирты впервые применены в асимметрической реакции кросс-альдольного сочетания изатина с ацетоном и показали высокий уровень стереоиндукции. В их присутствии энантиомерная чистота образующихся хиральных альдолей достигала 84–90% ее. Подобраны условия конденсации изатина с ацетоном (растворитель, продолжительность реакции, концентрация катализатора), при которых продукты образуются с высокими выходами и значениями ее  $>95\%$ .
3. Впервые осуществлен синтез  $\gamma$ -изомерных гидрокситиолов на основе кислородсодержащих производных  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинена. На основе 3-карена получена серия  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомерных гидрокситиолов.
4. На основе гидрокситиолов карановой структуры синтезированы новые дисульфиды.

*Практическая значимость:* полученные  $\beta$ -аминоспирты каранового и пинанового ряда являются высокоэффективными органокатализаторами в кросс-альдольных реакциях изатина и 4,6-дибромизатина с ацетоном, благодаря чему могут найти дальнейшее применение в новых асимметрических трансформациях, приводящих к образованию энантиомерно чистых предшественников физиологически активных соединений.

Оптимизированные для альдольной реакции изатина с ацетоном условия использованы в асимметрическом синтезе ингибитора дифференциации промиелоцитарных лейкозных клеток человека HL-60 Convolutamidine A (продукт конденсации 4,6-дибромизатина с ацетоном).

Гидрокситиолы пинановой и карановой структуры представляют интерес для асимметрического синтеза в качестве хиральных индукторов, которые, за счет наличия хирально-направляющей гидроксильной группы, будут способствовать диастереомерному обогащению промежуточных сульфаминов при полу-

чении хиральных аминов, являющихся структурными элементами биологически активных веществ.

**КОЖЕВНИКОВ РУСЛАН ВАЛЕНТИНОВИЧ**



06 июля 2018 г. в Набережных Челнах на заседании диссертационного совета Д 212.081.31 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет» состоялась защита диссертации «ПВХ материалы для машино-

строения, модифицированные волластонитом и циклокарбонатами» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16. 09 – материаловедение (в машиностроении).

*Научный руководитель:*

Заслуженный деятель науки РТ, д.т.н., профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» ФГАОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Готлиб Е.М.

*Официальные оппоненты:*

д.т.н., профессор кафедры «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» ФГАОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» Абдрахманова Л.А.

к.т.н., доцент кафедры «Материалы, технологии и качество» Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет» Шафигуллин Л.Н.

*Ведущая организация:*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

*Актуальность:* Несмотря на то, что основой конструкционных материалов в машиностроении являются металлы и их сплавы, объемы применения полимеров в этой области про-

мышленности постоянно растут. Среди используемых в машиностроении полимеров, свою нишу занимает поливинилхлорид (ПВХ), эффективное применение которого обусловлено широкими возможностями регулирования его свойств за счет введения различных типов модифицирующих добавок, таких как наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антипирены и др. ПВХ широко используется в качестве основы материалов для производства отдельных элементов грузового и легкового автотранспорта, а также спецавтомобилей.

Особый интерес для транспортного машиностроения представляют специальные виды ПВХ линолеума: автолин, транслин, автолюкс и др.

В составе ПВХ композиций в последнее время часто применяется пластификатор ЭДОС на основе смеси производных 1,3-диоксана, отличающийся от традиционных пластификаторов – эфиров фталевой кислоты, более низкой стоимостью и меньшей токсичностью.

В то же время в связи с меньшей термостабильностью и более высокой летучестью ЭДОС для получения с его применением ПВХ композиций с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, в частности, напольных материалов для автотранспорта, рационально введение в базовую рецептуру специальных типов модифицирующих добавок, уменьшающих миграцию этого пластификатора.

Научно обоснованный выбор таких модификаторов для ПВХ композиций является актуальным и представляет как научный, так и практический интерес. В качестве таких добавок перспективны, в частности, производные растительных масел, содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с гидроксилсодержащими компонентами ЭДОС, и природный волластонит, на поверхности которого они могут адсорбироваться.

**Цель работы:** разработка модифицированных ПВХ композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными, и технологическими характеристиками, включающими ЭДОС в качестве пластификатора.

**Задачи исследования:**

1. Исследование влияния циклокарбонатов эпоксицированных растительных масел и волластонита на миграцию ЭДОС из ПВХ компо-

зиций, их эксплуатационные и технологические характеристики;

2. Анализ влияния типа ПВХ смолы на свойства модифицированных материалов на ее основе;

3. Оценка влияния технологических факторов (порядка введения модификаторов в ПВХ композицию) на эксплуатационные показатели;

4. Исследование устойчивости ПВХ материалов к агрессивным воздействиям.

**Научная новизна:**

На основе определения аддитивным методом Хансена, молярного объема и параметров растворимости основных соединений, входящих в состав ЭДОС, и сравнения их с табличными данными по растворимости ПВХ, показано, что присутствие гидроксильных групп в компонентах пластификатора отрицательно сказывается на его совместимости с полимером. Это подтверждает заключение о преимущественной миграции при производстве пластифицированных ПВХ материалов гидроксилсодержащих компонентов ЭДОС.

Впервые показано, что продукты карбонизации эпоксицированного соевого масла, с содержанием эпоксидного кислорода не менее 6% и конверсией эпоксидных групп 55-90%, обуславливают существенное снижение миграции ЭДОС из ПВХ композиций, что связано с физико-химическими взаимодействиями функциональных групп модификатора и гидроксилсодержащих компонентов ЭДОС.

Выявлено, что применение природного и активированного гексадецилтриметиламмоний бромидом волластонита, с характеристическим отношением длины к диаметру зерен 15:1 и средним диаметром частиц эквивалентной сферы 20 мкм, обуславливает значительное уменьшение миграции ЭДОС из ПВХ материалов. Это происходит в результате адсорбции гидроксилсодержащих компонентов пластификатора на поверхности природного волластонита, или повышения совместимости компонентов ЭДОС и ПВХ, за счет применения четвертичных аммонийных оснований для обработки поверхности наполнителя.

**Практическая значимость:** показано, что добавление в пластифицированные ЭДОС ПВХ композиции до 10 масс.ч. продуктов карбонизации эпоксицированного соевого масла



или замена 10 масс.ч. микрорамора равновесным количеством малотоксичного, отечественного, природного наполнителя волластонита позволяет улучшить прочностные показатели материалов, снизить их усадку, повысить модуль упругости и износостойкость, оказывая термостабилизирующий эффект.

На ООО «Комитекс ЛИН» выпущена опытная партия ПВХ автомобильного линолеума в количестве 2 тыс. м<sup>2</sup> (1 тыс. пог. м) с заменой 10 масс.ч. микрорамора на равновесное количество волластонита.

### ГЫРДЫМОВА ЮЛИЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА



05 октября 2018 г. в Нижнем Новгороде на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева состоялась защита диссертации «Новые тиосесквитерпеноиды на основе оксида кариофиллена» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

#### *Научный руководитель:*

д.х.н., с.н.с., 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., профессор, ФГБУ ВО Казанский государственный медицинский университет, заведующая кафедрой общей и органической химии Никитина Л.Е.

к.х.н., ФГБУН Институт металлоорганической химии имени Г.А.Разуваева, с.н.с. лаборатории химии элементоорганических соединений Куропатов В.А.

*Ведущая организация:* Федеральное государственное бюджетное образовательное учреж-

дение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

*Актуальность:* Использование возобновляемых природных веществ в органическом синтезе является одним из принципов «зеленой химии». Доступность природных веществ (терпеноидов) и широкий спектр биологической активности делает их важными субстратами для получения физиологически активных соединений. Разнообразное строение терпеноидов, в частности сесквитерпеноидов, и наличие в их молекулах нескольких реакционных центров открывает богатые синтетические возможности этого класса соединений.

Наиболее изученным сесквитерпеноидом является оксид кариофиллена. Поскольку это соединение чувствительно к кислотным реагентам, то основным объектом изучения на протяжении длительного времени оставалась кислотно-катализируемая изомеризация кариофилленоксида. Синтетические возможности оксида кариофиллена изучены недостаточно и ограничиваются лишь некоторыми производными преимущественно клоанового строения.

В связи с этим изучение реакционной способности оксида кариофиллена, а также синтез функциональных производных и исследование их биологических свойств является актуальным. Функционализация кариофилленоксида серосодержащими реагентами помимо практического значения (синтез биологически активных веществ) имеет и фундаментальное, а именно – изучение реакционной способности и особенностей поведения оксида кариофиллена в химических трансформациях.

*Цель работы:* разработка методов синтеза новых тиосесквитерпеноидов на основе оксида кариофиллена и первичная оценка биологической активности полученных серосодержащих соединений.

*Задачи исследования:* 1. Катализируемый кислотами Льюиса синтез сульфидов на основе оксида кариофиллена; 2. Разработка способов получения сесквитерпеновых тиолов и синтез на их основе сульфидов, ди- и бис-сульфидов;

3. Окисление кловановых и кариофиллановых сульфидов до сульфинильных и сульфонильных производных;
4. Установление структур полученных продуктов комплексом физико-химических методов исследования;
5. Анализ данных первичного скрининга антиоксидантной, мембранопротекторной и противовирусной активностей синтезированных терпенсульфидов.

*Научная новизна:*

Синтезирована серия неописанных ранее серосодержащих производных на основе оксида кариофиллена, в том числе с гетероциклическими фрагментами.

Впервые в препаративных количествах получен природный сесквитерпеноид бетуленон путем изомеризации кариофилленоксида в  $\alpha$ -бетуленол с последующим его окислением.

Присоединением по Михаэлю тиолов к бетуленону синтезированы неописанные ранее диастереомерные сульфиды кариофилланового типа.

Впервые разработаны способы получения сесквитерпеновых 4,5-эпоксиариофилланил-

15-тиола и 5-гидроксикариофилл-3-ен-8-ил-метантиола с возможностью их наработки в препаративных количествах.

Синтезированы ранее неизвестные кариофиллановые сульфиды и проведено их окисление мета-хлорпероксибензойной кислотой и системой *трет*-бутилгидропероксидацетил-ацетонат ванадила до сульфоксидов и сульфонов. Показано, что окислители в реакциях дополнительно являются инициаторами реакции изомеризации 4,5-эпоксиариофилланил-тиопроизводных до соединений со структурой 5-гидроксикариофиллена.

*Практическая значимость:* разработаны эффективные способы получения сесквитерпеновых тиолов и кетона – бетуленона на основе оксида кариофиллена. Проведена первичная оценка антиоксидантной, мембранопротекторной и противовирусной активностей полученных продуктов. Синтезирована серия новых серосодержащих соединений кариофиллановой и кловановой структур (69 соединений), которые могут быть использованы для дальнейшего изучения их биологических свойств или в органическом синтезе.



**МЕЖДУНАРОДНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИНСТИТУТА ХИМИИ ЗА 2018–2019 гг.**

♦ **Удоротина Елена Васильевна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией химии растительных полимеров.

С 22 по 25 мая 2018 г. приняла участие в работе VI Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с представлением устного доклада (г. Минск, Республика Беларусь). Источник финансирования: предпринимательская деятельность (хоздоговор «К-2332-1 с АО «Группа Илим»).

♦ **Чукичева Ирина Юрьевна** – д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений.

С 22 по 25 мая 2018 г. приняла участие в работе VI Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» с представлением пленарного доклада (г. Минск, Республика Беларусь). Источник финансирования: грант РНФ №16-13-10367 и проект РФФИ №18-03-00950.

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

1) С 03 по 07 июля 2018 г. приняла участие в работе 13-го Международного симпозиума по системам с быстрым ионным транспортом (13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13)) с представлением устного доклада (г. Минск, Республика Беларусь). Источник финансирования: собственные средства.

2) С 30 августа по 09 сентября 2019 г. приняла участие в работе 17-ой Европейской конференции по химии твердого тела (17th European Conference on Solid State Chemistry) с представлением стендового доклада (г. Лилль, Франция). Источник финансирования: грант РФФИ 19-03-00642А.

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

1) С 03 по 07 июля 2018 г. принял участие в работе 13-го Международного симпозиума по системам с быстрым ионным транспортом (13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13)) с представле-

нием устного доклада (г. Минск, Республика Беларусь). Источник финансирования: собственные средства.

2) С 30 августа по 09 сентября 2019 г. принял участие в работе 17-ой Европейской конференции по химии твердого тела (17th European Conference on Solid State Chemistry) с представлением устного доклада (г. Лилль, Франция). Источник финансирования: грант РФФИ 19-03-00642А.

3) С 23 ноября по 09 декабря 2019 г. выполнял совместные научно-исследовательские работы (г. Берлин, Германия). Источник финансирования: проект УрО РАН №18-3-3-31.

♦ **Хуршайнен Татьяна Владимировна** – к.х.н., старший научный сотрудник технологической группы лаборатории органического синтеза и химии природных соединений.

С 03 по 07 июня 2018 г. приняла участие в работе XIV Международной научно-практической конференции daRostim 2018 «Биологически активные препараты для растениеводства» с представлением устного доклада (г. Минск, Республика Беларусь). Источник финансирования: программа УрО РАН 18-3-3-27.

♦ **Кучин Александр Васильевич** – чл.-корр. РАН, д.х.н., зав. лабораторией органического синтеза и химии природных соединений.

С 16 по 18 августа 2018 г. принял участие в работе 2-й Международной академической конференции с представлением устного доклада (г. Циндао, Китай). Источник финансирования: средства принимающей стороны.

♦ **Кошечкина Екатерина Дмитриевна** – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем.

С 19 по 30 сентября 2018 г. приняла участие в работе 8-й Русско-немецкой молодежной школы «Travelling Seminar 2018: Nanomaterials and Large-Scale Research Facilities» с представлением устного доклада (г. Мюнхен, Германия). Источник финансирования: средства принимающей стороны.

♦ **Рябков Юрий Иванович** – д.х.н., зав. лабораторией керамического материаловедения.

С 09 по 14 октября 2018 г. принял участие в работе Харбинской выставки научно-технических достижений Седьмого созыва с представлением разработок Института (г. Харбин, Китай). Источник финансирования: средства принимающей стороны.

♦ **Истомин Павел Валентинович** – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

С 21 по 28 сентября 2019 г. принял участие в работе 10-ой Международной конференции по высокотемпературным керамико-матричным композитам НТ-СМС/10th с представлением устного и стендового докладов (г. Бордо, Франция). Источник финансирования: программа УрО РАН и РФФИ.

♦ **Истомина Елена Иннокентьевна** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.

С 21 по 28 сентября 2019 г. приняла участие в работе 10-ой Международной конференции по высокотемпературным керамико-матричным композитам НТ-СМС/10th с представлением устного и стендового докладов (г. Бордо, Франция). Источник финансирования: программа УрО РАН и РФФИ.

**Договора о сотрудничестве** с зарубежными организациями:

♦ Договор о сотрудничестве в области научно-исследовательской работы между Институтом химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии наук Республики Узбекистан и Институтом химии Коми НЦ УрО РАН от 8.06.2010 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 со-

единений, 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 сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Агентством по международному трансферу в области технологий, образования и науки и Частным институтом прикладной биотехнологии daRostim (Германия) с целью проведения научно-исследовательских работ от 20.05.2016 г.

♦ Договор о научно-техническом сотрудничестве между Институтом химии Коми НЦ УрО РАН и Государственным научным учреждением «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» с целью проведения научно-исследовательских работ от 03.05.2018 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.

#### **Прием иностранных ученых.**

С 17 июня по 12 июля 2019 г. Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН посетила аспирантка Университета ИТМО г. Санкт-Петербург Трэиси Шантал (Tracey Chantal Talena), уроженка Ямайки.

Цель визита: обсуждения перспектив сотрудничества в области химии и технологии растительных полимеров и новых материалов, проведение совместных работ, обмен научными сотрудниками, проведение стажировок, участие в международных конкурсах, совместных научных мероприятиях.

Источник финансирования: направляющая сторона.

## Публикации

В 2018 г. сотрудниками Института было издано 86 публикации (без тезисов), из них: 33 статей в зарубежных журналах, 39 статей в российских журналах, 12 статей в сборниках, одна монография, одна глава в коллективной монографии.

В 2019 г. сотрудниками Института было издано 85 публикации (без тезисов), из них: 51 статья в зарубежных журналах, 32 статьи в российских журналах, одна монография, одна глава в коллективной монографии.

### **Зарубежные издания:**

1. ACS Applied Bio Materials.
2. ACS Sustainable Chemistry & Engineering.
3. Aging-us.
4. Bioorganic & Medical Chemistry Letters.
5. Carbohydrate Polymers.
6. Ceramics International.
7. Chemistry & Biodiversity.
8. Chemistry of Natural Compounds / Химия природных соединений.
9. Chemistryselect.
10. Chemical Papers.
11. Chemical Engineering Journal.
12. Chemical Communications.
13. Cellulose.
14. Dyes and Pigments.
15. European Journal of Medicinal Chemistry.
16. European Polymer Journal.
17. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.
18. Industrial and Engineering Chemistry Research.
19. Inorganic Chemistry.
20. Inorganica Chimica Acta.
21. International Journal of Applied Ceramic Technology.
22. International Journal of Biological Macromolecules.
23. International Journal of Biomedicine.
24. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
25. Journal of Alloys and Compounds.
26. Journal of Biotechnology.
27. Journal of Functional Foods.
28. Journal of Inorganic Biochemistry.
29. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
30. Journal of Power Sources.
31. Journal of Silicate Based and Composite Materials.
32. Journal of Sol-Gel Science and Technology.
33. Journal of the European Ceramic Society.
34. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.
35. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.
36. Microporous and Mesoporous Materials.
37. Molecules.
38. Physica B: Condensed Matter.
39. Physics of the Solid State.
40. Reviews on Advanced Materials Science.
41. Scripta Materialia.
42. Solid State Ionics.
43. Thermochimica Acta.

### **Российские издания:**

1. Агрохимия.
2. Биоорганическая химия/ Russian Journal of Bioorganic Chemistry.
3. Биофизика.
4. Бутлеровские сообщения.
5. Бюллетень сибирской медицины.
6. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины / Bulletin of Experimental Biology and Medicine.
7. Вестник Казанского технологического университета.
8. Высокомолекулярные соединения. Серия А. / Polymer Science. Seria A.
9. Доклады академии наук.
10. Журнал биоорганической химии / Russian Journal of Bioorganic Chemistry.
11. Журнал координационной химии / Russian Journal of Coordination Chemistry.
12. Журнал неорганической химии / Russian Journal of Inorganic Chemistry.
13. Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry.
14. Журнал органической химии / Russian Journal of Organic Chemistry.

15. Журнал прикладной химии / Russian Journal of Applied Chemistry.
16. Журнал сибирского федерального университета / Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.
17. Журнал фармацевтической химии / Pharmaceutical Chemistry Journal.
18. Зоотехния.
19. Инноватика и экспертиза.
20. Известия Академии наук. Серия химическая / Russian Chemical Bulletin.
21. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.
22. Научно-технический вестник Поволжья.
23. Неорганические материалы / Inorganic Materials.
24. Новые угнеупоры.
25. Макрогетероциклы / Macroheterocycles.
26. Письма о материалах.
27. Птицеводство.
28. Российский химический бюллетень / Russian chemical bulletin.
29. Теоретическая и прикладная экология.
30. Труды Кольского научного центра РАН. Часть 2 Химия и материаловедение.
31. Химия растительного сырья.
32. Экология и промышленность России.
33. Экспериментальная и клиническая фармакология.
34. Электрохимия / Electrochemistry.

## Инновации

### СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В 2018 ГОДУ

#### 1. Правовая защита научных разработок

*1.1. Оформлены и отправлены в Федеральный Институт промышленной собственности 12 заявок на выдачу патента РФ на изобретения и одна заявка на полезную модель:*

1. Хиральные S-монотерпенилцистеины. Мелехин А.К., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. № 2018105650, приоритет 14.02.18.

2. Способ получения хиральных S-монотерпенилцистеинов. Мелехин А.К., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. № 2018105651, приоритет 14.02.18.

3. Способ получения нанокристаллических частиц целлюлозы каталитическим сольволизом в органической среде. Торлопов М.А., Лёгкий Ф.В., Удоратина Е.В. № 2018109715, приоритет 20.03.18.

4. Устройство отбора многокомпонентного газа в технологическом потоке. Белый В.А., Садыков Р.А. № 2018109327 (полезная модель), приоритет 16.03.18.

5. Способ количественного анализа многокомпонентной газовой смеси в технологическом потоке. Белый В.А., Садыков Р.А. № 2018115657, приоритет 26.04.18.

6. Способ получения волокон карбида кремния и текстильных карбидокремниевых материалов. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э. № 2018116055, приоритет 27.04.18.

7. Способ комплексной переработки кремнеземсодержащей растительной биомассы. Щербакова Т.П., Васенева И.Н. № 2018117916, приоритет 15.05.18.

8. Аминоалкилдезоксипроизводное целлюлозы, способ его получения и средство, обладающее антитромбоцитарной активностью. Удоратина Е.В., Дрозд Н.Н., Торлопов М.А. № 2018119859, приоритет 30.05.18. (совместная заявка с ФГБУ "Национальный медицинский исследовательский центр гематологии" Министерства здравоохранения РФ).

9. Средство, обладающее нейропротекторной активностью. Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торло-

пов М.А., Буравлев Е.В., Плотников М.Б., Алиев О.И., Анищенко А.М., Сидехменова А.В. №2018120285, приоритет 31.05.18. (совместная заявка с НИИ фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга, Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН).

10. Нанокристалл, гидрозо́ль нанокристаллической целлюлозы и способ его получения. Торлопов М.А., Удоратина Е.В. №2018140940, приоритет 21.11.18.

11. Эпоксидный компаунд, наполненный биогенным кремнеземом. Щербакова Т.П., Васенева И.Н., Рябков Ю.И. №2018141783, приоритет 27.11.18.

12. Сульфанильные и ацетилсульфанильные производные абиетанового типа. Измestьев Е.С., Пестова С.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. №2018141961, приоритет 28.11.18.

13. Экстракт из корней астрагала. Хуршкаянен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В. №2018147115, приоритет 28.12.18.

*1.2. Получено девять положительных решений на выдачу патента РФ на изобретение и одно на полезную модель:*

1. Хиральные монотерпеновые сульфинамиды. Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В. №2017119138, приоритет 31.05.17, решение о выдаче 25.01.18.

2. Монотерпеновые сульфокислоты. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. № 2016112835, приоритет 04.04.16, решение о выдаче 14.03.18.

3. Способ получения хиральных монотерпеновых сульфинамидов. Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В. №2017118125, приоритет 24.05.17, решение о выдаче 14.03.18.

4. Способ получения концентрированного гидрозо́ля диоксида циркония. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Михайлов В.И. №2017120632, приоритет 13.06.17, решение о выдаче 23.03.18.



5. Сульфопроизводные  $\alpha$ -пинена. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В. №2017117974, приоритет 23.05.2017, решение о выдаче 27.04.18.

6. Устройство отбора многокомпонентного газа в технологическом потоке. Белый В.А., Садыков Р.А. № 2018109327 (полезная модель), приоритет 16.03.18, решение о выдаче 22.06.18.

7. Способ получения нефтяных сульфоксидов. Рубцова С.А., Кучин А.В., Ляпина Н.К., Баева Л.А. №2017128282, приоритет 07.08.2017, решение о выдаче 26.06.18.

8. Железооксидные и железные микроразмерные трубки и способ их получения. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Михайлов В.И., Торлопов М.А. № 2017115161, приоритет 27.04.2017, решение о выдаче 23.07.18.

9. Способ комплексной переработки кремнеземсодержащей растительной биомассы. Щербакова Т.П., Васенева И.Н. № 2018117916, приоритет 15.05.18, решение о выдаче 22.11.18.

10. Способ получения хиральных S-монотерпенилцистеинов. Мелехин А.К., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. № 2018105651, приоритет 14.02.18, решение о выдаче 27.11.18.

### *1.3 Получено 13 патентов РФ на изобретение и один патент на полезную модель:*

1. № 2642062 опубл. 24.01.18, приоритет 06.06.16. Гибридные терпенофенолы с изоборнильным и 1-фенилэтильным или 1-фенилпропильным заместителем. Сукрушева О.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

2. № 2641642 опубл. 19.01.18, приоритет 16.12.16. Способ получения 2-ундоциклокси-1-этанола. Фролова Л.Л., Кучин А.В.

3. № 2644778 опубл. 14.02.18, приоритет 17.04.17. Способ синтеза  $\alpha$ -хлорацетофенола (варианты). Логинова И.В., Кучин А.В., Чукичева И.Ю.

4. № 2646959 опубл. 12.03.18, приоритет 31.05.17. Хиральные монотерпеновые сульфениамиды. Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В.

5. № 2650681 опубл. 17.04.18, приоритет 24.05.17. Способ получения хиральных монотерпеновых сульфениамидов. Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Ильченко Н.О., Рубцова С.А., Кучин А.В.

6. № 2651791 опубл. 24.04.18, приоритет 04.04.16. Монотерпеновые сульфокислоты. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

7. № 2652713 опубл. 28.04.18, приоритет 13.06.17. Способ получения концентрированного гидрозоля диоксида циркония. Бугаева А.Ю., Лохина И.В., Михайлов В.И.

8. № 2655810 опубл. 29.05.18, приоритет 12.10.16. Средство, увеличивающее мозговой кровоток. Плотников М.Б., Алиев О.И., Сидехменова А.В., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А.

9. № 2657730 опубл. 15.06.18, приоритет 23.05.17. Сульфопроизводные  $\alpha$ -пинена. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А., Кучин А.В.

10. №182996 опубл. 07.09.18, приоритет 16.03.18. Устройство отбора многокомпонентного газа в технологическом потоке. Садыков Р.А., Белый В.А.

11. № 2668810 опубл. 08.10.18, приоритет 07.08.17. Способ получения нефтяных сульфоксидов. Рубцова С.А., Кучин А.В., Ляпина Н.К., Баева Л.А.

12. № 2669315 опубл. 10.10.18, приоритет 27.04.17. Железооксидные и железные микроразмерные трубки и способ их получения. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Михайлов В.И., Торлопов М.А.

13. № 2674959 опубл. 13.12.18, приоритет 15.05.18. Способ комплексной переработки кремнеземсодержащей растительной биомассы. Щербакова Т.П., Васенева И.Н.

14. № 2675238 опубл. 18.12.18, приоритет 14.02.18. Способ получения хиральных S-монотерпенилцистеинов. Мелехин А.К., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

**СВЕДЕНИЯ О ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В 2019 ГОДУ.****1. Правовая защита научных разработок**

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

1. Новые производные хлорина е6, содержащие фрагменты галактозы. Мальшакова М.В., Белых Д.В. №2019103151, приоритет 05.02.19.

2. Сульфопроизводные на основе  $\beta$ -пинена и способ их получения. Лезина О.М., Кучин А.В., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А. №2019104850, приоритет 20.02.19.

3. Холестеролсульфохлорид и способ его получения. Логинова И.В., Рубцова С.А. №2019113222, приоритет 29.04.19.

4. Способ получения нанокристаллической целлюлозы с использованием  $\text{Cu(II)}$  катализатора. Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Володин А.А. №2019118607, приоритет 15.06.19.

5. Средство для коррекции отдаленных последствий нарушений сперматогенеза, вызванных цитостатическим воздействием. Совместно с НИИФиРМ Томский НИМЦ. Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е. В., Боровская Т.Г., Григорьева В.А., Вычужанина А.В. и др. №2019117502, приоритет 05.06.19.

6. Кумарины с бициклическими монотерпеновыми заместителями. Попова С.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. № 2019118608, приоритет 15.06.19.

7. Средство с комплексным фармакологическим эффектом для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, коррекции нарушений мозгового кровообращения, лечения последствий цереброваскулярных болезней (варианты). Плотников Б.М., Кучин А.В., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Чукичева И.Ю. № 2019134718, приоритет 30.10.19.

8. Способ получения частиц оксида тантала, водная дисперсия на основе наночастиц и применение ее в качестве контрастного средства для *in vivo* диагностики. Кошечкина Е.Д., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назаровская Д.А., Морозов В.Н. №2019143632, приоритет 25.12.19.

9. Хиральные сульфонамиды на основе  $\beta$ -пинена. Лезина О.М., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Субботина С.Н., Рубцова С.А., Кучин А.В. №2019144993, приоритет 30.12.19.

*1.2 Получено 16 патентов РФ на изобретение:*

1. № 2680046 опубл. 14.02.19, приоритет 27.12.17. Порошковый неорганоглиноцеллюлозный гибрид и глиноцеллюлозный материал на его основе. Удоратина Е.В., Канева М.В., Кувшинова Л.А.

2. № 2679912 опубл. 14.02.19, приоритет 26.04.18. Способ количественного анализа многокомпонентной газовой смеси в технологическом потоке. Белый В.А., Садыков Р.А.

3. № 2682625 опубл. 19.03.19, приоритет 20.03.18. Способ получения нанокристаллических частиц целлюлозы каталитическим сольволизом в органической среде. Торлопов М.А., Лёгкий Ф.В., Удоратина Е.В.

4. № 2689381 опубл. 28.05.19, приоритет 14.02.18. Хиральные S-монотерпенилцистеины. Мелехин А.К., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

5. № 2689753 опубл. 28.05.19, приоритет 21.11.18. Нанокристалл, гидрозолю нанокристаллической целлюлозы и способ его получения. Торлопов М.А., Удоратина Е.В.

6. № 2689131 опубл. 24.05.19, приоритет 28.11.18. Сульфанильные и ацетилсульфанильные производные абиеганового типа. Измestьев Е.С., Пестова С.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

7. № 2694340 опубл. 11.07.19, приоритет 27.04.18. Способ получения текстильных карбидокремниевых материалов. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

8. № 2695361 опубл. 23.07.19, приоритет 29.04.19. Холестеролсульфохлорид и способ его получения. Логинова И.В., Рубцова С.А.

9. № 2701739 опубл. 01.10.19, приоритет 31.05.18. Средство, обладающее нейропротекторной активностью. Плотников М.Б., Алиев О.И., Анищенко А.М., Сидехменова А.В., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Торлопов М.А., Буравлев Е.В.

10. № 2705957 опубл. 12.11.19, приоритет 15.06.2019. Способ получения нанокристаллической целлюлозы с использованием  $\text{Cu(II)}$  ка-

тализатора. Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Володин А.А.

11. № 2705956 опублик. 12.11.19, приоритет 27.11.18. Эпоксидный компаунд, наполненный биогенным кремнеземом. Щербакова Т.П., Васенева И.Н., Рябков Ю.И.

12. № 2707103 опублик. 22.11.19, приоритет 15.06.2019. Кумарины с бициклическими монотерпеновыми заместителями. Попова С.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

13. № 2706697 опублик. 20.11.19, приоритет 28.12.18. Экстракт из корней астрагала. Хуршайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В.

14. № 2717240 опублик. 19.03.20, приоритет 05.06.19. Средство для коррекции отдаленных

последствий нарушений сперматогенеза, вызванных цитостатическим воздействием. Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е. В., Боровская Т.Г., Григорьева В.А., Вычужанина А.В. и др.

15. № 2706698 опублик. 20.11.19, приоритет 05.02.19. Новые производные хлорина еб, содержащие фрагменты галактозы. Мальшакова М.В., Белых Д.В.

16. № 2708617 опублик. 10.12.19, приоритет 20.02.19. Сульфопроизводные на основе  $\beta$ -пинена и способ их получения. Лезина О.М., Кучин А.В., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С., Рубцова С.А.

На конец 2019 г. поддерживается в силе 61 патент РФ.

## РЕКЛАМНАЯ И ВЫСТАВОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В 2018–2019 гг.

➤ XII Петербургский Партнериат малого и среднего бизнеса 22–28 марта 2018 г. (Коллективная экспозиция Республики Коми, ответственные – Министерство инвестиций, промышленности и транспорта РК). От Института химии представлена разработка: «Листовой керамический композит  $Ti_3SiC_2/SiC$  для жестких условий эксплуатации, полученный методом СВС-компактирования непорошковых слоевых композиций», авторы: Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

➤ От Института химии подано два проекта для публикации в буклете РАН «О разработках академических организаций УрО РАН для предприятий ОПК региона»: 1) Наноструктурированные полимерные композиционные материалы для нагруженных агрессивостойких изделий. 2) Листовой керамический композит  $Ti_3SiC_2/SiC$  для жестких условий эксплуатации, полученный методом СВС-компактирования непорошковых слоевых композиций.

➤ От Института химии подано две разработки для публикации в каталоге УрО РАН «Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР)» Выпуск 20: 1. Эпоксиполимерный композиционный материал, модифицированный биогенным кремнеземом. 2. Выделение биогенного кремнезема из растительного сырья с сохранением лигно-полисахаридных компонентов.

➤ 21-й Международный салон изобретений и инновационных технологий «Архимед» 5–8 апреля 2018 г., г. Москва. От Института химии представлена разработка: «Высокотемпера-

турный конструкционный керамический композиционный материал с мультисканальной структурой», авторы: Истомин П.В., Истомина Е.И., Грасс В.Э., Надуткин А.В.

➤ Выставка достижений и возможностей отраслей народного хозяйства Республики Коми «Достояние севера» 18 августа 2018 г., г. Сыктывкар. От Института химии представлено 26 научных разработок.

➤ VII Харбинская Международная выставка научно-технических достижений и III Инновационный форум «45° Северной широты». От Института химии представлено шесть научных разработок.

➤ XII Международный биотехнологический форум-выставка "РосБиоТех 2018" 2–4 октября 2018 г., г. Москва. От Института химии на конкурс молодых ученых представлен проект «Синтез сера-, кислород- и азотсодержащих терпеноидов для получения субстанций лекарственных препаратов», авторы: Гырдымова Ю.В., Ильченко Н.О., Гребенкина О.Н., Измestьев Е.С.

➤ 21-я Международная выставка химической промышленности и науки «ХИМИЯ». С 29.10 по 01.11 2018 г., г. Москва. От Института химии представлено 26 научных разработок.

➤ Создан новый каталог Института химии «Инновационные разработки», в который вошли 26 научных разработок.

➤ XIII Петербургский Партнериат малого и среднего бизнеса 12–14 марта 2019 г. (Коллективная экспозиция Республики Коми, ответственные – Министерство инвестиций, промыш-

ленности и транспорта РК). От Института химии представлена разработка: «Получение волокон карбида кремния и текстильных карбидокремниевых материалов», авторы: Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

➤ XXII Международный салон изобретений и инновационных технологий «Архимед» 26–29 марта 2019 г. (Коллективная экспозиция институтов ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). От Института химии представлена разработка: «Способ получения волокон карбида кремния и текстильных карбидокремниевых материалов», авторы: Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

На конкурс «Инновационный потенциал молодежи-2019» подано два проекта: 1) «Способ получения углеродного волокна из лигнина возобновляемого травянистого сырья гигантского борщевика Сосновского», авторы: Карманова А.В., Белый В.А. 2) «Способ и устройство нанокапсулирования биологически активных веществ на основе растительных биополимеров методом электроспрея», авторы: Некрасова П.С., Белый В.А. Получена одна бронзовая медаль и три сертификата.

➤ XIII Международный биотехнологический форум-выставка «РосБиоТех-2019» 24–26 апреля 2019 г. в Московском государственном университете пищевых производств (Коллективная экспозиция институтов ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). От Института химии представлены две разработки: 1) На конкурс инновационных разработок в области биотехнологий – «Потенциальные лекарственные препараты на основе компонентов растительного сырья», авторы: Кучин А.В., Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Хуршайнен Т.В., Чукичева И.Ю. Международное жюри оценило разработку золотой медалью и дипломом. 2) На конкурс молодых ученых – «Применение эмульсионной технологии для переработки хвойной древесной зелени сосны и лиственницы», авторы: Никонова Н.Н. Хуршайнен Т.В., Кучин А.В. Международное жюри оценило разработку золотой медалью и дипломом.

➤ 63-я Международная ярмарка техники и технических достижений «INTERNATIONAL TECHNICAL FAIR 2019» 21–24 мая 2019 в г. Белград, Сербия. В качестве экспонатов в коллективной экспозиции с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации от Института химии представлены две разра-

ботки: 1) «Способ получения волокон карбида кремния и текстильных карбидокремниевых материалов», авторы: Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.; 2) «Способ получения керамического композита с мультислойной структурой», авторы: Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

➤ Китайская ярмарка инновационных и предпринимательских достижений 2019 (с 21 по 23 июня 2019 в г. Гуанчжоу, КНР). От Института химии представлены четыре разработки: 1. Получение диметилсульфона; 2. Хвойная кормовая добавка для животноводства и птицеводства; 3. Способ стимулирования роста развития сельскохозяйственных растительных культур; 4. Способ профилактики послеродовых патологий у свиноматок и повышение жизнеспособности поросят.

➤ Выставка достижений и возможностей отраслей народного хозяйства Республики Коми «Достояние Севера» 17 августа 2019 г., г. Сыктывкар. Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН был представлен 26 разработками.

➤ 22-я Международная выставка химической промышленности и науки «ХИМИЯ-2019». 16–19 сентября 2019 г., г. Москва. От Института химии представлено 26 научных разработок.

➤ 4-я Международная выставка изобретений ISIF 2019 17–22 сентября 2019 г., Турция, Стамбул. От Института химии представлена разработка «Способ восстановления резервов и функционального состояния организма с применением фитоскипидарных ванн», авторы: Кучин А.В., Гарнов И.О., Бойко Е.Р., Варламова Н.Г., Логинова Т.П. в качестве экспоната в коллективной экспозиции Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

➤ 75-я Международная техническая ярмарка «INTERNATIONAL TECHNICAL FAIR 2019» 23–28 сентября 2019 г., Болгария, Пловдив. От Института химии представлена разработка «Комплекс природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства и ветеринарии», авторы: Хуршайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Чукичев В.М., Кучин А.В. в качестве экспоната в коллективной экспозиции Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также для участия в конкурсе образцов высокотехнологичной продукции.



## 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 физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.
4. Институт биохимии и биофизики Польской академии наук.
5. Китайский Научно-исследовательский Центр по развитию науки и техники, г. Маньчжурия (протокол о сотрудничестве).
6. «Lonkey» торгово-промышленная компания, г. Гуанчжоу.

В 2018–2019 гг. 12 сотрудников Института химии Коми НЦ УрО РАН вели преподавательскую деятельность в Сыктывкарском государственном университете имени Питирима Сорочкина (СГУ), Сыктывкарском лесном институте (СЛИ), Колледже искусств Республики Коми:

1. Белых Д.В. руководит выпускными квалификационными работами студентов СГУ, ведет курсы «Спектральные методы исследования природных соединений», «Химия порфиринов», «Бионеорганическая и биометаллоорганическая химия».

2. Демин В.А. является заведующим кафедры «Химическая технология и технологическая безопасность» СЛИ. Он ведет курсы лекций и практикумов по следующим дисциплинам: «Физика древесины», «Неорганическая и аналитическая химия», «Органическая химия», «Физико-химические основы технологических процессов деревообработки», «Моделирование химико-технологических процессов», «Проектирование технологических процессов и производств», «Химия древесины и синтетических полимеров», «Кинетика процессов делигнификации», «Химия терпенов», «Физика и химия целлюлозы и лигнина».

Демин В.А. осуществляет научное руководство выпускными квалификационными работами студентов СЛИ. Является членом ГЭК и руководителем ВКР СЛИ.

3. Измestьев Е.С. ведет курс лекций и практических занятий по предмету «Естествознание: химия» в Колледже искусств Республики Коми. А также преподает курс «Общая

химия» на английском языке в Медицинском институте СГУ.

4. Истомина Е.И. руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ (бакалавриат и магистратура), является преподавателем курса «Сканирующая электронная микроскопия и дериватография» в Институте естественных наук СГУ.

5. Краснов А.Г. руководит выполнением выпускных квалификационных работ студентов СГУ, ведет курс «Основы физической и коллоидной химии» в Институте точных наук и информационных технологий СГУ.

6. Логинова И.В. является доцентом кафедры «Химическая технология и технологическая безопасность» СЛИ. Читает курс лекций по дисциплинам: «Общая химическая технология», «Химические реакторы».

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

8. Михайлов В.И. читает курс лекций, проводит лабораторные занятия по предмету «Аналитические и инструментальные методы анализа органических соединений» в СЛИ. А также проводит занятия по курсам «Нанотехнологии и современные наноматериалы» и «Коллоидная химия» в СГУ.

9. Пийр И.В. – председатель ГАК Сыктывкарского госуниверситета (бакалавриат и магистратура); председатель ГАК Вятского государственного университета (аспирантура).

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

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

12. Чукичева И.Ю. читает курсы «Фенольные соединения природного происхождения. Антиоксиданты», «Химия терпенов» в Институте естественных наук СГУ. Является руководителем выпускных квалификационных работ студентов СГУ.

### УЧАСТИЕ СОТРУДНИКОВ ИНСТИТУТА В КОНФЕРЕНЦИЯХ В 2018 ГОДУ

Сотрудники Института химии в 2018 году приняли участие в 36 конференциях различного уровня.

| Конференции                                                                                                                                                                      | Место проведения           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Международные зарубежные</b>                                                                                                                                                  |                            |
| 13-ый Международный симпозиум по системам с быстрым ионным транспортом (13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13))                           | Беларусь, г. Минск         |
| VI International Conference «Chemistry, Structure and Function of Biomacromolecules»                                                                                             | Беларусь, г. Минск         |
| Международная научно-практическая конференция «daRostim 2018» «Биологически активные препараты для растениеводства»                                                              | Беларусь, г. Минск         |
| 8-ая Русско-немецкая молодежная школа «Travelling Seminar 2018: Nanomaterials and Large-Scale Research Facilities»                                                               | ФРГ, г. Мюнхен             |
| 2-ая Международная академическая конференция                                                                                                                                     | Китай                      |
| <b>Международные в РФ</b>                                                                                                                                                        |                            |
| Международная конференция «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ»                                                                                                  | Россия, г. Москва          |
| X Международный симпозиум «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты»                                                                                           | Россия, г. Москва          |
| Международная конференция по вопросам интеллектуальной собственности и патентования «Патентная школа»                                                                            | Россия, г. Москва          |
| V Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем - «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2018»     | Россия, г. Санкт-Петербург |
| Международная конференция «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза»                                                                                           | Россия, г. Уфа             |
| VII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»                                                                                             | Россия, г. Суздаль         |
| Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018)                                                                                              | Россия, г. Черноголовка    |
| XIX Международная молодежная научная конференция «СЕВЕРГЕОЭКОТЕХ-2018»                                                                                                           | Россия, г. Ухта            |
| <b>Всероссийские</b>                                                                                                                                                             |                            |
| «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» и школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и современность»                    | Россия, г. Москва          |
| Научная конференция «Традиции и инновации», посвященная 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) | Россия, Санкт-Петербург    |
| Научная конференция грантосодержателей РФ «Современные тенденции в химии, биологии, медицине «От молекулы к лекарству»                                                           | Россия, г. Москва          |
| Совещание КПНИИ «Малотоннажная химия»                                                                                                                                            | Россия, г. Москва          |
| Конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы»                                                                                                                     | Россия, г. Санкт-Петербург |
| III Всероссийская конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азот-содержащих биологически активных соединений»                                                         | Россия, г. Уфа             |
| IV Всероссийская конференция «Фундаментальная гликобиология»                                                                                                                     | Россия, г. Киров           |

| Конференции                                                                                                                                                | Место проведения           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Всероссийские</b>                                                                                                                                       |                            |
| 4 Междисциплинарный симпозиум по медицинской, биологической, органической химии и фармацевтике (МОБИ-ХИМФАРМА 2018)                                        | Россия, Крым               |
| Всероссийская научная конференция с международным участием «Третий Байкальский материаловедческий форум»                                                   | Россия, г. Улан-Удэ        |
| 4-ый Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»                                                 | Россия, г. Москва          |
| 12-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедения»                                                                   | Россия, г. Санкт-Петербург |
| 5 Всероссийская конференция с международным участием по органической химии «ROCC-V»                                                                        | Россия, г. Владикавказ     |
| Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах»                                                                                  | Россия, г. Казань          |
| <b>Всероссийские молодежные</b>                                                                                                                            |                            |
| IV Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»                                                                      | Россия, г. Уфа             |
| XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»                    | Россия, г. Москва          |
| XVIII Всероссийская научная конференция с элементами научной школы «Молодежь и наук на Севере»                                                             | Россия, г. Сыктывкар       |
| VI Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Человек и окружающая среда»                                                   | Россия, г. Сыктывкар       |
| 27-ая Российская научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-североуральского сегмента»                                             | Россия, г. Сыктывкар       |
| Всероссийская конференция Всероссийский семинар «Новые композиционные материалы с керамической или полимерной матрицей»                                    | Россия, г. Сыктывкар       |
| IX Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию»                                 | Россия, г. Сыктывкар       |
| <b>Региональные</b>                                                                                                                                        |                            |
| Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2018)» | Россия, г. Сыктывкар       |
| Научно-практическая конференция «Февральские чтения» по итогам научно-исследовательской работы Сыктывкарского лесного института в 2017 году                | Россия, г. Сыктывкар       |

### УЧАСТИЕ СОТРУДНИКОВ ИНСТИТУТА В КОНФЕРЕНЦИЯХ В 2019 ГОДУ

Сотрудники Института химии в 2019 году приняли участие в 16 конференциях различного уровня.

| Конференции                                                                                                                                                                                           | Место проведения           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Международные зарубежные</b>                                                                                                                                                                       |                            |
| 17-ая Европейская конференция по химии твердого тела (17th European Conference on Solid State Chemistry)                                                                                              | Франция, г. Лилль          |
| 10-ая Международная конференция по высокотемпературным керамико-матричным композитам HT-CMC/10th                                                                                                      | Франция, г. Бордо          |
| <b>Международные в РФ</b>                                                                                                                                                                             |                            |
| VI Европейский конгресс ECOPRAM-2019                                                                                                                                                                  | Россия, Геленджик          |
| XIII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов»                                                                                                                         | Россия, г. Санкт-Петербург |
| XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии                                                                                                                                                   | Россия, г. Санкт-Петербург |
| III International school-conference applied nanotechnology and nanotoxicology ant-2019                                                                                                                | Россия, г. Сочи            |
| XX Международная конференция «Золь-гель – 2019»                                                                                                                                                       | Россия, г. Санкт-Петербург |
| 4-ая Менделеевская школа-конференция Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения»                            | Россия, г. Москва          |
| <b>Всероссийские</b>                                                                                                                                                                                  |                            |
| 4-ая Российская конференция по медицинской химии с международным участием (МедХим-Россия 2019)                                                                                                        | Россия, г. Екатеринбург    |
| XI Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ»                                                                        | Россия, г. Сыктывкар       |
| V Междисциплинарная конференция «Молекулярные и биологические аспекты химии, фармацевтики и фармакологии»                                                                                             | Россия, Крым, г. Судак     |
| VI Всероссийская конференция с Международным участием «Техническая химия. От теории к практике»                                                                                                       | Россия, г. Пермь           |
| <b>Всероссийские молодежные</b>                                                                                                                                                                       |                            |
| I Всероссийский форум «Утилизация и рециклинг отходов производства и потребления». Молодежный конкурс научно-исследовательских проектов «Обращение с отходами: инновационные подходы и решения»       | Россия, г. Киров           |
| XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» | Россия, г. Бийск           |
| <b>Региональные</b>                                                                                                                                                                                   |                            |
| XVII Геологический съезд Республики Коми «Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России»                                                                                          | Россия, г. Сыктывкар       |
| Научно-практическая конференция «Февральские чтения» по итогам научно-исследовательской работы Сыктывкарского лесного института в 2018 году                                                           | Россия, г. Сыктывкар       |

## Научные сообщения

### ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ ИНСТИТУТА ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УРО РАН ПО ИТОГАМ 2017 ГОДА

#### НОМИНАЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

#### СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КВЕРЦЕТИНА ПО ПОЛОЖЕНИЮ С-8.

Чукичева И.Ю., Буравлёв Е.В.

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

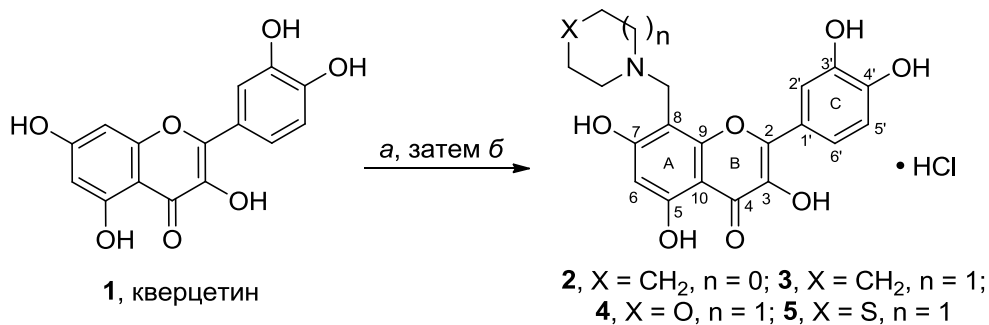
##### Введение

Кверцетин **1** является представителем класса природных флавоноидов, он широко встречается в растительном мире. Соединение **1** проявляет противоопухолевые, противовоспалительные, кардиопротекторные свойства [1, 2] и антиоксидантную активность (АОА) [3–5], оно также может быть использовано в качестве удобной основы для получения новых биологически активных соединений, например, с использованием реакции Манниха [6]. Ранее сообщалось, что реакция аминометилирования кверцетина **1** протекает по положениям С-6 и С-8 кольца А с образованием С-6- [7, 8], С-8-монозамещенного [9–11] кверцетина или дизамещенного [11] продукта. Некоторые производные кверцетина, несущие различные аминометильные и аминные фрагменты, проявляют *in vitro* цитотоксичность по отношению к четырем линиям раковых клеток человека и АКТ1-ингибирующую активность [8], противовоспалительные свойства [11], ретинопротекторную активность [10] и проявляют АОА [12].

Целью и задачами настоящего исследования является синтез производных на основе кверцетина **1** с использованием реакции Манниха, установление строения полученных продуктов и их оценка в качестве ингибиторов окислительных процессов на модели *in vitro*.

С-8-Моноаминометильные производные **2–5** были получены в виде гидрохлоридов из кверцетина **1** с использованием гетероциклических вторичных аминов. Целевые соединения синтезировали взаимодействием флавоноида **1** с водным формальдегидом и аминами в 1,4-диоксане или этаноле с дальнейшей обработкой HCl и удалением сольватированных органических растворителей (схема). Выходы солей **2–5** составили 33–69%.

Образование указанных продуктов надежно подтверждено спектральными данными. В масс-спектрах ESI наблюдаются пики протонированных молекулярных ионов аминометильных производных.



**Схема.** Реагенты и условия: а. X = CH<sub>2</sub>, n = 0 или 1: HCHO (водн.), пирролидин или пиперидин, 1,4-диоксан, 13→25°C, 75–100 мин, X = O или S, n = 1: HCHO (водн.), морфолин или тиоморфолин, EtOH, 60°C, 120 мин; б. 1. HCl, EtOH; 2. ацетон–H<sub>2</sub>O, упаривание, высушивание.

**Примечание:** соотношение компонентов на стадии а: (**1**)–HCHO–амин = 1:1:1.



В ЯМР спектрах солей **2–5** присутствуют сигналы фрагмента C-8-CH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>-групп, связанных с атомом азота, что свидетельствует о наличии аминометильных заместителей. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H солей **2–5**, записанных в DMSO-*d*<sub>6</sub> в характерной для протонов кольца А кверцетина области, присутствует только один сигнал, что свидетельствует о монозамещении этого кольца, однако в спектрах солей **2–5** данный сигнал протона H-6 находится в более слабом поле по сравнению со спектром исходного кверцетина **1**. В спектре HSQC наблюдается корреляция сигнала протона H-6 в спектре ЯМР <sup>1</sup>H с незамещенным атомом углерода C-6 в спектре ЯМР <sup>13</sup>C. В пользу протекания реакции замещения именно в положение C-8 служат данные спектров HMBC, в которых наблюдаются дальние взаимодействия <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C: между протонами фрагмента C-8-CH<sub>2</sub> и атомами C-7, C-9, между протоном H-6 и атомами C-5, C-7, C-10, а также между протоном группы C-5-OH и атомами C-5 и C-6. Все остальные сигналы, характерные для скелета кверцетина, сохраняются и в спектрах всех синтезированных на его основе производных.

Тестирование синтезированных производных **2–5** и исходного кверцетина **1** проводилось на эритроцитах крови лабораторных мышей на модели *in vitro*, которая ранее успешно применялась для анализа терпенофенолов и ксантонов [13–15]. В работе оценивалась АОА и мембранопротекторная активность (МПА) и. Показано, что в концентрациях 10 и 1 мкМ все исследованные соединения обладали высокой МПА, при этом производные с морфолинометильной и тиоморфолинометильной группами (соединения **4**, **5**) статистически значимо превосходили по активности исходный кверцетин **1**, активно защищая клетки от гибели в условиях H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-индуцированного окислительного стресса.

Итак, в настоящей работе на основе кверцетина **1** с использованием простой методики синтезированы в виде гидрохлоридов аминометильные производные с фрагментами гетероциклических аминов. Установлено, что при эквимольном соотношении флавоноида **1** и аминометильного компонента реакция Манниха протекает по положению C-8 молекулы кверцетина. Показано, что соединения **4** и **5** на модели *in vitro* превосходили исходный флавоноид **1** по способности защищать эритроциты в условиях индуцированного пероксидом водо-

рода окислительного стресса. Таким образом, нами продемонстрировано, что кверцетин **1** является перспективной основой для получения новых антиоксидантов.

Изложенный в настоящем сообщении материал детально представлен в работе [16].

Авторы выражают благодарность к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН) за выполнение биологических исследований.

### Литература

1. Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T.C. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer // *Pharmacol. Rev.* 2000. Vol. 52. P. 673–751.
2. Erlund I. Review of the flavonoids quercetin, hesperetin and naringenin. Dietary sources, bioactivities, and epidemiology // *Nutr. Res.* 2004. Vol. 24. P. 851–874.
3. Zhang M., Swarts S.G., Yin L., Liu C., Tian Y., Cao Y., Swarts M., Yang S., Zhang S.B., Zhang K., Ju S., Olek D.J. Jr., Schwartz L., Keng P.C., Howell R., Zhang L., Okunieff P. Antioxidant properties of quercetin. *Adv. Exp. Med. Biol.* 2011. Vol. 701. P. 283–289.
4. Veverka M., Gallovic J., Svajdlenka E., Veverkova E., Pronayova N., Milackova I., Stefek M. Novel quercetin derivatives: synthesis and screening for antioxidant activity and aldose reductase inhibition // *Chem. Pap.* 2013. Vol. 67. P. 76–83.
5. Fatokun A.A., Tome M., Smith R.A., Darlington L.G., Stone T.W. Protection by the flavonoids quercetin and luteolin against peroxide or menadione-induced oxidative stress in MC3T3-E1 osteoblast cells // *Nat. Prod. Res.* 2015. Vol. 29. P. 1127–1132.
6. Roman G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 89. P. 743–816.
7. Chen L., Hu T.S., Zhu J., Wu H., Yao Z.J. Application of a regioselective Mannich reaction on naringenin and its use in fluorescent labeling // *Synlett* 2006. Vol. 8. P. 1225–1229.
8. Zhan W., Lin S., Chen J., Dong X., Chu J., Du W. Design, synthesis, biological evaluation, and molecular docking of novel benzopyran and phenylpyrazole derivatives as Akt inhibitors // *Chem. Biol. Drug Des.* 2015. Vol. 85. P. 770–779.
9. Zhang S., Ma J., Bao Y., Yang P., Zou L., Li

- K., Sun X. Nitrogen- containing flavonoid analogues as CDK1/cyclin B inhibitors: synthesis, SAR analysis, and biological activity // *Bioorg. Med. Chem.* 2008. Vol. 16. P. 7127–7132.
10. Joshi D., Field J., Murphy J., Abdelrahim M., Schonherr H., Sparrow J.R., Ellestad G., Nakanishi K., Zask A. Synthesis of antioxidants for prevention of age-related macular degeneration // *J. Nat. Prod.* 2013. Vol. 76. P. 450–454.
11. Helgren T.R., Sciotti R.J., Lee P., Duffy S., Avery V.M., Igbinoba O., Akoto M., Hagen T.J. The synthesis, antimalarial activity and CoMFA analysis of novel aminoalkylated quercetin analogs // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25. P. 327–332.
12. Ilkei V., Spaitz A., Prechl A., Müller J., Könczöl Á., Lévai S., Riethmüller E., Szigetváru Á., Béni Z., Dékány M., Martins A., Hunyadi A., Antus S., Szántay C. Jr., Balogh G.T., Kalaus G., Bölcseki H., Hazai L. C8-selective biomimetic transformation of 5,7-dihydroxylated flavonoids by an acid-catalysed phenolic Mannich reaction: synthesis of flavonoid alkaloids with quercetin and (–)-epicatechin skeletons // *Tetrahedron* 2017. Vol. 73. P. 1503–1510.
13. Шевченко О.Г., Шишкина Л.Н. Анализ метода окислительного гемолиза эритроцитов крови для оценки антиоксидантной и мембранопротекторной активности природных и синтетических соединений // *Успехи современной биологии.* 2014. Т. 134. С. 133–148.
14. Buravlev E.V., Shevchenko O.G., Kutchin A.V. Synthesis and membrane-protective activity of novel derivatives of  $\alpha$ -mangostin at the C-4 position // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25. P. 826–829.
15. Шевченко О.Г., Плюснина С.Н., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Щукина О.В., Кучин А.В. Закономерности «структура–гемолитическая активность» производных изоборнилфенолов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. С. 1881–1890.
16. Buravlev E.V., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Y., Kutchin A.V. Synthesis and membrane-protective properties of aminomethyl derivatives of quercetin at the C-8 position // *Chem. Pap.* 2018. Vol. 72. P. 201–208.

**ДИСКОВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ II**<sup>1</sup>Торлопов М.А., <sup>2</sup>Мартаков И.С., <sup>2</sup>Михайлов В.М., <sup>2</sup>Ситников П.В., <sup>1</sup>Удоратина Е.В.<sup>1</sup>Лаборатория химии растительных полимеров<sup>2</sup>Лаборатория ультрадисперсных систем

Упорядоченность структуры обуславливает повышенную стабильность и относительную инертность нанокристаллов к химическим и другим типам воздействий. Отличительными качествами органических нанокристаллов являются определённая гибкость органических молекул, способность к перестройке, возможность расширенного применения инструментария органической химии для модификации поверхности.

Среди органических наночастиц с упорядоченным строением наиболее известны полимерные, и, в частности, полисахаридные наночастицы [1]. Среди последних активно исследуются нанокристаллы целлюлозы (НКЦ). Ультрадисперсные частицы и системы на их основе совмещают особые свойства, присущие материалам с размером морфологических элементов менее ста нанометров с доступностью, упорядоченным строением, возможностью к модификации поверхности [2, 3] с использованием приёмов химии углеводов, формирования плёнок, нитей, структурированных коллоидных систем [4, 5], совместимостью с живыми объектами [6] и природной средой.

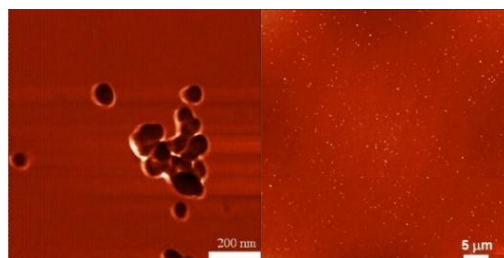
Один из путей получения нанокристаллов и ультрадисперсий целлюлозы с набором новых свойств базируется на модификации надмолекулярной структуры полисахарида. Эти изменения сопровождаются перестройкой системы водородных связей, влияют на формирование реакционно-поверхностных центров, межфазные взаимодействия и коллоидную устойчивость гидрозолей.

Наиболее распространённые гидролитические методы получения НКЦ основаны на процессах ускоренного разрушения аморфизированной части целлюлозных микрофибрилл, в сравнении с кристаллической. Более быстрое разрушение также наблюдается для внешних областей кристаллитов. Получаемые в результате частицы имеют палочкообразную форму.

Ранее авторами была предложена система контролируемого сольволиза целлюлозы в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /октанол-1 в присутствии фосфорновольфрамовой кислоты. Получаемые с её помощью палочкообразные частицы НКЦ характеризуются малоизменённой струк-

турой природной целлюлозы. Предлагаемое исследование является системным развитием этих исследований и посвящено получению НКЦ со структурой целлюлозы II. Для этого нами успешно использована система на основе органических растворителей с каталитическими количествами гетерополиоксислоты.

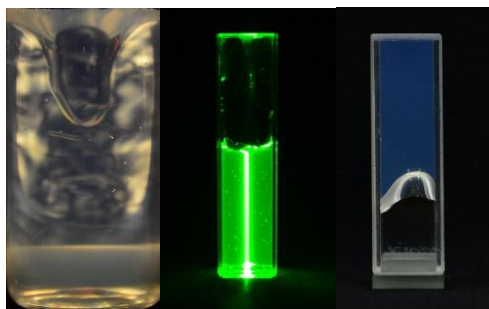
В результате такой обработки получены нанокристаллы целлюлозы дискообразной формы. На 2D АСМ-микрофотографиях частицы представлены также в виде эллипсоидов с отсутствием выраженного преобладания длины над шириной, т.е. с близкими длинами главных осей эллипсоида (рис. 1). Поэтому размеры частиц в двух измерениях в первом приближении могут быть характеризованы диаметром, величина которого колеблется в диапазоне 20–80 нм.



**Рисунок 1.** Микрофотографии выделенных частиц НКЦ со структурой целлюлозы II (атомно-силовой микроскоп, подложка – сверхчистый кремний).

Гидрозоли дискообразных кристаллов CNC обладают неньютоновскими свойствами, демонстрируют способность к оптической анизотропии под действием сдвиговых напряжений в результате ориентации анизотропных дискообразных частиц в поле механической нагрузки (рис. 2). Результаты демонстрируют выраженную зависимость реологических свойств гидрозолей НКЦ от концентрации фонового электролита. Этот факт указывает на существенный вклад электровязкостного эффекта. Главной движущей силой этих изменений, по-видимому, является агрегирование частиц в результате разрушения двойного электрического слоя, влекущее за собой уменьшение свободной поверхностной энергии частиц и возникновение объемной пространственной структурной сет-

ки, формирования кинематических единиц и агрегатов, включающих твёрдую фазу и захваченную жидкость.



**Рисунок 2.** Гидрозоли выделенных диско-видных частиц НКЦ (слева направо): фотография в поляризованном свете, демонстрирующая жидкокристаллическое состояние и эффект двойного лучепреломления; фотография лазерного луча, пропущенного через гидрозоль НКЦ; гель НКЦ (1.5 %).

Совокупность полученных результатов показывает, что коллоидно-химические свойства в дисперсиях НКЦ сильно зависят от концентрации электролита. Наибольшие изменения эти свойства претерпевают в диапазоне концентраций электролита 1÷5 mM.

Таким образом, полученные наночастицы характеризуются высокой степенью кристалличности и надмолекулярной структурой целлюлозы II. Морфология целлюлозных нанокристаллов близка к дискообразной. В результате процесса сольволиза поверхность наночастиц частично модифицируется сложноэфирными и карбоксильными группами. Анализ методом ТГА указывает на меньшую стабильность регенерированной целлюлозы по сравнению с исходной. Термическая стабильность нанокристаллов, полученных в предлагаемой системе, не ниже стабильности регенерированной целлюлозы.

Развитие способов получения целлюлозных нанокристаллов с различной морфологией и надмолекулярным строением будет способствовать обнаружению новых и улучшению многих приложений в областях, где ожидается применение материалов на их основе.

### Литература

1. Lin N., Huang J., Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 3274-3294.
2. Eyley S., Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 7764.
3. Zoppe J.O., Ruottinen V., Ruotsalainen J., Rönkkö S., Johansson L., Hinkkanen A., Järvinen K., Seppälä J. Synthesis of cellulose nanocrystals carrying tyrosine sulfate mimetic ligands and inhibition of alphavirus infection // *Biomacromolecules*. 2014. Vol. 15. P. 1534-1542.
4. Araki J., Kuga S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals // *Langmuir*. 2001. N 17. P. 4493-4496.
5. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications // *Chem. rev.* 2010. Vol. 110 (6). P. 3479-3500.
6. Grishkewich N., Mohammed N., Tang J., Tam K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 29. P. 32-45.

## ТИОСЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

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

Лаборатория химии окислительных процессов

Сесквитерпеноиды являются перспективными субстратами для получения потенциальных биологически активных веществ широкого спектра действия. Соединения этого класса проявляют противоопухолевые [1, 2], противовоспалительные [2, 4], антимикробные, противогрибковые [4] свойства.  $\beta$ -Кариофиллен и его окисленное производное – оксид кариофиллена – помимо вышеперечисленных свойств индуцируют глутатион-S-трансферазу в печени и тонком кишечнике мышей [5], а также проявляют антимуtagenную, антиоксидантную и противораковую активности [6, 7]. Введение заместителей в структуру нативного оксида кариофиллена может привести к изменению степени проявления биоактивности или появлению ее новых видов. С этой точки зрения исследование биологических свойств серосодержащих сесквитерпеноидов является весьма интересным.

В представленной работе мы изучили антиоксидантную, мембранопротекторную и противовирусную активности некоторых синтезированных нами ранее кариофиллановых тиосесквитерпеноидов (схема): ((1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додец-9-ил)метантиола (1) [8], ди((1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло

[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додец-9-ил)метил)дисульфида (2) [9], ((1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-4,12,12-триметил-9-((винилтио)метил)-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекана (3) [9], Z-1,2-бис(((1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекан-9-ил)метил)тио)этена (4) [4], (1*S*,2*R*,5*S*,9*R*,3*Z*)-4,11,11-триметил-8-(тиометил)бицикло[7.2.0]ундец-3-ен-5-ола (5) [10], ди(((1*R*,5*S*,8*R*,9*S*,Z)-5-гидрокси-4,11,11-триметилбицикло[7.2.0]ундец-3-ен-8-ил)метил)дисульфида (6) [9], (1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-9-(((бензимидазол-1*H*-ил)дисульфанил)метил)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекана (7) [9], (1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-9-(((4-метоксифенил)дисульфанил)метил)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекана (8) [9], (1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-9-(((2-аминофенил)дисульфанил)метил)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекана (9) [10], (1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-9-(((5-нитропиридин-2-ил)дисульфанил)метил)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекана (10) [9], 1,2-бис(((1*R*,4*R*,6*R*,9*R*,10*S*)-4,12,12-триметил-5-оксатрицикло[8.2.0.0<sup>4,6</sup>]-додекан-9-ил)метил)тио)этана (11) [19], (1*R*,5*S*,8*R*,9*S*,Z)-4,11,11-триметил-8-((винилтио)метил)бицикло[7.2.0]ундец-3-ен-5-ола (13) [9].

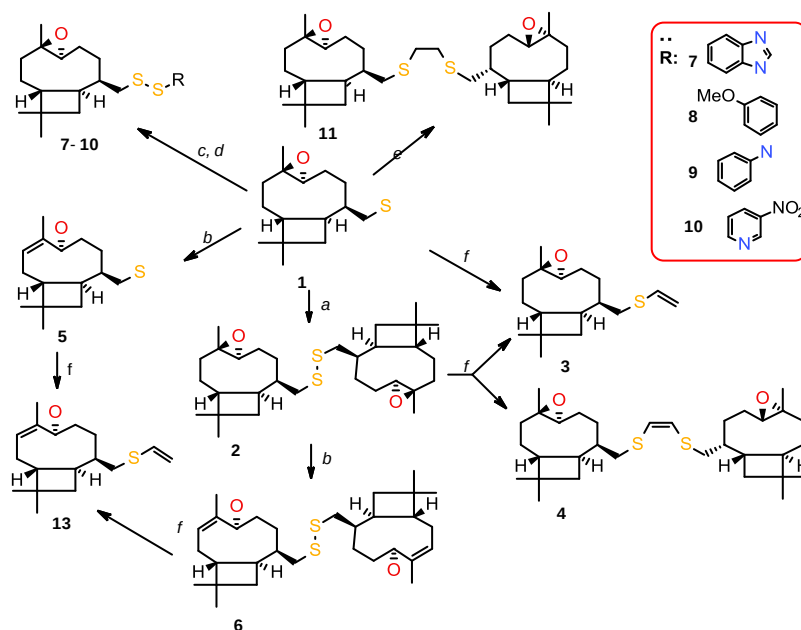
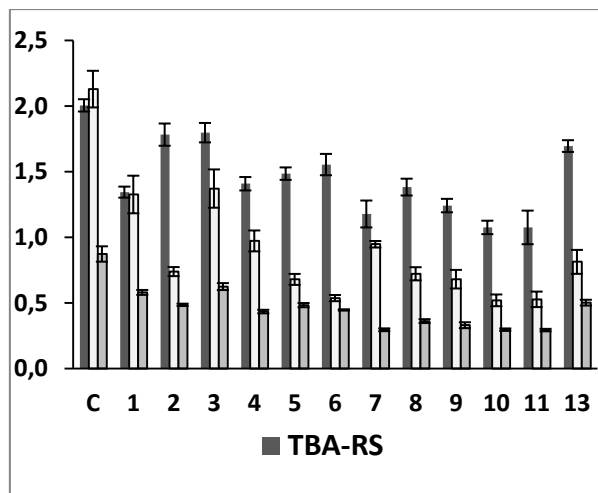


Схема. а-  $I_2$ ,  $K_2CO_3$ , EtOH; б-  $p$ -TsOH· $H_2O$ , PhH, reflux; с- THF, NCS; d- 1-chlorobenzotriazole, benzotriazole, DCM, -78 °C, Ar; e- MeOH, DCE, reflux, Ar; f-  $CaC_2$ ,  $H_2O$ , DMSO, base, 130 °C, 3 h.



### Скрининг антиоксидантной и мембрано-протекторной активностей<sup>1</sup>

Антиоксидантную активность *in vitro* тиосесквитерпеноидов в концентрации 10 мкМ оценивали в тесте с использованием эритроцитов крови лабораторных мышей (рис. 1). Все тестируемые соединения проявляли незначительную цитотоксичность в отношении эритроцитов, что не препятствовало проведению биоиспытаний.



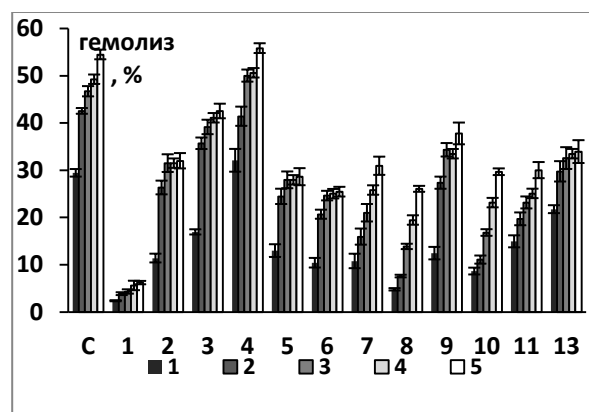
**Рисунок 1.** Концентрация вторичных продуктов ПОЛ (ТБК-АП) и соотношение окисленных (metHb и ferrylHb) и нативной (oxyHb) форм гемоглобина в гемолизате эритроцитов через 5 ч после инициирования гемолиза  $H_2O_2$ .

Как следует из диаграммы, все тестируемые соединения проявляли значимые антиокислительные свойства. Лучшие результаты по способности препятствовать образованию окисленной формы гемоглобина (metHb) показали тиол **5**, дисульфиды **2**, **6**, **7**, **10** и бис-сульфид **11**.

Мембранопротекторную активность серосодержащих кариофилланов ( $c = 10$  мкМ) определяли по степени ингибирования  $H_2O_2$ -индуцированного гемолиза (рис. 2).

Высокую способность защищать клетки в условиях окислительного стресса показал 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиол **1**. Это соединение в значительной степени препятствует деструкции эритроцитов, вероятно, за счет ингибирования радикалов  $OH^\cdot$ . Аналог тиола **1** с

C=C-связью в цикле – 5-гидроксикариофилл-3-ен-9-илметантиол **5**, а также дисульфиды **6**, **8**–**10**, обладали достаточно высокой мембрано-протекторной активностью. Бис-сульфиды **11** и **4** с этиленовым и виниленовым линкерами в структурах молекул имели заметные различия в проявлении биологических свойств. Так, бис-сульфид **4** с виниленовой группой вовсе не обладал способностью защищать клетки в условиях окислительного стресса в отличие от его насыщенного аналога **11**. Вероятно, это связано с электронными эффектами в молекуле **11**, а именно p-π-сопряжения неподеленной пары электронов атома S и электронов C=C-связи, приводящего в конечном счете к снижению способности атома S деактивировать свободные радикалы в системе.



**Рисунок 2.** Степень ингибирования  $H_2O_2$ -индуцированного гемолиза эритроцитов через 1–5 ч инкубации.

### Первичный скрининг противовирусной активности<sup>2</sup>

Скрининг противовирусной активности кариофиллановых тиосесквитерпеноидов проводили в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1) (таблица). В качестве препарата сравнения использовали Римантадин.

Из представленных в таблице данных следует, что практически все тестируемые соединения проявляли значимую вирус-ингибирующую активность. При сравнении аналогичных пар соединений с эпоксикариофиллановым и гидроксикариофилленовым остовами – тиолов **1** и **5**, сульфидов **3** и **13**, симметричных дисульфидов **2** и **6** – прослеживается следую-

<sup>1</sup> Исследования проводились в Институте биологии Коми НЦ УрО РАН в рамках совместных работ. Коллектив авторов выражает благодарность коллегам в проведении экспериментов.

<sup>2</sup> Скрининг противогриппозной активности проводился в НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера (г. Санкт-Петербург). Авторы выражают огромную благодарность коллегам в проведении экспериментов и интерпретации результатов.

Таблица. Результаты исследования противовирусной активности

| Соединение | CC <sub>50</sub> (мкг/мл) | IC <sub>50</sub> (мкг/мл) | SI |
|------------|---------------------------|---------------------------|----|
| 1          | 15 ±2                     | >10                       | 1  |
| 2          | >300                      | 14±2                      | 21 |
| 3          | 44±3                      | 6±1                       | 7  |
| 4          | 19±1                      | >10                       | 2  |
| 5          | >300                      | 300±0                     | 1  |
| 6          | >300                      | 11±2                      | 27 |
| 7          | 283±16                    | 45±1                      | 6  |
| 8          | >300                      | 123±14                    | 2  |
| 9          | 17±1                      | >10                       | 2  |
| 10         | 51±4                      | 9±1                       | 6  |
| 11         | >300                      | 9±2                       | 32 |
| 13         | >300                      | 93±11                     | 3  |
| Римантадин | 63±4                      | 11±2                      | 6  |

CC<sub>50</sub>, мкг/мл – значение 50%-ной цитотоксической дозы; IC<sub>50</sub>, мкг/мл – ингибирующая концентрация, снижающая репродукцию вируса на 50%; SI – индекс селективности, равный отношению CC<sub>50</sub>/IC<sub>50</sub>.

щая закономерность: тиосесквитерпеноиды **1**, **2**, **3** с эпоксикариофиллановыми фрагментами в большинстве случаев оказывались активнее аналогичных производных **5**, **6**, **13** с 5-гидроксикариофиллановыми фрагментами. Также стоит отметить, что при практически одинаковых значениях вирус-ингибирующих концентраций соединений **1** и **2** (IC<sub>50</sub> 14 и >10 соответственно) значения цитотоксичности симметричного дисульфида **2** несколько меньше, чем у образовавшего его тиола **1** (CC<sub>50</sub> >300 и 15 соответственно). Можно предположить, что SH-группа участвует в связывании молекулы с клетками, чем и обусловлена повышенная цитотоксичность тиола **1** по сравнению с его окисленным производным **2**. Противовирусная активность бис-сульфидов с этиленовым **11** и виниленовым **4** линкерами практически одинакова. В это же время токсичность бис(алкилтио)этана **11** существенно ниже, чем у его ненасыщенного аналога **4**.

С учетом обеих характеристик среди всех тестируемых сесквитерпеноидов можно выделить три наиболее перспективных соединения:

симметричные дисульфиды **2**, **6** и 1,2-бис(4,5-эпоксикариофилланилтио)этан **11**.

Таким образом, серосодержащие производные оксида кариофиллена можно считать перспективными субстратами для создания на их основе потенциальных биологически активных веществ.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 16-03-01064 и 18-33-00846).*

#### Литература

1. Legault J., Pichette A. Potentiating effect of beta-caryophyllene on anticancer activity of alpha-humulene, isocaryophyllene and paclitaxel // J. Pharm. Pharmacol. 2007. Vol. 59. P. 1643–1647.
2. Amiel E., Ofir R., Dudai N., Soloway E., Rabinsky T., Rachmilevitch S. β-Caryophyllene, a Compound Isolated from the Biblical Balm of Gilead (Commiphora gileadensis), Is a Selective Apoptosis Inducer for Tumor Cell Lines // Evid. Based Complementary Altern. Med. 2012. Vol. 2012. P. 1-8.

3. Cho J.Y., Chang H.-J., Lee S.-K., Kim H.-J., Hwang J.-K., Chun H. S. Amelioration of dextran sulfate sodium-induced colitis in mice by oral administration of  $\beta$ -caryophyllene, a sesquiterpene // *Life Sciences*. 2007. Vol. 80(13). P. 932–939.
4. Deba F., Xuan T.D., Yasuda M., Tawata S. Chemical composition and antioxidant, antibacterial and antifungal activities of the essential oils from *Bidens pilosa* Linn. var. *Radiata* // *Food Cont.* 2008. Vol. 19. P. 346–352.
5. Zheng G.Q., Kenney P.M., Lam L.K.T. Sesquiterpenes from clove (*Eugenia caryophyllata*) as potential anticarcinogenic agents // *J. Nat. Prod.* 1992. Vol. 55. P. 999–1003.
6. Di Sotto A., Mazzanti G., Carbone F., Hrelia P., Maffei F. Inhibition by  $\beta$ -caryophyllene of ethyl methanesulfonate-induced clastogenicity in cultured human lymphocytes // *Mutat. Res.* 2010. Vol. 699. P. 4 23–28.
7. Park K.-R., Nam D., Yun H.-M., Lee S.-G., Jang H.-J., Sethi G., Cho S. K., Ahn K. S.  $\beta$ -Caryophyllene oxide inhibits growth and induces apoptosis through the suppression of PI3K/AKT/mTOR/S6K1 pathways and ROS-mediated MAPKs activation // *Cancer Lett.* 2011. Vol. 312. P. 178–188.
8. Gyrdaymova Y.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.Comp.* 2017. Vol. 53(3). P. 463–467.
9. Gyrdaymova Y.V., Sudarikov D.V., Shevchenko O.G., Rubtsova S.A., Slepukhin P.A., Kutchin A.V. Caryophyllane Thiols, Vinyl Thioethers, Di- and Bis-Sulfides: Antioxidant and Membrane Protective Activities // *CBDV*. 2017. Vol. 14. e1700296.
10. Gyrdaymova Y.V., Sudarikov D.V., Rubtsova S.A., Kutchin A.V. Oxidative transformations of alkyl caryophyllanyl sulfides // *Russ. J.Org.Chem.* 2017. Vol. 53(6). P. 853–859.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МЕТОДОМ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Кувшинова Л.А.

Лаборатория химии растительных полимеров

### Введение

Поиск перспективных объектов с нетривиальными свойствами, востребованными в современных технологиях, способствовал появлению материалов нового класса – гибридов. На протяжении не одного десятилетия способы их получения привлекают внимание исследователей, поскольку от состава и проявляемых гибридами свойств зависит спектр их полезного действия в качестве датчиков, модификаторов, добавок, катализаторов, сорбентов и пр. Развиваются подходы к синтезу гибридных материалов на основе биоразлагаемого сырья и компонентов неорганической природы [1]. Высокоразвитая поверхность целлюлозного волокна в процессе напыления, пропитки, обработки в растворах специального состава целенаправленно подвергается поверхностному модифицированию [2-5] оксидами различных элементов для придания продуктам функциональных свойств, неприсущих ранее целлюлозе.

На основе целлюлозы наиболее изучаемым гибридом являются модифицированные диоксидом титана ( $\text{TiO}_2$ ) волокна. Их модифицируют путем введения в суспензию механически прочного волокнистого или порошкового целлюлозного субстрата частиц  $\text{TiO}_2$  или соединений, являющихся предшественниками  $\text{TiO}_2$  (алкоксидов титана, оксихлоридов титана, тетрахлорида титана). В случае введения  $\text{TiO}_2$  известной модификации (анатаз, брукит, рутил), характеризующейся кристаллической структурой, состав и проявляемые свойства неорганической компоненты в гибридном материале изначально предсказуемы. Применение предшественников  $\text{TiO}_2$  усложняет установление состава и структуры неорганической компоненты вследствие ее аморфного состояния. В таких случаях для идентификации рентгеноаморфных веществ часто приходится использовать дополнительные расчетные методы, такие как метод Ритвельда (метод полнопрофильного рентгенофазового анализа), представляющий собой сравнительно быстрый и надежный способ выполнения качественного и количественного анализа единичных, смешанных аморфных и кристаллических фаз в

различных объектах. Основным преимуществом метода является идентификация фаз в образцах с сильно перекрывающимися рефлексами.

Цель данной работы – применение метода Ритвельда для установления структурных особенностей рентгеноаморфных соединений титана в гибридах, полученных обработкой хвойной целлюлозы в системе  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{14}$ .

### Экспериментальная часть

В качестве основы гибридного материала использовали продукт производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» с техническим названием «небеленая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины».

Целлюлозу (образец 1) со степенью полимеризации 1260 в воздушно-сухом состоянии обрабатывали в системе  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{14}$  при двух концентрациях  $\text{TiCl}_4$  (0.62 и 1.67 ммоль/г<sub>целлюлозы</sub>) в течение 30 мин. В результате получили гибридные материалы (образцы 2 и 3 соответственно).

Содержание  $\text{Ti(IV)}$  в гибридах (образцы 2 и 3) определяли по методике [6].

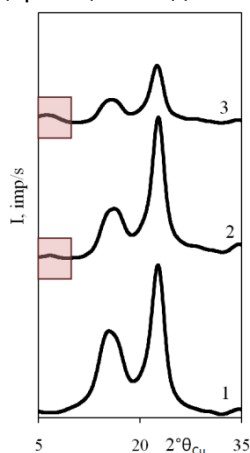
Структурные особенности соединений титана в гибридах устанавливали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), регистрируя дифрактограммы на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении в интервале углов дифракции  $2^\circ\theta$  от 5 до  $40^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  (длина волны  $\gamma = 0.15418$  нм).

### Обсуждение результатов

Воздействие системы  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{14}$  приводит к деструкции целлюлозных макромолекул, их средняя степень полимеризации уменьшается в 7.9 (160 единиц для образца 2) и 10.5 раз (120 единиц для образца 3). Образец 3 модифицирован соединениями титана в большей степени. Об этом свидетельствуют результаты анализа содержания  $\text{Ti(IV)}$  и увеличение массы после обработки. По сравнению с исходной навеской целлюлозы масса гибридного образца 3 увеличилась на 32.3% в пересчете на абсолютно-сухое состояние за счет модифицирующих поверхность соединений титана. В 1 г этого образца обнаружено 1.29 ммоль  $\text{Ti(IV)}$ ,

перешедших в 10% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В образце 2 масса увеличилась на 14.7%, содержание растворимых Ti(IV) составило 0.58 ммоль/г.

Результаты РФА образцов 1–3 (рис. 1) свидетельствуют о снижении интенсивности рассеяния целлюлозой с увеличением количества Ti(IV). Этот факт обусловлен тем, что коэффициент поглощения  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения целлюлозой меньше коэффициента поглощения атомами титана в составе титансодержащих соединений, покрывающих целлюлозную поверхность. Аналогичный эффект продемонстрирован в работах [7-9] на гибридных материалах, содержащих соединения циркония и титана.



**Рисунок 1.** Дифрактограммы исходной целлюлозы (образец 1), полученных на ее основе гибридных материалов (образцы 2, 3).

С увеличением содержания титана наблюдается усиление слабого по интенсивности рефлекса в области малых углов, который у исходной целлюлозы (образец 1) отсутствует. У образцов 2 и 3 максимум рефлекса, характеризующего соединения титана, находится при

6.75 и 7.10° соответственно, что свидетельствует о рентгеноаморфных соединениях неидентичной структуры.

Для идентификации рентгеноаморфных соединений титана в образцах 2 и 3 проводили сравнительный анализ их дифрактограмм с дифрактограммами различных соединений, в составе которых присутствует титан, кислород, водород и хлор. Информацию о кристаллографических данных, в том числе координатах атомов как простых (оксиды, хлориды титана), так и более сложных соединений титана заимствовали из cif-файлов базы данных ICSD [10]. По экспериментальным результатам РФА выполняли расчет дифрактограмм поликристаллов с использованием «Метода Ритвельда» программного комплекса PDWin [11]. В программе профили дифракционных линий описаны функцией Псевдогауса, представляющей собой сумму функций Гаусса G и Лоренца L, взятых в различных соотношениях:  $PV = \eta L + (1 - \eta)G$ . Полуширины максимумов для функций Гаусса и Лоренца заданы формулами  $H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$  и  $H_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta$ . Профильные параметры U, V, W, X, Y и коэффициент  $\eta$ , определяющий соотношение между функциями Гаусса и Лоренца при описании профиля, уточняли для разных фаз. Точность подгонки профиля определяли по критериям взвешенного (Rwp), профильного (Rp), ожидаемого (Re) R-факторов и критерия GofF [11]. При расчетах фона использовали полином 5 степени.

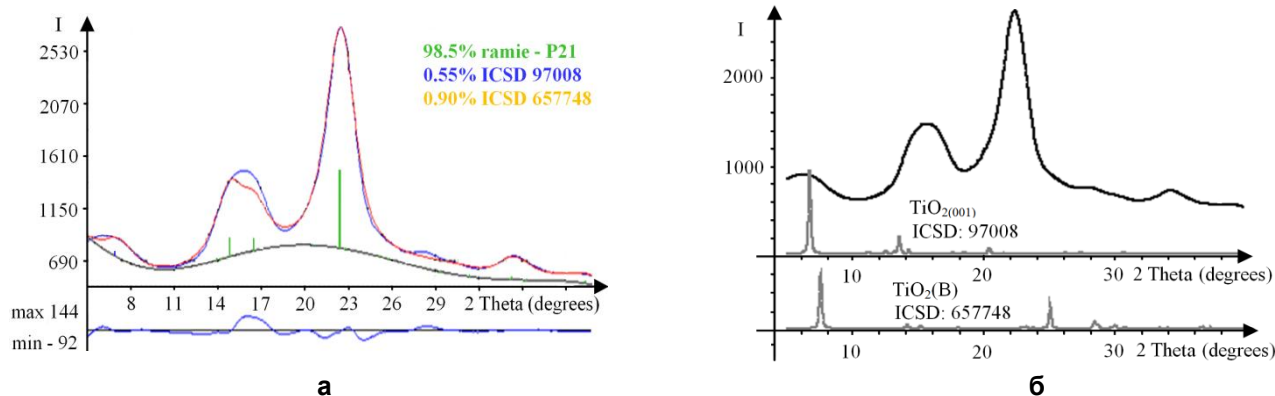
Согласно полученным результатам расчета в программе Findit, отражения в области углов рассеяния образцов 2 и 3 соответствуют фазам 1 $\beta$  (основная),  $\text{TiO}_2(\text{B})$  и  $\text{TiO}_2(001)$  (таблица).

**Таблица.** Состав и содержание фаз в образцах 2 и 3

| Фаза      |                                               |        | C <sub>ф</sub> ,<br>% | a,<br>Å  | b,<br>Å  | c,<br>Å  | β°        | Rwp,<br>(%) | Rp,<br>(%) | Re,<br>(%) | GofF,<br>(%) |
|-----------|-----------------------------------------------|--------|-----------------------|----------|----------|----------|-----------|-------------|------------|------------|--------------|
| №<br>ICSD | Хим.<br>формула                               | Синг.  |                       |          |          |          |           |             |            |            |              |
| Образец 2 |                                               |        |                       |          |          |          |           |             |            |            |              |
| 1β        | C <sub>6</sub> O <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | Мон.   | 99.61                 | 7.870(4) | 8.903(6) | 10.39(2) | 95.3(2)   | 4.42        | 3.47       | 2.61       | 1.69         |
| 97008     | TiO <sub>2(001)</sub>                         | Трикл. | 0.39                  | 15.62    | 7.81     | 12.93    | 90        |             |            |            |              |
| Образец 3 |                                               |        |                       |          |          |          |           |             |            |            |              |
| 1β        | C <sub>6</sub> O <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | Мон.   | 98.55                 | 7.983(2) | 8.170(1) | 10.35(4) | 96.0(2)   | 3.38        | 2.39       | 3.20       | 1.06         |
| 97008     | TiO <sub>2(001)</sub>                         | Трикл. | 0.55                  | 15.62    | 7.81     | 12.93    | 90        |             |            |            |              |
| 657748    | TiO <sub>2</sub> (B)                          | Мон.   | 0.90                  | 12.18(1) | 3.74(1)  | 6.52(5)  | 107.0(40) |             |            |            |              |

Обозначения: a, b, c – периоды и  $\beta$  – угол элементарной ячейки фаз; C<sub>ф</sub> – содержание фазы; Синг. – сингония; Мон. – моноклинная; Трикл. – триклинная.





**Рисунок 2.** Графический результат уточнения дифрактограммы гибридного образца 3: а – исходная (—) и рассчитанная (—) дифрактограммы, под графиком располагается разностная кривая; б – результат сравнения дифрактограмм образца 3 и фаз  $\text{TiO}_2$ .

В образце 2 присутствует модифицирующая фаза  $\text{TiO}_{2(001)}$  в количестве 0.39%. В образце 3 – две фазы, модифицирующих поверхность целлюлозы –  $\text{TiO}_{2(001)}$  и  $\text{TiO}_2(\text{B})$  с суммарным содержанием 1.45%, что и обуславливает появление максимума в области углов рассеяния  $5\div 9^\circ$ . На рис. 2 для образца 3 видно, что на теоретически рассчитанных дифрактограммах двух фаз  $\text{TiO}_2$  самое интенсивное отражение наблюдается в указанной области углов рассеяния.

Фазы  $\text{TiO}_2(\text{B})$  и  $\text{TiO}_{2(001)}$  относятся к группе оксидов титана со слоистой структурой, которые, как известно, могут быть синтезированы из слоистых титанатов в основном при высоких температурах, в частности, из фаз  $\text{H}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [12-14], а также из  $\text{TiCl}_3$  [15]. Исследуемые в данной работе гибридные материалы – носители идентифицированных фаз  $\text{TiO}_2$ , получены при комнатной температуре ( $24^\circ$ ) в результате обработки в системе  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{14}$ , что существенно экономит затраты на электроэнергию. Из всех известных фаз  $\text{TiO}_2$  метастабильная фаза  $\text{TiO}_2(\text{B})$  имеет самую низкую плотность. В настоящее время она частично исследована и описана. Согласно компьютерной электронной структуре, представленной в работах [16, 17],  $\text{TiO}_2(\text{B})$  является полупроводником с непрямой запрещенной зоной и слабой ковалентной связью  $\text{Ti}-\text{O}$ . Фаза  $\text{TiO}_{2(001)}$  нуждается в изучении свойств.

### Заключение

На основе экспериментальных рентгенограмм объектов исследования и компьютерной обработки данных с применением метода Рит-

вельда выявлено, что в состав гибридных материалов входят синтетические полиморфы  $\text{TiO}_2$ , фазы которых представлены элементарной ячейкой моноклинной и триклинной сингоний.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Петрозаводского государственного университета.*

*Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.-м.н. Л.А. Алешиной за проведенные исследования образцов методом полнопрофильного анализа.*

### Литература

1. Pori P., Vilčnik A., Petrič M., Sever Škapin A., Mihelčič M., Šurca Vuk A., Novak U., Orel B. Structural studies of  $\text{TiO}_2$  /wood coatings prepared by hydrothermal deposition of rutile particles from  $\text{TiCl}_4$  aqueous solutions on spruce (*Picea Abies*) wood // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 372. P. 125-138. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.03.065.
2. Gonçalves G., Marques P.A.A.P., Neto C.P., Trindade T., Peres M., Monteiro T. Growth, structural, and optical characterization of ZnO-coated cellulosic fibers // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9. No. 1. P. 386-390. DOI: 10.1021/cg800596z.
3. Keshk S.M.A.S., Hamdy M.S., Badr I.H.A. Physicochemical characterization of mercerized cellulose/ $\text{TiO}_2$  nano-composite // *Am. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 5. No. 1. P. 24-29. DOI: 10.5923/j.ajps.20150501.04.
4. Shihabudheen M. Maliyekkal, Kinattukara P. Lisha, T. Pradeep A novel cellulose-

- manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 181. P. 986-995. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.112.
5. Mulinari D.R., Voorwald H.J.C., Montagner de Camargo L., Cioffi M.O.H. Study of the mechanical properties of cellulose. Cellulose/ZrO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O nanocomposites // 19th International Congress of Mechanical Engineering, November 5-9, 2007, Brasília.
  6. 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 // 2016. С. 15. Свидетельство об аттестации № 88-17645-008-Ra.RU.310657-2016.
  7. Daniella Regina Mulinari, Herman J.C. Voorwald, Maria Odila H. Cioffi, George J. Rocha, Maria Lucia C. Pinto Da Silva. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites // *BioResources*. 2010. Vol. 5. No. 2. P. 661-671.
  8. Giulia Araujo Martins, Paulo Henrique Fernandes Pereira, Daniella Regina Mulinari. Chemical modification of palm fibres surface with zirconium oxychloride // *BioResources*. 2013. Vol. 8. No. 4. P. 6373-6382.
  9. Paula A.A.P. Marques, Tito Trindade, Carlos Pascoal Neto. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method // *Compos. Sci. Technol.* 2006. Vol. 66. P. 1038-1044. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.07.029.
  10. Allmann R., Hinek R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2007. Vol. 63(Pt 5). P. 412-7.
  11. Программа «Метод Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». СПб: 2004. С. 24.
  12. Erdman N., Warschkow O., Asta M., Poeppelmeier K.R., Ellis D.E., Marks L.D. Surface structures of SrTiO<sub>3</sub>(001): A (TiO<sub>2</sub>)-rich reconstruction with a c (4 × 2) unit cell // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 10050-10056.
  13. Feist T.P., Davies P.K. The soft chemical synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) from layered titanates // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 101. P. 275-295.
  14. Gateshki M., Chen Qing, Peng Lianmao, Chupas P., Petkov V. Structure of nanosized materials by high-energy X-ray diffraction: study of titanate nanotubes // *Z. Kristallogr.* 2007. Vol. 222. No. 11. P. 612-616.
  15. Wu L., Bresser D., Buchholz D., Passerinia S. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>(B) as anode material for sodium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. No. 2. P. A3052-A3058.
  16. Dong Sheng X.U., Jian Ming L.I., Yu Xiang Y.U., Jing Jian L.I. From titanates to TiO<sub>2</sub> nanostructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and applications // *Sci. China, Ser. B*. 2012. Vol. 55. No. 11. P. 2334-2345. DOI: 10.1007/s11426-012-4674-y.
  17. Mouna Ben Yahia, Frédéric Lemoigno, Thomas Beuvier, Jean-Sébastien Filhol, Mireille Richard-Plouet et al. Updated references for the structural, electronic, and vibrational properties of TiO<sub>2</sub>(B) bulk using first-principles density functional theory calculations // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130. P. 204501-1 – 204501-11. DOI: 10.1063/1.3130674.

## НОМИНАЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН SiC И ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИХ МЕТОДОМ СИЛИЦИРОВАНИЯ УГЛЕВОЛОКОННЫХ ПРЕКУРСОРОВ В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO

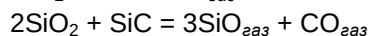
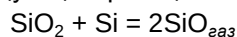
Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э.

Лаборатория керамического материаловедения

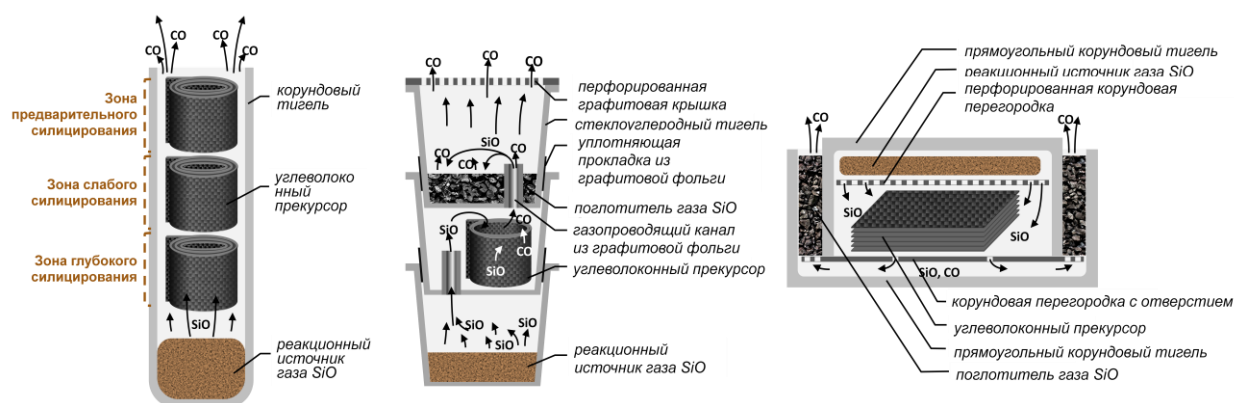
Волокна SiC характеризуются высокой температурой плавления, прекрасной химической стойкостью, хорошей прочностью и высокими механическими модулями [1–4]. Эти волокна хорошо совместимы с матрицами различной химической природы – керамическими, металлическими и полимерными. Благодаря этому композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами SiC, способны длительно работать в условиях высоких температур и агрессивных сред, сохраняя на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики. Однако несмотря на мощный инновационный потенциал и техническую привлекательность волокон SiC, мировое производство этих материалов весьма ограничено, а в России оно практически отсутствует. Такая ситуация обусловлена технологической сложностью и чрезмерно высокой стоимостью получения волокон SiC [5, 6]. Один из подходов к синтезу волокон SiC и текстильных материалов из них основан

на реакции силицирования углеволоконных материалов газом SiO [7, 11].

Синтез волокон SiC проводили в высокотемпературных лабораторных реакторах периодического действия при температурах 1300–1650 °С в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов. На рис. 1 показаны внешний вид и конструкционные схемы реакторов. В качестве углеволоконных прекурсоров в работе были использованы коммерчески доступные ткани из мультифиламентного углеродного волокна с диаметром мононитей 5–10 мкм. В качестве реакционного источника SiO применялись механические смеси SiO<sub>2</sub>, SiC, Si и активированного угля, генерирующие газ SiO по следующим реакциям:



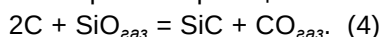
а



6

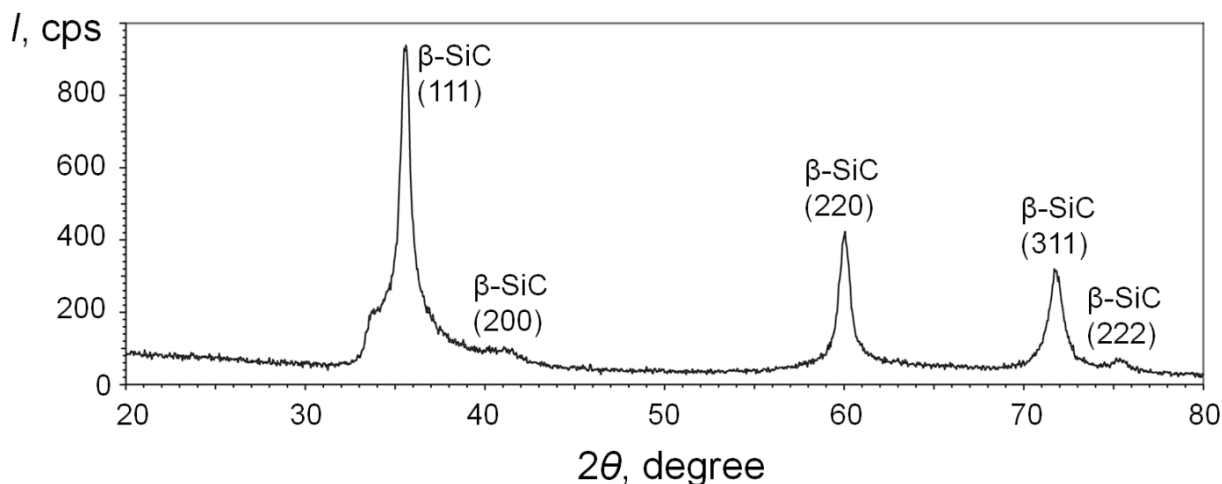
**Рисунок 1.** Лабораторные реакторы для силицирования углеродных прекурсоров в газовой атмосфере SiO: внешний вид (а) и конструкционные схемы (b).

Установлено, что в результате силицирующей обработки выше 1350 °С продолжительностью не менее нескольких часов достигается полная конверсия углеродного прекурсора в текстильный карбидокремневый материал по реакции:



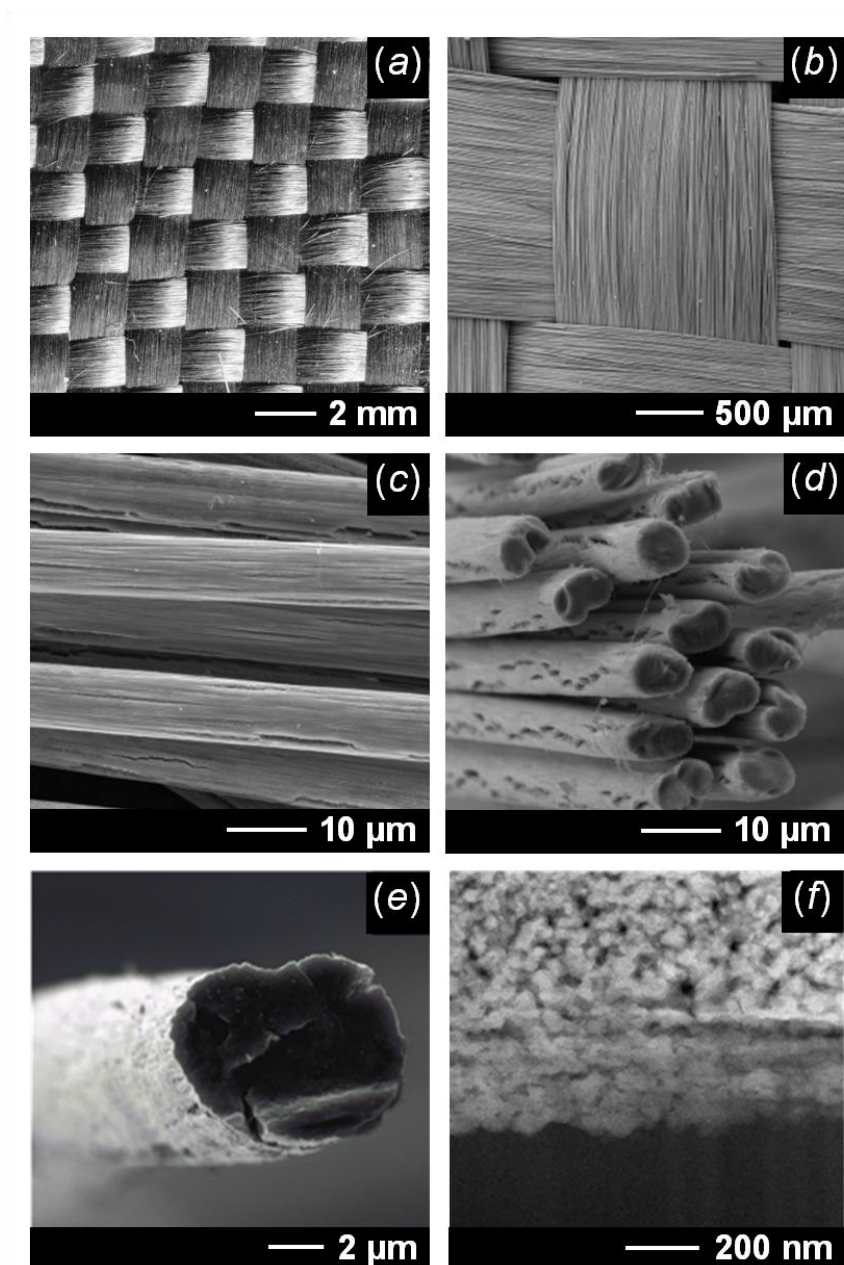
На рис. 2 представлена рентгенограмма волокон SiC, синтезированных путём силицирования углеродных материалов газом SiO. В соответствии с полученными данными в результате синтеза формируется кубический политип карбида кремния ( $\beta$ -SiC). Содержание гексагонального и ромбоэдрического политипов карбида кремния ( $\alpha$ -SiC) в продуктах синтеза не превышает 20 об. %.

Показано, что тип реакционного источника газа SiO существенно влияет на условия синтеза, что отражается на микроструктурных характеристиках волокон SiC. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве источника газа SiO эквимольной порошковой смеси Si и SiO<sub>2</sub>. СЭМ-изображения полученных волокон SiC представлены на рис. 3. Установлено, что волокна обладают гладкой поверхностью с небольшими протяжёнными трещинами и разломами и не имеют серьёзных внутренних повреждений. Средний размер формирующихся кристаллитов, согласно рентгенодифракционной картине и данным высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии, составляет 15–20 нм.



**Рисунок 2.** Рентгенограмма волокон SiC, синтезированных путём силицирования углеродных материалов газом SiO.



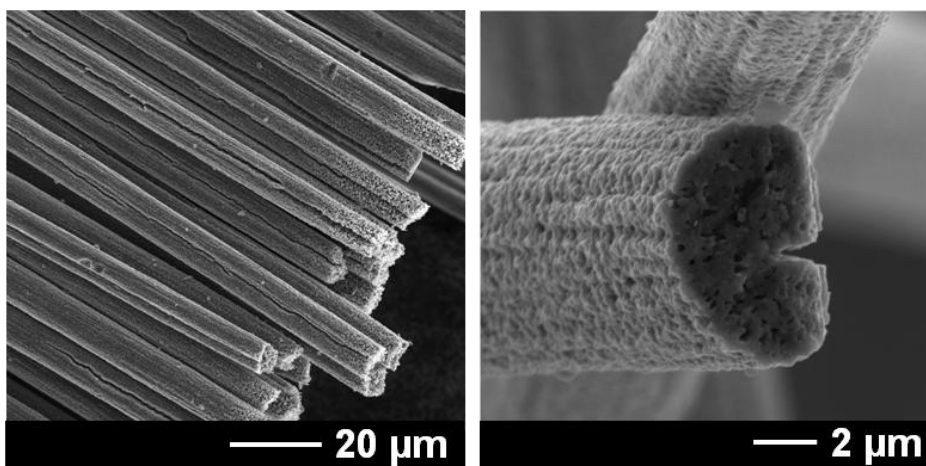


**Рисунок 3.** Микрофотография (a), СЭМ (b–e), ВР-СЭМ (f) изображения волокон SiC, синтезированных путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO при использовании в качестве источника газа SiO эквимольной порошковой смеси Si и SiO<sub>2</sub>.

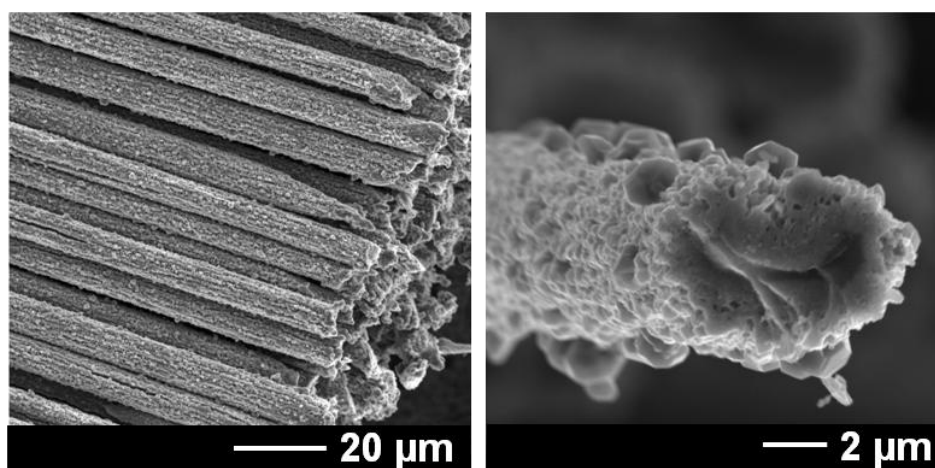
На рис. 4, 5 представлены СЭМ-изображения волокон карбида кремния, полученных при использовании в качестве источника газа SiO реакционных смесей SiC/2SiO<sub>2</sub> и C/SiO<sub>2</sub> соответственно. Установлено, что в обоих случаях синтезированные волокна обладают достаточно грубой поверхностью, что может быть объяснено следующим образом. Начальная стадия процесса силицирования сопровождается зародышеобразованием кристаллов SiC на поверхности углеволоконного прекурсора. Плотность центров зародышеобразования зависит от давления газа SiO в ре-

акционной камере. Когда парциальное давление газа SiO низкое, число центров зародышеобразования мало, и поэтому рост кристаллов до сравнительно больших размеров происходит без пространственных ограничений. Кроме того, для протекания реакций (2) и (3) требуется гораздо более высокая температура по сравнению с реакцией (1). Это обстоятельство играет заметную роль, поскольку повышение температуры способствует увеличению скорости роста кристаллов.





**Рисунок 4.** СЭМ-изображения волокон SiC, синтезированных путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO при использовании в качестве источника газа SiO реакционной смеси SiC/2SiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 5.** СЭМ-изображения волокон SiC, синтезированных путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO при использовании в качестве источника газа SiO реакционной смеси C/SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, выявленные закономерности ограничивают возможности использования реакционных смесей SiC/2SiO<sub>2</sub> и C/SiO<sub>2</sub> в качестве источника газа SiO для синтеза волокон SiC путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO, поскольку прочностные характеристики крупнозернистых волокон SiC заметно уступают характеристикам мелкозернистых, полученных при использовании реакционной смеси Si/SiO<sub>2</sub>.

#### Выводы

В результате проведённых исследований были определены условия синтеза, обеспечивающие полную конверсию углеродных волокон в волокна SiC. Установлено влияние пара-

метров силицирования (время, температура, состав газовой фазы) на микроструктуру синтезируемых волокон. Продемонстрирована техническая, технологическая и экономическая перспективность использования разрабатываемой нами технологии силицирования углеволоконных прекурсоров в газовой атмосфере SiO для получения протяжённых карбидокремниевых волокон и текстильных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-08-01460) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Литература

1. Bunsell A. R., Piant A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 823.
2. Schawaller D., Clau B., Buchmeiser M. R. Ceramic filament fibers – a review // Macromol. Mater. Eng. 2012. Vol. 297. P. 502.
3. Flores O., Bordia R. K., Nestler D., Krenkel W., Motz G. Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status // Adv. Eng. Mater. 2014. Vol. 16. P. 621.
4. Liu Y., Fu Q., Li L., Shen Q., Li H., Li K. Microstructure and mechanical properties of SiC fibres after exposure at elevated temperature // Adv. Appl. Ceram. 2016. Vol. 115. P. 449.
5. Galasso F., Basche M., Kuehl D. Preparation, structure and properties of continuous silicon carbide filaments // Appl. Phys. Lett. 1966. Vol. 9. P. 37.
6. Yajima S., Okamura K., Hayashi J., Omori M. Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength // J. Am. Ceram. Soc. 1976. Vol. 59. P. 324.
7. Okada K., Kato H., Nakajima K. Preparation of silicon carbide fiber from activated carbon fiber and gaseous silicon monoxide // J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1691.
8. Ryu Z., Zheng J., Wang M., Zhang B. Preparation and characterization of silicon carbide fibers from activated carbon fibers // Carbon 2002. Vol. 40. P. 715.
9. Lee J. C., Park M. J. Effect of hold time on reaction of silicon monoxide with activated carbon fiber composites // Carbon 1999. Vol. 37. P. 1075.
10. McHugh K. M., Garnier J. E., Griffith G. W. Synthesis and analysis of alpha silicon carbide components for encapsulation of fuel rods and pellets / ASME 2011 Small Modular Reactors Symp. 2011. 165.
11. Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Kargin Y. F., Lysenkov A. S. Preparation of a SiC fiber textile material // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. P. 787.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НИОБАТЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА И ИХ СВОЙСТВА

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

Лаборатория керамического материаловедения

### Введение

Исследования материалов со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{MnNb}_{1.5}\text{O}_7$  ( $M - \text{Zn}, \text{Mg}$ ) ведутся в связи с их относительно высокими величинами диэлектрической проницаемости, низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь [1-4]. Диэлектрические характеристики материалов зависят от типа допанта и его распределения в кристаллической решетке пирохлора. Гетеровалентное замещение приводит к образованию вакансий как в катионной, так и анионной подрешетках, наличие которых влияет на их проводимость. В данной работе получены смешанные медь-магний, никель-магний, содержащие ниобаты висмута составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni}, \text{Cu}$ ), исследована их структура и электрические свойства.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе получены Cu-Mg, Ni-Mg, содержащие ниобаты висмута составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni}, \text{Cu}$ ) ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ ), методом сжигания нитрат-органических прекурсоров из соответствующих кристаллогидратов нитратов металлов и оксида ниобия. Лимонная кислота была использована как топливо. Условия термообработки образцов  $T$  °C ( $t$ , ч): 650 (6), 850 (6), 1000 (20), дополнительное прокаливание при 1050 °C (10 ч) для  $x(\text{Cu}) = 0.4$ , при 1100 °C (20 ч) для  $x = 0; 0.2$ . После каждой термообработки проводилось промежуточное перетирание образцов. Фазовый состав и

структура синтезированных соединений исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 на  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  - излучении с  $\lambda = 1.54056$  нм, в угловом интервале от 10 до 80° (шаг – 0.05°, время экспозиции – 3 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. Предварительно керамику Ni-Mg содержащих образцов напыляли углеродом. Стабильность полученных соединений определена методом ДСК в воздушной среде на приборе Netzsch sta 409 PS/PG в режиме нагрева 25-1300 °C (5 °C/мин). Методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) исследованы электрические свойства образцов в разных газовых средах (аргоне, воздухе, кислороде) в температурном (160-750 °C) и частотном интервалах (25-10<sup>7</sup> Гц) при 0.5 В. Серебряные электроды были нанесены методом вжигания.

### Результаты и обсуждение

По данным РФА и СЭМ  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni}, \text{Cu}$ ) установлено, что однофазные образцы образуются при  $x(\text{Cu}) = 0.2; 0.4$  и  $x(\text{Ni}) = 0.4$ . Остальные составы содержат примесные фазы (рис. 1).

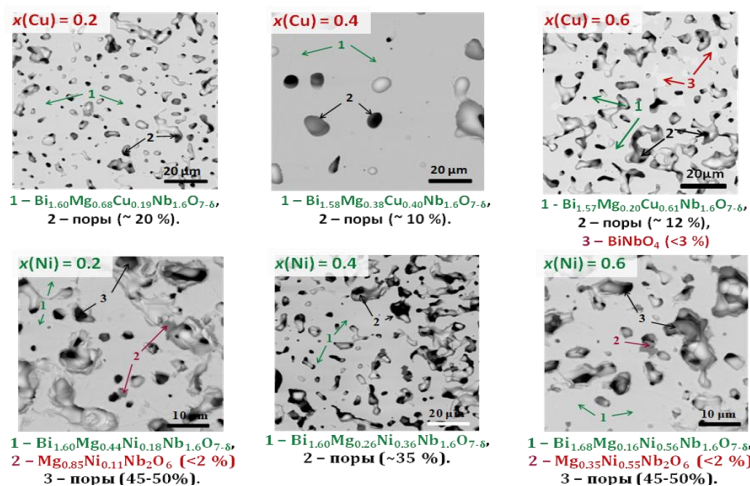


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni}, \text{Cu}$ ).

Методом ДСК установлено, что никельсодержащие соединения термически более стабильны (до 1260 °С для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ ), чем медьсодержащие (до 1096 °С для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ ) [5]. Выше указанных температур появляется термодинамически стабильная примесная фаза  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ .

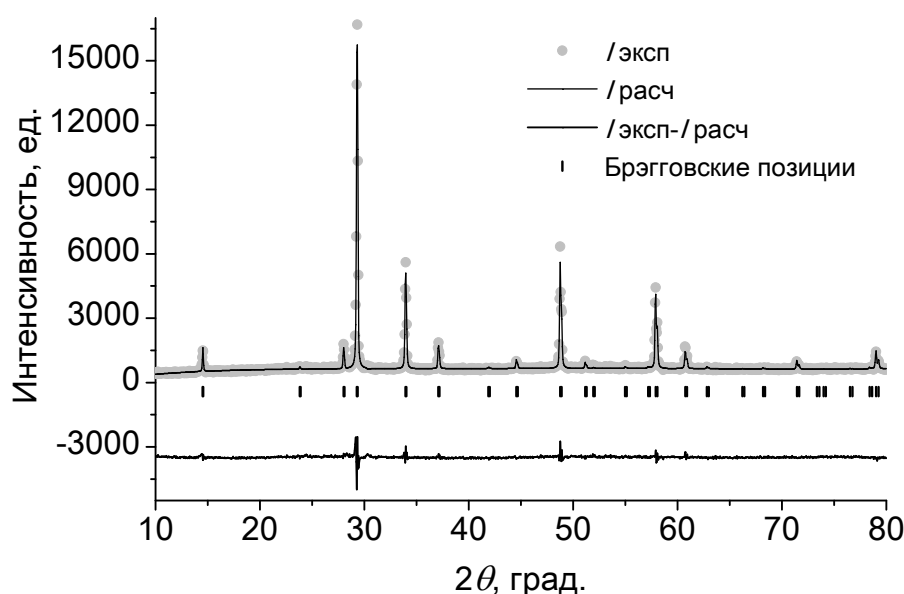
Изучено распределение атомов меди, никеля и магния по кристаллографическим позициям структуры пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $x(\text{Cu}) = 0.2; 0.4$ ;  $x(\text{Ni}) = 0.4$ ) путем сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений, а также уточнением структурных параметров по методу Ритвельда [6]. Для образцов были рассмотрены несколько вариантов распределения допантов по катионным позициям структуры пирохлора. Наилучшие и сопоставимые величины факторов согласия экспериментальной и расчетной рентгенограмм были получены для варианта с  $x(\text{Cu}) = 0.2$  –  $[\text{Bi}_{1.46}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{0.36}][\text{Mg}_{0.54}\text{Nb}_{1.46}]\text{O}_{6.55}$ ,  $x(\text{Cu}) = 0.4$  –  $[\text{Bi}_{1.48}\text{Cu}_{0.22}\text{O}_{0.30}][\text{Cu}_{0.15}\text{Mg}_{0.37}\text{Nb}_{1.48}]\text{O}_{6.66}$ ,  $x(\text{Ni}) = 0.4$  –  $[\text{Bi}_{1.46}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_{0.36}][\text{Ni}_{0.18}\text{Mg}_{0.36}\text{Nb}_{1.46}]\text{O}_{6.55}$ . В каждом из вариантов атомы магния распределяются – в позициях ниобия, а атомы меди и никеля в позициях висмута, с последующим заполнением позиций ниобия при их высокой концентрации, при этом сохраняется 10-15% вакансий в позициях Bi (рис. 2).

Преимущественное распределение атомов Cu и Ni в позициях висмута, и атомов Mg в по-

зициях ниобия может быть связано с электроотрицательностью (ЭО) допантов [7]. Ионные радиусы меди  $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.73$  нм, никеля  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.70$  нм и магния  $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.72$  нм близки [8], а ЭО различаются. ЭО(Cu) = 1.76 и ЭО(Ni) = 1.75 близка к ЭО(Bi) = 1.67, ЭО(Mg) = 1.23 равна ЭО(Nb) = 1.23, следовательно, положение допантов регулируется их ЭО.

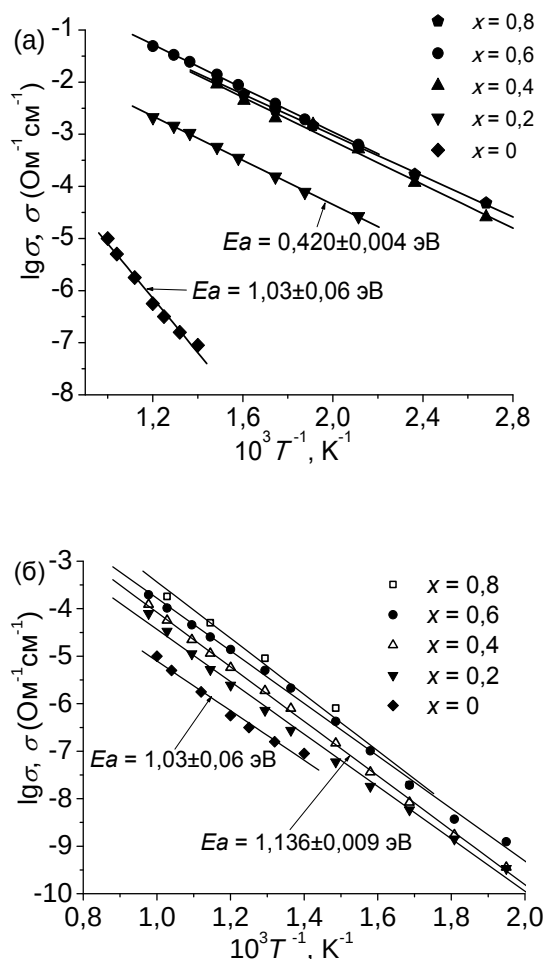
Проводимость образцов возрастает с увеличением содержания меди и никеля в составе во всем исследуемом температурном диапазоне 160-750 °С с энергиями активации 0.35-0.40 эВ для медь- и 1.03-1.14 эВ для никельсодержащих составов (рис. 3).

Проводимость при небольшом количестве меди ( $x = 0.2$ ) увеличилась на три порядка в высокотемпературной области (рис. 3а). Помнялся 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 вначале 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.



**Рисунок 2.** Экспериментальный и расчетный рентгенограммы для  $[\text{Bi}_{1.45}\text{Cu}_{0.18}\text{Nb}_{1.45}]\text{O}_{6.52}$  и их разностный профиль.

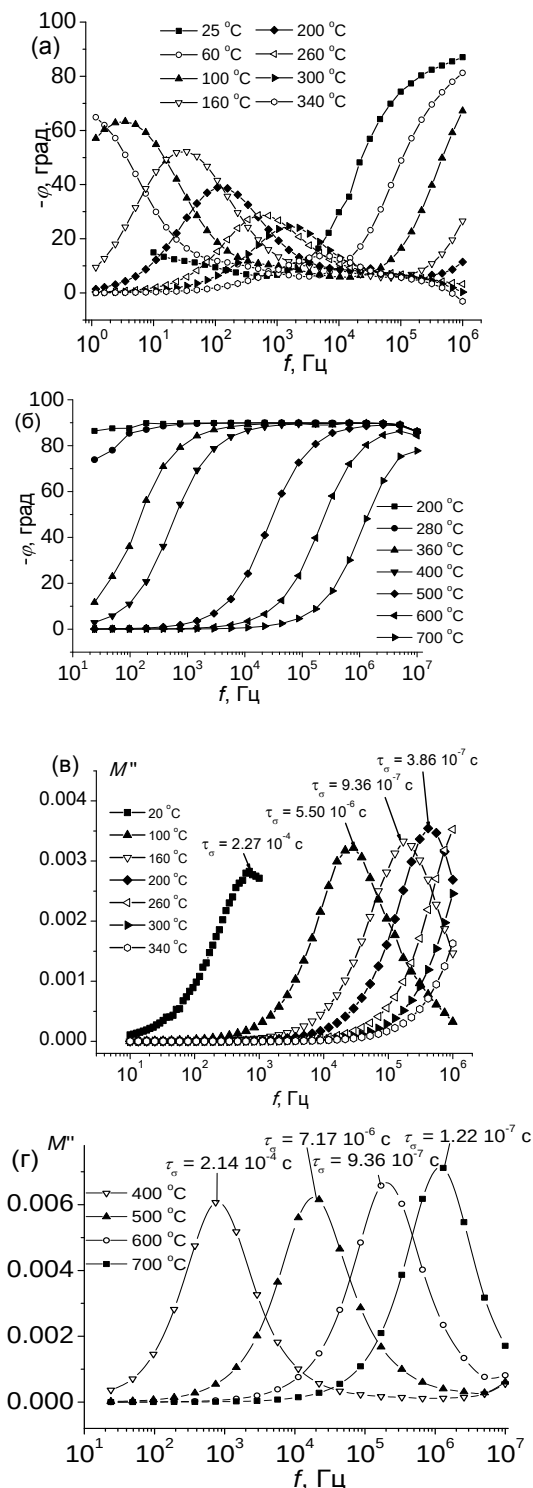
В случае никельсодержащих составов происходит постепенное увеличение проводимости за счет изменения кислородных вакансий, влияющих на кислородную проводимость, которая как видно по величине энергии активации является преимущественной (рис. 3б).



**Рисунок 3.** Зависимость проводимости  $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$  ( $M$  – Cu (а), Ni (б)) от обратной температуры.

Для составов  $Bi_{1.6}Cu_xMg_{0.8-x}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$  ( $x = 0.2$ ;  $0.4$ ;  $0.6$ ) были зафиксированы релаксационные процессы в низкочастотной ( $f < 10^3$  Гц) и высокочастотной ( $f > 10^3$  Гц) области, хорошо наблюдаемые на 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. 4в).

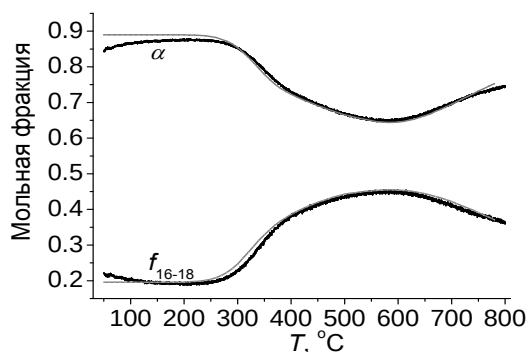


**Рисунок 4.** Частотные зависимости фазового угла (а,б) и электрического момента (в,г) для  $Bi_{1.6}Cu_{0.2}Mg_{0.6}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$  (а, в) и  $Bi_{1.6}Ni_{0.4}Mg_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$  (б, г).



При различных температурах определены времена релаксации и рассчитаны энергии активации, которые оказались близки к величинам энергии активации проводимости и составляют  $\sim 0.4$  эВ, что указывает на доминирование процессов распределения объемного заряда в образцах. Из литературных данных известно, что энергия активации релаксационных процессов для  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  [9-10] и  $\text{Bi}_{3.55}\text{Mg}_{1.78}\text{Ta}_{2.67}\text{O}_{13.78}$  [11] составляет 0.94 эВ и 1.37 эВ соответственно. Величины энергии активации больше 1 эВ указывает на прыжковый механизм движения атомов кислорода.

Проводимость  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  не зависит от парциального давления кислорода. Величина термо-ЭДС для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  в температурном интервале 130-330 °C ( $\Delta T = 15-30$  °C) равна  $+0.0043 \pm 0.0010$  мВ/К, что может свидетельствовать о дырочной проводимости по вакансиям по подвижному атому кислорода  $\text{O}'$ . По данным температурно-программируемого изотопного гетерообмена, кислородная миграция для соединения с  $x(\text{Cu}) = 0.4$  активируется при 250 °C (для допированных титанатов висмута со структурой пирохлора при 250-400 °C) [12-13] (рис. 5).



**Рисунок 5.** Температурнопрограммируемый изотопный обмен кислорода с  $^{18}\text{CO}_2$  в проточном реакторе для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.40}\text{Cu}_{0.40}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  [12].

### Выводы

Твердофазным методом синтезированы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $x = 0.40$ ) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $x = 0.20; 0.40$ ) соединения со структурой типа пирохлора. Структура пирохлора устойчива вплоть до температур их плавления (1260 °C для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  и 1096 °C для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ ). Сопоставлением пикнометрических и рентгенографических плотностей  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni},$

$\text{Cu}$ ), анализа их рентгенограмм по методу Ритвельда установлено предпочтительное распределение атомов Mg в позициях Nb, а атомов Cu и Ni вначале в позициях Bi, по мере увеличения их содержания – в позициях Nb с сохранением вакансий в позициях висмута (10-20%). Допированные ниобаты висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$  ( $M - \text{Ni}, \text{Cu}$ ) являются смешанными электронно-ионными проводниками. Электронная проводимость  $p$ -типа характерна для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7.5}$ , при  $T > 250$  °C активируется кислородный транспорт.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ 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 // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89(8). P. 4512–4516. DOI: 10.1063/1.1357468.
2. Ren W., Trolier-Mckinstry S., Randall C.A., Shrout T.R. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89(1). P. 767–774. DOI: 10.1063/1.1328408.
3. 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. Vol. 520. P. 6295–6298. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.06.035.
4. 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 // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. P. 4237–4246. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.08.087.
5. Koroleva M.S., Piir I.V., Istomina E.I. Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates // Chimica Techno Acta. 2017. Vol. 4(4). P. 231–241. DOI: 10.15826/chimtech/2017.4.4.04.
6. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1993. Vol. 192. P. 55–69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
7. Allred A.L., Rochow E.G. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 5(4). P. 264–268. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
8. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Dis-

- tances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. Vol. 32(5). P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
9. 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 Commun.* 2010. Vol. 150. P. 2257–2261. DOI: 10.1016/j.ssc.2010.09.030.
  10. 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. Vol. 27. P. 947–959.
  11. 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 // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38(7). P. 5401-5409. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.03.050.
  12. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V., Chezhina N.V., Korolev D.A., Skriabin P.I., Krasnov A.V., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Nekipelov S.V., Sivkov V.N. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates // *Solid State Ionics.* 2018. Vol. 315. P. 33-39. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.12.008.
  13. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S., Sekushin N.A., Ryabkov Y.I., Piskaykina M.M., Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Pelipenko V.V., Ereemeev N.F. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (M – Mg, Sc, Cu) // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 302. P. 118-125. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.12.019.

**ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА  
ЛУЧШИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ РАБОТ  
ИНСТИТУТА ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УрО РАН ПО ИТОГАМ 2018 ГОДА**

**НОМИНАЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**АЛКИЛИРОВАНИЕ *п*-КРЕЗОЛА ПРЕНОЛОМ И СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-2-ПРЕНИЛФЕНОЛА**

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

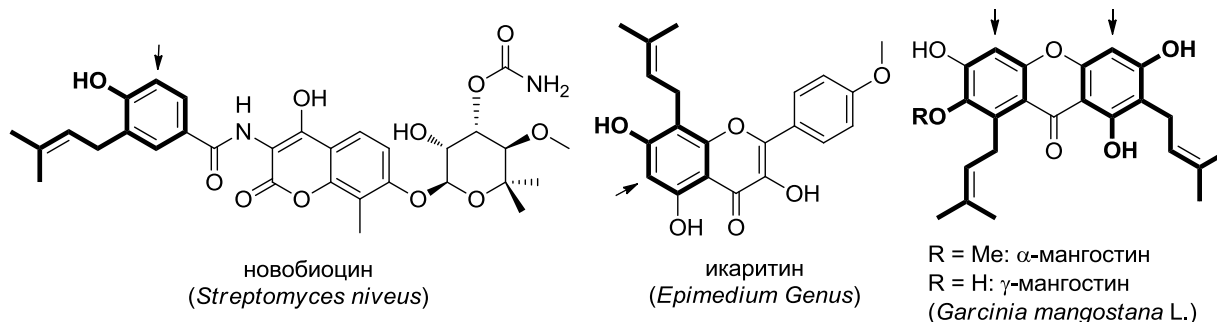
Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Пренилфенольный фрагмент является основой скелета или входит в состав структурно-го каркаса большого числа природных метаболитов [1], обладающих широким спектром биологических свойств [1–6]. Присутствие *С*-пренильных групп в молекуле фенола повышает липофильность соединений и придает им сродство к биологическим мембранам [7]. Наличие активированных реакционных центров ароматической системы в молекулах производных пренилфенола открывает возможность их дальнейшей функционализации с использованием реакции электрофильного замещения, например, для аминотетилирования [8]. Введение аминотетильной группы, например, с использованием реакции Манниха, часто применяется в медицинской химии и дизайне лекарственных веществ [9]. Известны различные примеры влияния аминотетильных заместителей на биологические свойства пренилфенольных соединений (рис. 1). Так, основания Манниха, полученные из антибиотика новобиоцина отличались пониженной антибактериальной активностью [10], в то время как аминотетильные производные флавоноида икаритина, выделенного из растений рода горянки (*Epimedium sp.*) в ряде случаев характеризовались большей цитотоксичностью по отношению к раковым клеткам человека [11]. Для основа-

ний Манниха, полученных на основе пренилированных ксантонов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -мангостинов, выделенных из *Garcinia mangostana* L., в большинстве случаев показано усиление антиоксидантных и мембранопротекторных свойств и существенное снижение гемолитической активности [12, 13].

В настоящей работе рассмотрен поиск синтетических подходов к близким аналогам природных пренилфенолов, а именно, пренилированным крезолом, которые можно использовать в качестве модельных соединений для дальнейшего синтеза и исследования их свойств. По этой причине целью работы являлось изучение реакции алкилирования *п*-крезола пренолом, а также синтез и оценка антиоксидантных свойств новых производных, содержащих пренилфенольный фрагмент.

Для реакции алкилирования *п*-крезола (1) пренолом (2) была протестирована серия различных катализаторов, среди которых в рамках настоящей работы рассмотрены следующие: синтезированный *in situ* крезолат алюминия ((4-MePhO)<sub>3</sub>Al), коммерчески доступные изопропилат алюминия ((*i*-PrO)<sub>3</sub>Al), глина монтмориллонит KSF и содержащая сульфокислотные группы ионообменная смола Amberlyst 36 Dry (табл. 1, 2).



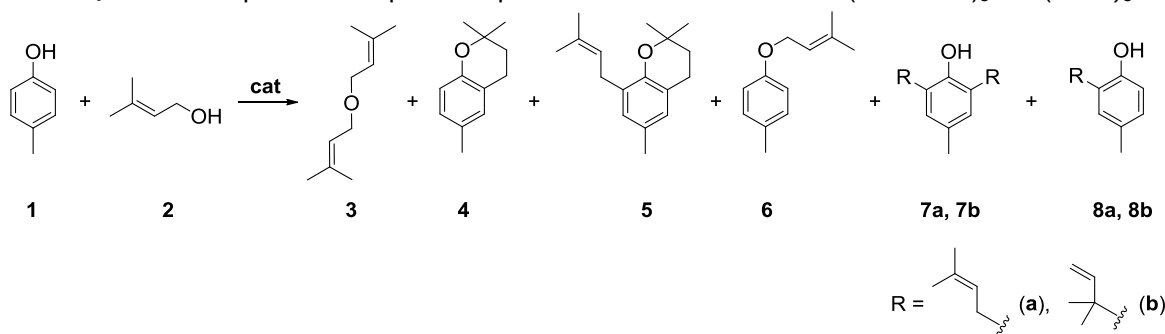
**Рисунок 1.** Примеры природных соединений с пренилфенольными фрагментами, использованных в реакции Манниха. Стрелками показаны положения для аминотетилирования.

Использование в реакции алкилирования каталитических количеств  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  при  $160^\circ\text{C}$  в течение 1 ч проходит с неполной конверсией, преобладающим продуктом является 4-метил-2-пренилфенол (**8a**), при этом выделены эфир **6** и диалкилированный фенол **7a**. Увеличение времени проведения реакции (2–5 ч) позволяет повысить конверсию исходных реагентов до 98%. Реакция в течение 2 ч приводит к преимущественному образованию C-алкилированных фенолов **7** и **8** с суммарным выходом 82%, количество эфира **6** в этом случае составило 15%. Увеличение времени реакции до 5 ч позволило селективно и с высоким выходом получить хроман **4**. Алкилирование *p*-крезола (**1**) двукратным избытком пренола (**2**) в присутствии каталитических количеств  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  проходит неселективно с образованием продуктов O- и C-алкилирования. Следует отметить, что алкилирование в присутствии каталитических количеств  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  проходит при температуре не ниже  $160^\circ\text{C}$ . В условиях реагентного алкилирования  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  двукратным избытком пренола (**2**) при  $120^\circ\text{C}$  в качестве основного продукта выделен 2-пренил-4-метилфенол (**8a**), кроме того, получены эфир **6**, диалкилфенолы **7a**, **7b** с суммарным выходом 21% и продукты полимеризации

и окисления (до 18%) (табл. 1).

Алкилирование *p*-крезола (**1**) двукратным избытком пренола (**2**) при  $140^\circ\text{C}$  в присутствии каталитических количеств  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  приводит к образованию в качестве основного продукта 4-метил-2-пренилфенола (**8a**), при этом также получены эфир **6** и диалкилированный фенол **7a**. Нагрев реакционной смеси до  $160^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению количества фенола **8a** и увеличению выхода диалкилированных фенолов **7a**, **7b** в два раза, при этом количество эфира **6** составило 21%. Следует отметить, что каталитическое алкилирование *p*-крезола (**1**) пренолом (**2**) при мольном соотношении реагентов = 1:2 в присутствии  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  проходит при температуре не ниже  $140^\circ\text{C}$ . В условиях реагентного алкилирования в присутствии этого же катализатора при  $120^\circ\text{C}$  в качестве основного продукта получен 2,6-дипренил-4-метилфенол (**7a**) с выходом 42%, а также выделены 2-пренил-4-метилфенол (**8a**) и эфир **6**. Повышение температуры реакции до  $160^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению количества фенола **8a** и образованию хроманов **4** и **5** с их суммарным выходом 32%, при этом выход 2,6-дипренил-4-метилфенола (**7a**) остался тем же, что и в предыдущем случае (табл. 1).

**Таблица 1.** Алкилирование *p*-крезола пренолом с использованием  $(4\text{-MePhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ .



| Соотношение<br>(1) : (2) : cat  | Температура,<br>время<br>реакции | Конверсия<br>(%) | Продукты и их содержание (%) |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                 |                                  |                  | 3                            | 4  | 5  | 6  | 7  |    | 8  |    | *  | ** |
|                                 |                                  |                  |                              |    |    |    | a  | b  | a  | b  |    |    |
| cat = (4-MePhO) <sub>3</sub> Al |                                  |                  |                              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1 : 1 : 0.1                     | 160°C, 1 ч                       | 60               | 6                            | —  | —  | 29 | 12 | —  | 38 | 6  | 9  | —  |
|                                 | 160°C, 2 ч                       | 98               | 3                            | —  | —  | 15 | 14 | 38 | —  | 30 | —  | —  |
|                                 | 160°C, 5 ч                       | 98               | —                            | 91 | —  | —  | 2  | 2  | —  | —  | 3  | 2  |
| 1 : 2 : 0.1                     | 160°C, 2 ч                       | 97               | 10                           | —  | —  | 20 | 23 | 28 | —  | 19 | —  | —  |
| 1 : 2 : 1                       | 120°C, 4 ч                       | 98               | —                            | —  | —  | 16 | 14 | 7  | 45 | —  | 18 | —  |
| cat = (i-PrO) <sub>3</sub> Al   |                                  |                  |                              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1 : 2 : 0.1                     | 140°C, 6 ч                       | 99               | 5                            | —  | —  | 25 | 11 | —  | 36 | 9  | 14 | —  |
|                                 | 160°C, 4 ч                       | 99               | 5                            | —  | —  | 21 | 23 | 3  | 21 | —  | 27 | —  |
| 1 : 2 : 1                       | 120°C, 3.5 ч                     | 95               | 3                            | —  | 4  | 10 | 42 | —  | 36 | —  | 5  | —  |
|                                 | 160°C.1ч                         | 98               | —                            | 15 | 17 | —  | 42 | —  | 13 | —  | 13 | —  |

Пренилирование *п*-крезола **1** в присутствии монтмориллонита KSF проходит с хорошей конверсией (84–97%). Нагревание в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40°C) приводит к образованию в качестве основного продукта 4-метил-2-пренилфенола (**8a**) с выходом 62%. Кроме того, были получены небольшие количества эфира **6** и диалкилированного фенола **7a**. Повышение температуры реакционной смеси до 70 и 100°C способствует преимущественному образованию хромана **4** (до 67%), т.е. процессу циклизации пренильного заместителя. Проведение реакции в гептане в присутствии сульфокатионита Amberlyst 36 Dry (10 и 100% от массы исходного *п*-крезола) приводит к преимущественному образованию хромана **4** с выходом 74–90%; моно- и дипренилфенолы в последнем случае выделены в качестве минорных продуктов (табл. 2).

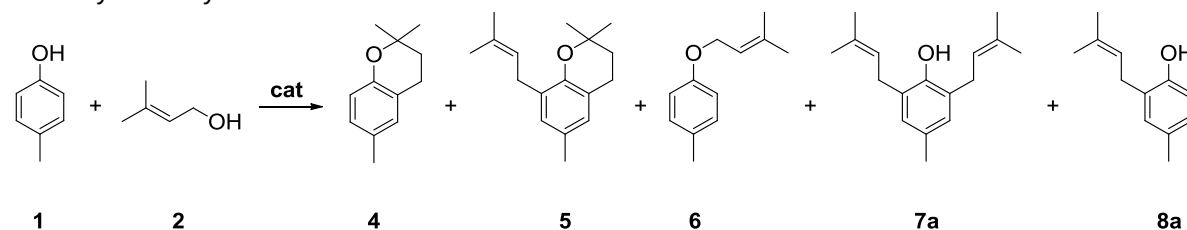
Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и элементного анализа соединений **3–8** соответствовали ожидаемым структурам; спектральные характеристики соединения **8a** согласуются с описанными ранее [14].

Для синтеза новых аминотетильных производных выбран имеющий вакантное о-положение 4-метил-2-пренилфенол (**8a**). На основе этого крезол синтезированы основания Манниха, содержащие третичную аминогруппу **9–14** с использованием различных условий (схема, пути *a–c*): для синтеза амина **9** применяли водные растворы формальдегида и диметиламина, амины **10–13** получены с ис-

пользованием  $\text{HCHO}$  и соответствующих вторичных аминов (ди-*n*-бутиламин, морфолин, пиперидин и азепан), а 1,4-дизамещенный пиперазин **14** синтезирован с применением аминотетильного реагента в присутствии  $\text{CaCl}_2$  без использования растворителя [14]. Исходя из крезол **8a**, по реакции Casiraghi [15] получен альдегид **15**, на основе которого синтезированы имины **16–18** (схема, пути *d*, *e*). Основания Манниха с циклопропиламинной **19**, *n*-бутиламинной **20** и *n*-октиламинной **21** группами (схема, путь *f*) получены в результате реакции восстановления соответствующих оснований Шиффа **16–18**.

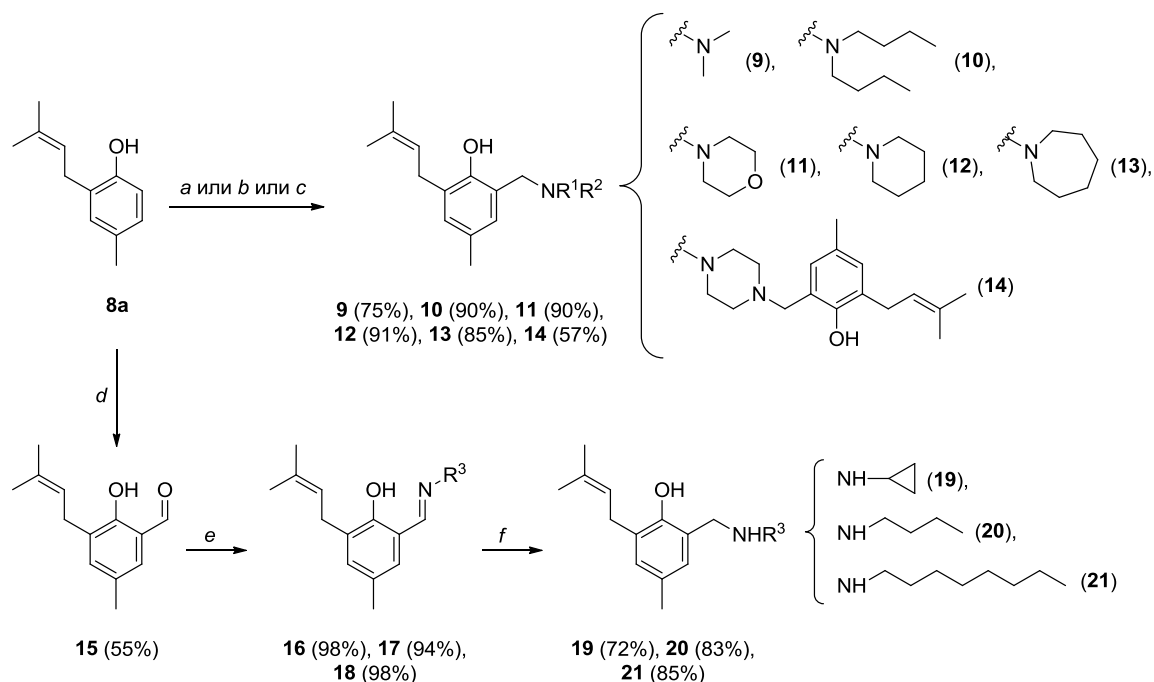
Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и элементного анализа продуктов **9–21** также соответствовали ожидаемым структурам. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  полученных соединений помимо сигналов пренилкрезольного скелета наблюдались сигналы дополнительных заместителей, находящихся в о-положении относительно фенольной гидроксильной группы. Основания Шиффа **16–18** имели *E*-конфигурацию заместителей относительно связи  $\text{C}=\text{N}$ : в эксперименте NOESY для этих соединений зафиксированы взаимодействия между протонами группы  $\text{N}=\text{CH}$  ( $\delta_{\text{H}}$  8.3–8.4 м.д.) с одним из протонов ароматического кольца ( $\delta_{\text{H}}$  6.9 м.д.) и протонами фрагментов  $\text{NCH}$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.9–3.0 м.д. для имина **16**) или  $\text{NCH}_2$  ( $\delta_{\text{H}}$  3.6 м.д. для иминов **17**, **18**), свидетельствующие об их пространственном сближении.

**Таблица 2.** Алкилирование *п*-крезола пренолом с использованием монтмориллонита KSF и Amberlyst 36 Dry.



| Соотношение<br>(1) : (2) : cat | Температура,<br>время<br>реакции | Конверсия<br>(%) | Продукты и их содержание (%) |    |   |    |    |    |    |
|--------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------|----|---|----|----|----|----|
|                                |                                  |                  | 4                            | 5  | 6 | 7a | 8a | *  | ** |
| cat = Монтмориллонит KSF       |                                  |                  |                              |    |   |    |    |    |    |
| 1 : 2 : 1                      | 40°C, 2 ч                        | 84               | —                            | —  | 6 | 16 | 62 | 7  | 9  |
|                                | 70°C, 2 ч                        | 96               | 67                           | 13 | — | 7  | 3  | 10 | —  |
|                                | 100°C, 2ч                        | 97               | 67                           | 23 | — | —  | —  | 10 | —  |
| cat = Amberlyst 36 Dry         |                                  |                  |                              |    |   |    |    |    |    |
| 1 : 2 : 0.1                    | 100°C, 3 ч                       | 95               | 90                           | 2  | — | 2  | 1  | 5  | —  |
| 1 : 2 : 1                      | 40°C, 1 ч                        | 98               | 30                           | 11 | 3 | 5  | 46 | 5  | —  |
| 1 : 2 : 1                      | 70°C, 1 ч                        | 98               | 87                           | 6  | — | —  | —  | 7  | —  |
| 1 : 2 : 1                      | 100°C, 0.5 ч                     | 90               | 74                           | 2  | — | 3  | 16 | 5  | —  |





**Схема.** Реагенты и условия: а. формальдегид (37%-ный водный раствор), диметиламин (40%-ный водный раствор), комнатная температура, 24 ч; б. НСНО, ди-*n*-бутиламин, морфолин, пиперидин или азепан, PhH, кипячение, 6–12 ч; с. НСНО, пиперазин, CaCl<sub>2</sub>, 110 °С, 35 мин; d. НСНО, SnCl<sub>4</sub>, три-*n*-бутиламин, PhMe, кипячение [15], 10 ч; е. циклопропиламин, *n*-бутиламин или *n*-октиламин, молекулярные сита 4 Å, PhH, кипячение, 3.5 ч; f. NaBH<sub>4</sub>, EtOH, кипячение, 30 мин.

Для аминометильных производных **9–14**, **19–21** выполнена оценка антирадикальной активности (тест с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом), антиоксидантной активности на субстрате, полученном из головного мозга лабораторных мышей, Fe<sup>2+</sup>-хелатирующей способности (тест с феррозином), а также гемолитической активности (цитотоксичности), антиоксидантных и мембранопротекторных свойств с использованием эритроцитов крови лабораторных мышей; в качестве соединений сравнения использовали 4-метил-2-пренилфенол (**8a**) и известный антиоксидант 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ВНТ).

Исследование в неклеточных модельных системах показало, что соединения **8a**, **9**, **20** и **21** в концентрации 100 мкмоль·л<sup>-1</sup> обладали умеренной способностью нейтрализовать 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, сопоставимой с ВНТ, тогда как производные **10**, **13** и **19** существенно превосходили по величине антирадикальной активности исходный крезол **8a** и ВНТ. Увеличение хелатирующей способности у производных **9–14**, **19–21** по сравнению с ионолом и соединением **8a** можно объяснить наличием аминометильных групп, обуславливающих

усиление координационных свойств в структурах этих производных. В целом же, по совокупности данных с обоих неклеточных тестов неплохой активностью обладают вторичные амины **20** и **21**. Исследование антиоксидантной активности на мозгах показало, что все синтезированные соединения, за исключением третичных аминов **10** и **14**, ингибировали Fe<sup>2+</sup>/аскорбат-инициированное накопление вторичных продуктов перекисного окисления липидов до уровня, существенно ниже спонтанного, и по активности не уступали ВНТ.

Исследованные соединения в концентрации 10 мкмоль·л<sup>-1</sup> не обладали существенной цитотоксичностью по отношению к эритроцитам (% гемолиза через 5 ч инкубации не превышал 10%), поэтому дальнейшие тесты для выявления различий проводились при пониженной концентрации (1 мкмоль·л<sup>-1</sup>). Показано, что лишь вторичный амин **21** в этой концентрации эффективно защищал живые клетки в условиях острого H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-индуцированного окислительного стресса. Соединение **21** статистически значимо снижало содержание в эритроцитах вторичных продуктов перекисного окисления липидов, а также ингибировало гемолиз,

превосходя ВНТ. Следует отметить, что лишь в исследованиях на живых клетках проявились различия в активности между соединениями **20** и **21**, содержащими *n*-бутиламинотетильную и *n*-октиламинотетильную группы.

В целом, антиоксидантные свойства соединения **21** в клеточной модельной системе могут быть объяснены сочетанием в молекуле нескольких функциональных групп – фенольной гидроксигруппы, обеспечивающей антирадикальные свойства, вторичной аминогруппы в соседстве с гидроксильной, обуславливающих высокую хелатирующую способность и, наконец, двух липофильных фрагментов (пренильного и октиламинотетильного), способствующих, по всей видимости, оптимальному взаимодействию данного соединения с биомембраной.

Таким образом, установлено, что селективным способом получения 4-метил-2-пренилфенола (**8a**) является алкилирование *p*-крезола (**1**) пренолом (**2**) в присутствии глины монтмориллонит KSF при 40°C. Показано, что селективным способом получения хромана **4** является проведение реакции алкилирования при 160°C в присутствии каталитических количеств (4-Me-PhO)<sub>3</sub>Al и сульфокатионита Amberlyst 36 Dry при 100°C. Выявлено, что использование избытка пренола (**2**) в присутствии реагентных количеств (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al при 140 и 160°C является селективным способом получения 2,6-дипренил-4-метилфенола (**7a**). На основе 4-метил-2-пренилфенола (**8a**) и с использованием простых превращений синтезирована серия новых оснований Манниха, содержащих третичные и вторичные аминогруппы **9–14** и **19–21**. Показано, что по совокупности показателей, характеризующих исследованные соединения в качестве ингибиторов окислительных процессов на моделях *in vitro*, наиболее оптимальным биоантиоксидантом является основание Манниха с *n*-октиламинотетильным фрагментом **21**.

Изложенный в настоящем сообщении материал, посвященный синтезу и исследованию аминотетильных производных, подробно представлен в работе [16].

Авторы выражают благодарность с.н.с., к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) за выполнение биологических исследований.

### Литература

1. Tyman J.H.P. Synthetic and natural phenols // Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands. 1994. P. 395–464.
2. Pedraza-Chaverri J., Cárdenas-Rodríguez N., Orozco-Ibarra M., Pérez-Rojas J. M. Medicinal properties of mangosteen (*Garcinia mangostana*) // Food. Chem. Toxicol. 2008. Vol. 46. P. 3227–3239.
3. Hattori H., Okuda K., Murase T., Shigetsura Y., Narise K., Semenza G. L., Nagasawa H. Isolation, identification, and biological evaluation of HIF-1-modulating compounds from Brazilian green propolis // Bioorg. Med. Chem. 2011. Vol. 19. P. 5392–5401.
4. Neves M.P., Lima R.T., Choosang K., Pakkong P., Nascimento M.S.J., Vasconcelos M.H., Pinto M., Silva A.M.S., Cidade H. Synthesis of a natural chalcone and its prenyl analogs – evaluation of tumor cell growth-inhibitory activities, and effects on cell cycle and apoptosis // Chem. Biodiversity. 2012. Vol. 9. P. 1133–1143.
5. Chien Y.-C., Lin C.-H., Chiang M.Y., Chang H.-S., Liao C.-H., Chen I.-S., Peng C.-F., Tsai I.-L. Secondary metabolites from the root of *Ehretia longiflora* and their biological activities // Phytochemistry. 2012. Vol. 80. P. 50–57.
6. Akihara Y., Ohta E., Nehira T., Ômura H., Ohta S. New prenylated orthodihydroxycoumarins from the fruits of *Ficus nipponica* // Chem. Biodiversity. 2017. Vol. 14. e1700196.
7. Talhi Q., Silva A.M.S. Organic synthesis of C-prenylated phenolic compounds // Curr. Org. Chem. 2013. Vol. 17. P. 1067–1102.
8. Tramontini M., Angiolini L. Mannich bases: Chemistry and uses. // CRC Press, Boca Raton, USA. 1994.
9. Roman G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 89. P. 743–816.
10. Tambo-ong A., Chopra S., Glaser B.T., Matsuyama K., Tran T., Madrid P.B. Mannich reaction derivatives of novobiocin with modulated physiochemical properties and their antibacterial activities // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2011. Vol. 21. P. 5697–5700.
11. Nguyen V.-S., Shi L., Wang S.-C., Wang Q.-A. Synthesis of icaritin and β-anhydroicaritin Mannich base derivatives and their cytotoxic activities on three human cancer cell lines //

- Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2017. Vol. 17. P. 137–142.
12. Buravlev E.V., Shevchenko O.G., Kutchin A.V. Synthesis and membrane-protective activity of novel derivatives of  $\alpha$ -mangostin at C-4 position // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015. Vol. 25. P. 826–829.
13. Buravlev E.V., Shevchenko O.G., Anisimov A.A., Suponitsky K.Yu. Novel Mannich bases of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -mangostins: Synthesis and evaluation of antioxidant and membrane-protective activity // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 152. P. 10–20.
14. Helesbeux J.-J., Duval O., Guilet D., Séraphin D., Rondeau D., Richomme P. Regioselectivity in the ene reaction of singlet oxygen with *ortho*-prenylphenol derivatives // Tetrahedron. 2003. Vol. 59. P. 5091–5104.
15. Casiraghi G., Casnati G., Puglia G., Sartori G., Terenghi G. Selective reactions between phenols and formaldehyde. A novel route to salicylaldehydes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1980. P. 1862–1865.
16. Buravlev E.V., Fedorova I.V., Shevchenko O.G., Kutchin A.V. Novel aminomethyl derivatives of 4-methyl-2-prenylphenol: synthesis and antioxidant properties // Chem. Biodiversity. 2019. Vol. 16. e1800637.

## β-АМИНОСПИРТЫ НА ОСНОВЕ 3-КАРЕНА И α-ПИНЕНА В АСИММЕТРИЧЕСКОМ ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ CONVULUTAMYDINE A

<sup>1</sup>Банина О.А., <sup>2</sup>Судариков Д.В., <sup>1</sup>Фролова Л.Л., <sup>1</sup>Кучин А.В.

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

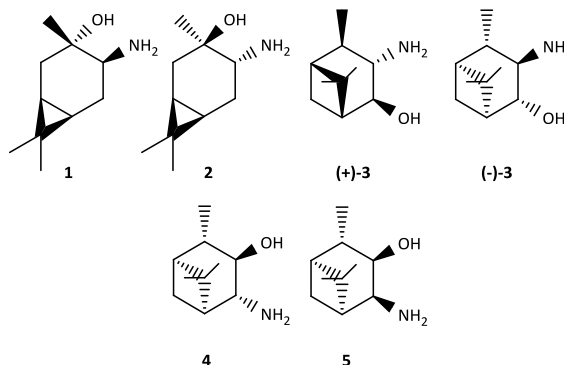
<sup>2</sup>Лаборатория химии окислительных процессов

### Введение

Асимметрическая альдольная реакция является одним из наиболее простых и удобных методов энантиоселективного формирования связи углерод-углерод в органических соединениях [1]. Эффективными катализаторами этой реакции являются природная аминокислота пролин и некоторые ее производные, а также ряд других хиральных аминов, как правило, природного происхождения (аминокислоты, аминоспирты, производные *Cinchona alkaloids* и т.д.) [2].

Среди разнообразных альдольных реакций энантиоселективные реакции между двумя кетонами, в которых один играет роль донора, а другой – акцептора, представляют значительный интерес, приводя к образованию ценных для фармакологии соединений [3]. В частности, некоторые продукты альдольных реакций с участием кетонов изатинового ряда [4], содержащие в своей структуре 3-замещенный-3-гидрокси-2-индольный фрагмент, используют как лекарства [5]. Одним из них является *Convolutamydine A*, образующийся при взаимодействии 4,6-дибромизатина с ацетоном [6]. (*R*)-Изомер этого соединения, выделенный из морских мшанок рода *Amathia convoluta*, произрастающих в водах Атлантики, обладает противораковым действием, благодаря его способности ингибировать дифференциацию промиелоцитарных лейкозных клеток человека HL-60 [7].

Эффективными органокализаторами асимметрической альдолизации производных изатина под действием ацетона являются хиральные β-аминоспирты, полученные из первичных аминокислот: лейцина и валина [2а]. В их присутствии соответствующие альдоли образуются с энантиоселективностью до 95% *ee*. Недавно мы показали, что β-аминоспирты **1–5** (рис. 1), содержащие структурные фрагменты карана или пинана, также способны катализировать эти реакции, при этом энантиомерный избыток продуктов в некоторых случаях достигает 84% [8].



**Рисунок 1.** Хиральные β-аминоспирты на основе 3-карена (**1–2**) и α-пинена (**3–5**).

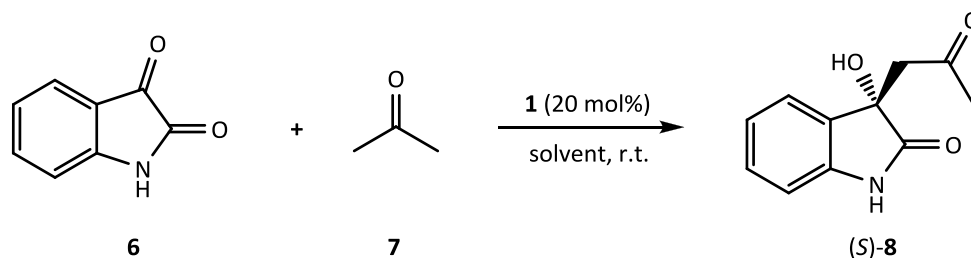
В настоящей работе мы впервые применили катализаторы этого типа для стереодивергентного синтеза обоих энантиомеров *Convolutamydine A*.

### Результаты и обсуждение

Сначала мы оптимизировали условия модельной реакции изатина **6** с ацетоном **7**, используя в качестве катализатора аминоспирт **1**, который ранее [8а] показал наиболее высокий уровень стереоиндукции (84% *ee*) в дихлорметане (DCM) (табл. 1). Реакции проводили в присутствии 20 мольн.% катализатора при комнатной температуре до полной конверсии исходного изатина **6** (ТСХ-контроль). Как видно из табл. 1, замена дихлорметана на толуол привела к сокращению продолжительности конденсации до 20 ч, при этом энантиомерная чистота альдоля **8** снизилась с 84 до 72% (опыт 2).

В среде метил-*трет*-бутилового эфира и 1,2-дихлорэтана наблюдалось дальнейшее снижение энантиоселективности процесса (67–68% *ee*, опыты 3 и 4). Максимальный уровень асимметрической индукции (90% *ee*) и продуктивности (выход альдоля **8** – 93%) были достигнуты в среде ацетона, однако время, необходимое для завершения реакции, при этом существенно возросло (опыт 5).

**Таблица 1.** Асимметрическая альдольная реакция между изатином **6** и ацетоном **7** в различных растворителях, катализируемая аминоспиртом **1**<sup>a</sup>



| Опыт | Растворитель         | Время (ч) | Выход (S)- <b>8</b> (%) <sup>o</sup> | ee (S)- <b>8</b> (%) <sup>b</sup> |
|------|----------------------|-----------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1    | DCM                  | 24        | 95                                   | 84                                |
| 2    | PhMe                 | 20        | 88                                   | 72                                |
| 3    | <sup>t</sup> BuOMe   | 24        | 87                                   | 67                                |
| 4    | 1,2-DCE              | 40        | 76                                   | 68                                |
| 5    | (Me) <sub>2</sub> CO | 110       | 93                                   | 90                                |

<sup>a</sup> Условия: **6** (0.07 ммоль), **7** (2.1 ммоль за исключением опыта 5), растворитель (144 экв.), H<sub>2</sub>O (2 экв.).

<sup>b</sup> Выходы после колоночной хроматографии.

<sup>c</sup> Определены с помощью хиральной ВЭЖХ.

Поскольку неплохой компромисс между продолжительностью реакции и ее энантиоселективностью был достигнут в толуоле, который более приемлем, чем хлорсодержащий DCM, в процессах получения фармпрепаратов, мы продолжили оптимизацию условий реакции в этом растворителе. Оказалось, что уменьшение количества катализатора **1** приводит к увеличению ee продукта (S)-**8** (табл. 2, опыты 1–4) без существенного увеличения времени реакции (за исключением опыта 4). В тех же условиях в присутствии псевдо-энантиомерного каранового аминоспирта **2** образовывался анти-

под (R)-**8** с весьма высокой энантиоселективностью (опыты 5–7). Интересно, что в данном случае уменьшение загрузки катализатора или температуры процесса проводило к уменьшению его энантиоселективности. Исходя из полученных нами данных (табл. 1, 2), оптимальными условиями для энантиоселективного синтеза альдоля **8** при катализе аминоспиртом **1** являются комнатная температура, время – 24 ч, количество катализатора – 5 мольн.%, а для катализатора **2** – 21 ч, комнатная температура, 20 мольн.%.

**Таблица 2.** Асимметрическая альдольная реакция между изатином и ацетоном, катализируемая аминоспиртами **1** и **2** в толуоле<sup>a</sup>

| Опыт | Катализатор (мольн.%) | Температура (°C) | Время (ч) | Выход <b>8</b> (%) <sup>o</sup> | ee <b>8</b> (%) <sup>b</sup> |
|------|-----------------------|------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|
| 1    | <b>1</b> (20)         | 20               | 20        | 88                              | 72 (S)                       |
| 2    | <b>1</b> (10)         | 20               | 24        | 98                              | 78 (S)                       |
| 3    | <b>1</b> (5)          | 20               | 20        | 99                              | 85 (S)                       |
| 4    | <b>1</b> (1)          | 20               | 90        | 99                              | 86 (S)                       |
| 5    | <b>2</b> (20)         | 20               | 21        | 99                              | 96 (R)                       |
| 6    | <b>2</b> (20)         | 4                | 72        | 91                              | 90 (R)                       |
| 7    | <b>2</b> (5)          | 20               | 42        | 72                              | 91 (R)                       |

<sup>a</sup> Условия: **6** (0.07 ммоль), **7** (2.1 ммоль), растворитель (144 экв.), H<sub>2</sub>O (2 экв.).

<sup>b</sup> Выходы после колоночной хроматографии.

<sup>c</sup> Определены с помощью хиральной ВЭЖХ.



Оптимизированные условия реакции изатина **6** с ацетоном **7**, катализируемой соединениями **1** и **2**, мы применили для аминоспиртов пинановой структуры **3–5**. И здесь применение в качестве растворителя толуола дало хорошие результаты. Так, в присутствии 20 мольн.% соединения **(+)-3** альдол **(S)-8** был получен за 24 ч с количественным выходом и оптической чистотой 96% (табл. 3). Уменьшение количества катализатора **(+)-3** до 5 мольн.% отрицательно сказалось на скорости и селективности реакции (опыты 1, 2). При катализе энантиомерным аминоспиртом **(-)-3** (20 мольн.%) антипод **(R)-8** также образовался с ее 96% и практически с количественным выходом. Интересно, что в данном случае замедление реакции и уменьшение эффективности стереоиндукции при уменьшении загрузки катализатора были значительно менее выражены, чем для энантиомерного пинанового катализатора **(+)-3** (опыты 3, 4). Высокий уровень асимметрической индукции проявили изомерные аминоспирты пинанового ряда **4** и **5**. В их присутствии энантиомерная чистота **(R)-8** составляла 93 и 82% соответственно, но реакция протекала с меньшей скоростью (опыты 5, 6).

Изатин-содержащие хиральные альдоли **8**, которые образуются в ходе асимметрической альдольной реакции между кетонами **6** и **7**, являются структурными аналогами Convolutamydine A (**10**). Для синтеза **10** мы провели реакцию 4,6-дибромизатина (**9**) с ацетоном (**7**) в среде толуола в присутствии катализаторов **2–5** (5–20 мольн.%) (табл. 4).

Как мы и ожидали, во всех случаях с высоким выходом образовывался **(R)-** или, в случае катализатора **(+)-3** – **(S)-**энантиомер альдоля **10**. При этом наиболее высокая энантиомерная чистота продуктов (83–90% ee) была достигнута в присутствии энантиомерных β-аминоспиртов пинановой структуры **3** (опыты 2–4).

Известно, что асимметрические альдольные реакции производных изатина с ацетоном в присутствии лейцинола и валинола протекают по енаминному механизму [9]. При этом, согласно проведенным группой Малкова квантово-химическим расчетам, нельзя исключить промежуточное образование термодинамически стабильного оксазолидина, реагирующего далее с производным изатина **9** с образованием переходного комплекса енаминного типа. Структура полученных нами из α-пинена и 3-карена аминоспиртов **1–5** родственна соответствующим производным аминокислот, что делает весьма вероятной аналогичную схему протекания альдольной реакции. Енаминный механизм хорошо объясняет абсолютную конфигурацию продуктов реакций. Действительно, в присутствии органокатализатора **(-)-3** молекула изатина **9**, связанного с гидроксильной группой катализатора водородной связью в переходном состоянии **TS 1**, атакуется енамином (оксазолидином), образованным из **3** и **7**, с обратной стороны (*re-face*), что приводит к энантиомерному продукту **(R)-10** (рис. 2). Напротив, в присутствии катализатора **(+)-3** аналогичная атака осуществляется с лицевой стороны (*si-face*), давая энантиомерный продукт **(S)-10**.

**Таблица 3.** Асимметрическая альдольная реакция между изатином и ацетоном, катализируемая аминоспиртами **3–5** в толуоле при комнатной температуре<sup>а</sup>

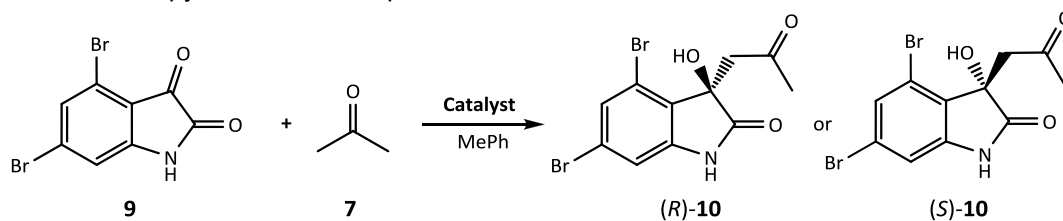
| Опыт | Катализатор  | Кол-во катализатора, мольн.% | Время (ч) | Выход <b>8</b> (%) <sup>б</sup> | ее <b>8</b> (%) <sup>в</sup> |
|------|--------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|
| 1    | <b>(+)-3</b> | 20                           | 24        | 99                              | 96 (S)                       |
| 2    | <b>(+)-3</b> | 5                            | 72        | 72                              | 88 (S)                       |
| 3    | <b>(-)-3</b> | 20                           | 24        | 99                              | 96 (R)                       |
| 4    | <b>(-)-3</b> | 5                            | 20        | 80                              | 94 (R)                       |
| 5    | <b>4</b>     | 20                           | 72        | 99                              | 93 (R)                       |
| 6    | <b>5</b>     | 20                           | 180       | 95                              | 82 (R)                       |

<sup>а</sup> Условия: **6** (0.07 ммоль), **7** (2.1 ммоль), растворитель (144 экв.), H<sub>2</sub>O (2 экв.).

<sup>б</sup> Выходы после колоночной хроматографии.

<sup>в</sup> Определены с помощью хиральной ВЭЖХ.

**Таблица 4.** Асимметрическая альдольная реакция между 4,6-дибромизатином и ацетоном в толуоле, катализируемая аминспиртами **2–5**<sup>a</sup>

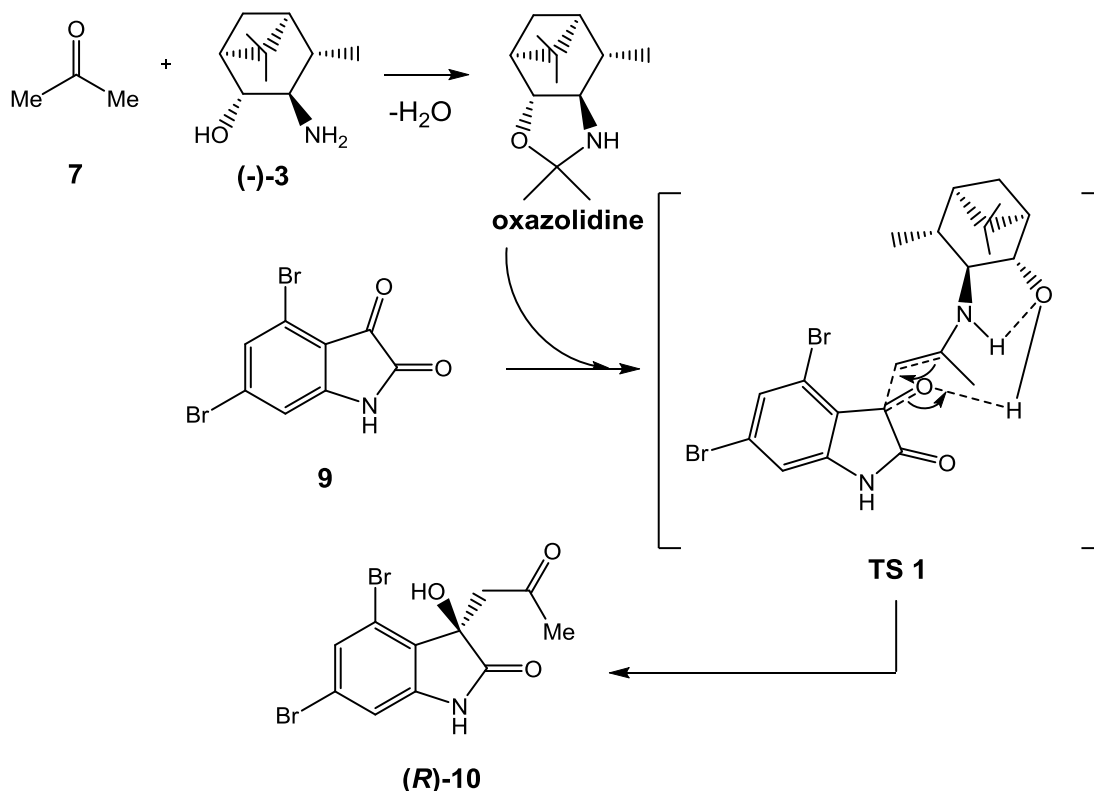


| Опыт | Катализатор (мольн. %) | Температура (°C) | Время (ч) <sup>b</sup> | Выход <b>10</b> (%) <sup>b</sup> | ее <b>10</b> (%) <sup>B</sup> |
|------|------------------------|------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1    | <b>2</b> (5)           | 20               | 72                     | 75                               | 80 ( <i>R</i> )               |
| 2    | (–)- <b>3</b> (20)     | 4                | 20                     | 86                               | 89 ( <i>R</i> )               |
| 3    | (–)- <b>3</b> (5)      | 20               | 72                     | 86                               | 90 ( <i>R</i> )               |
| 4    | (+)- <b>3</b> (20)     | 20               | 20                     | 62                               | 83 ( <i>S</i> )               |
| 5    | <b>4</b> (20)          | 20               | 20                     | 79                               | 63 ( <i>R</i> )               |
| 6    | <b>5</b> (20)          | 20               | 72                     | 90                               | 69 ( <i>R</i> )               |

<sup>a</sup> Условия: **9** (0.09 ммоль), **7** (2.1 ммоль), растворитель (144 экв.), H<sub>2</sub>O (2 экв.).

<sup>b</sup> Выходы после колоночной хроматографии.

<sup>B</sup> Определены с помощью хиральной ВЭЖХ.



**Рисунок 2.** Предполагаемое переходное состояние реакции 4,6-дибромизатина **9** с ацетоном **7**, проводимой в присутствии аминспирта (–)-**3**.

#### Заключение

Таким образом, продемонстрирована высокая каталитическая активность β-аминоспиртов

пинановой и карановой структур в асимметрических альдольных реакциях изатина и 4,6-дибромизатина с ацетоном. Выявлены опти-

мальные катализаторы и условия проведения этих реакций, позволившие осуществить синтез обоих энантиомеров Convolutamydine A с энантиоселективностью до 90% ee.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-09352 А и 16-33-50061 мол\_нр).*

### Литература

1. Mahrwald, R. *Modern Methods in Stereoselective Aldol Reactions*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim. 2013. 544 p.
2. (a) Malkov A. V., Kabeshov M. A., Bella M., Kysilka O., Malyshev D. A., Pluháčková K., Kočovský P. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. P. 5473-5476; (b) Zhong G., Fan J., Barbas C. F. // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45. P. 5681-5684; (c) Sakthivel K., Notz W., Bui T., Barbas C. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 5260-5267; (d) Deng D., Liu P., Ji B., Fu W., Li L. // *Catal. Lett.* 2010. Vol. 137. P. 163-170; (e) Gut B., Mlynarski J. // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. P. 5075-5078; (f) Tzeng Z.-H., Chen H.-Y., Huang C.-T., Chen K. // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49. P. 4134-4137; (g) Vanlaldinpuia K., Bora P., Bez G. // *J. Chem. Sci.* 2017. Vol. 129. P. 301-312.
3. Marqués-López E., Herrera R.P., Christmann M. // *Nat. Prod. Rep.* 2010. Vol. 27. P. 1138-1167.
4. (a) Kinsella M., Duggan P. G., Lennon C. M. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2011. Vol. 22. P. 1423-1433; (b) Allu S., Molleti N., Panem R., Singh V. K. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. P. 4080-4083; (c) Guo Q., Bhanushali M., Zhao C.-G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 9460-9464; (d) Nakamura S., Hara N., Nakashima H., Kubo K., Shibata N., Toru T. // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. P. 8079-8081; (e) Wan Y., Yuan R., Cui H., Zhang X.-x., Li M.-q., Xu J.-b., Dou P.-f., Zhang L.-y., Wu H. // *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44. P. 2561-2570; (f) Yu B., Xing H., Yu D.-Q., Liu H.-M. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. Vol. 12. P. 1000-1039; (g) Ogasawara A., Reddy U. V. S., Seki C., Okuyama Y., Uwai K., Tokiwa M., Takeshita M., Nakano H. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2016. Vol. 27. P. 1062-1068.
5. (a) Peddibhotla S. // *Curr. Bioact. Compd.* 2009. Vol. 5. P. 20-38; (b) Hibino S., Choshi T. // *Nat. Prod. Rep.* 2001. Vol. 18. P. 66-87; (c) Tang Y.-Q., Sattler I., Thiericke R., Grabley S., Feng X.-Z. // *Eur. J. Org. Chem.* 2001. P. 261-267; (d) Koguchi Y., Kohno J., Nishio M., Takahashi K., Okuda T., Ohnuki T., Komatsubara S. // *J. Antibiot.* 2000. Vol. 53. P. 105-109; (e) Labroo R. B., Cohen L. A. // *J. Org. Chem.* 1990. Vol. 55. P. 4901-4904; (f) Tokunaga T., Hume W. E., Umezome T., Okazaki K., Ueki Y., Kumagai K., Hourai S., Nagamine J., Seki H., Taiji M., Noguchi H., Nagata R. // *J. Med. Chem.* 2001. Vol. 44. P. 4641-4649; (g) Hewawasam P., Meanwell N. A., Gribkoff V. K., Dworetzky S. I., Boissard C. G. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1997. Vol. 7. P. 1255-1260; (h) Boechat N., Kover W. B., Bongertz V., Bastos M. M., Romeiro N. C., Azavedo M. L. G., Wollinger W. // *Med. Chem.* 2007. Vol. 3. P. 533-542; (i) Hewawasam P., Erway M., Moon S. L., Knipe J., Weiner H., Boissard C. G., Post-Munson D. J., Gao Q., Huang S., Gribkoff V. K., Meanwell N. A. // *J. Med. Chem.* 2002. Vol. 45. P. 1487-1499.
6. Kamano Y., Zhang H.-P., Ichihara Y., Kizu H., Komiyama K., Pettit G. R. // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. P. 2783-2784.
7. Luppi G., Monari M., Corrêa R. J., Violante F. A., Pinto A. C., Kaptein B., Broxterman A. B., Garden S. J., Tomasini C. // *Tetrahedron*. 2006. Vol. 62. P. 12017-12024.
8. (a) Banina O. A., Sudarikov D. V., Nigmatov A. G., Frolova L. L., Slepukhin P. A., Zlotin S. G., Kutchin A. V. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. P. 293-296; (b) Frolova L. L., Sudarikov D. V., Alekseev I. N., Banina O. A., Slepukhin P. A., Kutchin A. V. // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 335-343.
9. Kabeshov M.A., Kysilka O., Rulíšek L., Suleimanov Y.V., Bella M., Malkov A.V., Kočovský P. // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. P. 12026-12033.
10. (a) Bagheri M., Azizi N., Saidi M. R. // *Can. J. Chem.* 2005. Vol. 83. P. 146-149; (b) Chakraborty C., Layek A., Ray P. P., Malik S. // *Eur. Polym. J.* 2014. Vol. 52. P. 181-192; (c) Shepherd R. G. // *J. Org. Chem.* 1947. Vol. 12. P. 275-283; (d) Jnaneshwara G. K., Bedekar A. V., Deshpande V. H. // *Synth. Commun.* 1999. Vol. 29. P. 3627-3633.

# ПОЛУЧЕНИЕ S-, O- и N-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ АБИЕТАНОВОГО РЯДА С ФРАГМЕНТАМИ МОНОСАХАРИДОВ

Пестова С.В., Измestьев Е.С., Лезина О.М., Рубцова С.А.

Лаборатория химии окислительных процессов

Дитерпеноиды абиетанового типа являются биологически активными соединениями природного происхождения, которые обладают противомикробной, противоязвенной, противораковой, противовоспалительной и другими видами активностей [1–3]. Многие соединения абиетанового ряда ингибируют рост нитевидных грибов: *Actinomucor harzii*, *Cladosporium cucumerinum*, *Mucor racemosus*, *Rhizopus arrhizus*, и бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* [4].

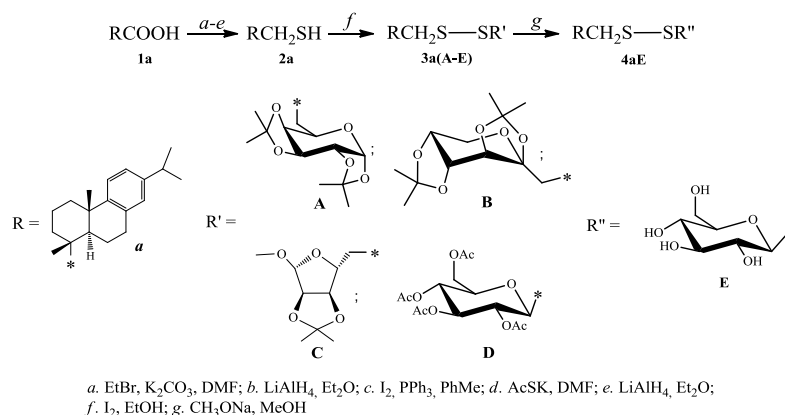
Серосодержащие производные абиетанового типа в литературе на сегодняшний день практически не описаны. Имеются сведения о получении и активности против *Helicobacter Pylori* натриевой соли 12-сульфоабиета-8,11,13-триен-18-овой кислоты [5]. Среди сульфанильных соединений по C<sup>18</sup> описаны гидроксипропилсульфанильные и аминпропилсульфанильные производные, показывающие хорошую антигипертензивную активность [6].

Внедрение атома серы в структуру дитерпеновых соединений способно изменить спектр их биологической активности. Однако до этого момента удобных прекурсоров для получения сероорганических соединений с абиетановым углеродным скелетом, открывающих пути к получению разнообразных классов соединений – дисульфидов, сульфоксидов, сульфоновых кислот, сульфохлоридов, сульфамидов и др., – получено не было.

Данная работа направлена на разработку методов получения новых серосодержащих

соединений абиетанового типа (тиолов, дисульфидов, сульфохлоридов, сульфокислот) – удобных прекурсоров в органическом синтезе. Также осуществлен синтез серосодержащих гликоконъюгатов, в которых фрагмент абиетанового типа связан с фрагментом моносахарида посредством атома серы. Введение моносахаридных фрагментов в структуру дитерпеноидов может повысить спектр их биологической активности, а также растворимость в воде.

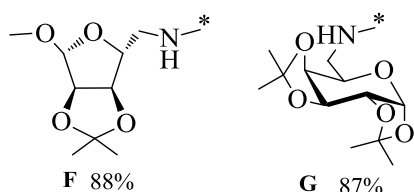
Впервые, используя в качестве стартового реагента дегидроабиетиновую **1a** кислоту, нами получен тиол **2a** с выходом 65%, который при совместном присутствии моносахаридных ацетонзащищенных тиолов, производных галактозы **A**, фруктозы **B**, рибозы **C**, был окислен йодом до смеси дисульфидов. На долю несимметричных дисульфидов **3a(A–D)** в смеси приходится от 20 до 50%, все они были выделены в индивидуальном виде. Предприняты попытки снятия ацетонидной защиты трифторуксусной и соляной кислотами, однако в данных условиях происходит разрыв дисульфидной связи, и образуется исходный тиол дегидроабиетанового типа. Поэтому были получены дисульфиды **3aE** и **4aE**, где в качестве исходного тиола **E** использован тиол, полученный на основе ацетилированной глюкозы. При обработке ацетилированного дисульфида **3aE** метилатом натрия в метаноле селективно образуются дисульфид **4aE** (схема 1).



**Схема 1.** Получение дисульфидов дегидроабиетанового типа с фрагментами моносахаридов.

$$\text{RCH}_2\text{SH} \xrightarrow{a} \text{RCH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow{b} \text{RCH}_2\text{SO}_2\text{R}_1$$

**2a**                      **5a**                      **6aF, 6aG**



**Схема 2.** Синтез сульфониамидов на основе дегидроабьетантиола и гликозиламинов.

## Литература

1. Feliciano A.S., Gordaliza M., Salinero M.A., Corral M.J. // *Planta. Med.* 1993. Vol. 59. No. 6, P. 485.
2. González M.A. // *Nat. Prod. Rep.* 2015. Vol. 32. P. 684.
3. Son K.-H., Oh H.-M., Choi S.-K., Han D.C., Kwon B.-M. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. Vol. 15. P. 2019.
4. Savluchinske Feio S., Gigante B., Roseiro J.C., Marcelo Curto M.J. // *J. Microbiol. Methods.* 1999. Vol. 35. No. 3. P. 201.
5. Osumi H., Fujisaki J., Suganuma T., Horiuchi Y., Omae M., Yoshio T., Ishiyama A., Tsuchida T., Miki K. // *PLOS ONE.* 2017. Vol.12. No. 8. P. 1.
6. Cerri A., Gobbini M., Torri M., Ferrari P., Ferrandi M., Bianchi G. Patent WO 2012/055894.



## НОМИНАЦИЯ «ПРИКЛАДНЫЕ РАБОТЫ»

## БИОГЕННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ: МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ

<sup>1</sup>Щербакова Т.П., <sup>2</sup>Васенева И.Н.<sup>1</sup>Лаборатория химии растительных полимеров<sup>2</sup>Лаборатория керамического материаловедения**Введение**

Исследование направлено на разработку технологии переработки растительной биомассы с содержанием кремнезема не менее 5% для выделения кремнезема с сохранением лигно-полисахаридных компонентов. Аморфный кремнезем и кремниевые комплексы являются многоцелевыми материалами и широко используются как модифицирующие наполнители в производстве резин, в полимерной промышленности, лакокрасочной, химической, а также в сельском хозяйстве и растениеводстве как регуляторы-стимуляторы роста растений. Лигноцеллюлозный компонент, доминирующий в растительной биомассе, используют во всех направлениях целлюлозной промышленности [1].

Методы выделения биогенного кремнезема и его использование вызывает стабильный интерес [2–12].

Цель работы – выделение кремнезема из растений кремнефилов (шелухи риса, хвоща лесного) и изучение его в качестве наполнителя эпоксиангидридного полимера.

**Экспериментальная часть**

Исследуемые объекты – рисовая шелуха (РШ) и хвощ лесной (ХЛ) (с вариацией предварительной подготовки: измельчение, экстракция раствором кислоты, экстракция раствором гидроксида натрия), подвергали озолению в муфельной печи в токе воздуха. Образцы массой 0.2–0.3 г нагревали от 25 до 600–1000°C со скоростью 8 °C/мин в динамической атмосфере воздуха со скоростью потока 5 л/мин.

Экстракцию образцов растительного сырья осуществляли водой и/или 0.1 н раствором соляной кислоты (HCl) при нагревании 90°C в течение 60 мин. Далее экстракт фильтровали и сушили [11–12].

Образцы подвергали экстракции 2,5 н раствором NaOH при нагревании 90°C в течение 60 мин. Получен экстракт щелочерастворимых компонентов растительной матрицы (кремне-

зема, лигнина, пектиновых веществ, гемицеллюлоз) и твердый остаток (целлюлоза).

Микрофотографии образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega III SBU, фирма Tescan, Чехия, 2010 г. Качественный элементный состав определяли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора AZTECENERGY/X-ACT Tescan VEGA 3 SBU.

Характеристики пористой структуры (удельную площадь поверхности ( $S_{уд}$ )), суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ), диаметр пор ( $d_{пор}$ ) определяли с помощью прибора NOVStationA. Площадь удельной поверхности, согласно методу БЭТ, рассчитывали по изотерме тепловой сорбции азота.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра рентгеновского SHIMADZU XRD-6000 SHIMADZU Япония 2007.

В качестве модифицируемого объекта выбрана композиция на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом (*изо*-МТГФА).

Композиции готовились следующим образом. В эпоксидное связующее состава: эпоксидная диановая смола ЭД-20 (100 мас.%), *изо*-МТГФА (80 мас.%), ускоритель 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (1.5 мас.%), вводили наполнители (исследуемые образцы биогенного кремнезема) в количестве 0.5–10 мас.% от основного состава композиции. Смешение компонентов проводили при температуре 70–90°C, гомогенизации системы достигали путем диспергирования частиц наполнителя в низковязком отвердителе с помощью ультразвукового генератора IL-10-0.1 с частотой 22 кГц и мощностью 1000 Вт с последующим смешиванием со смолой и другими компонентами. Отверждение композиций проводили по ступенчатому режиму при температуре: 120°C – 1 ч и 160°C – 3 ч.

Исследование кинетики отверждения эпоксиполимерной матрицы и температуры стеклования проводили методом дифференциальной

**Таблица 1.** Физико-химическая характеристика исследуемой биомассы

| Биомасса | SiO <sub>2</sub> , мас.% | Лигнин, мас.% | Полисахариды, мас.% | Целлюлоза, мас.% |
|----------|--------------------------|---------------|---------------------|------------------|
| РШ       | 21.0±1.0                 | 41.0±1.0      | 8.0±1.2             | 38.5±0.5         |
| ХЛ       | 8.2±0.6                  | 7.0±0.4       | 54.0±0.6            | 20.0±0.5         |

сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Shimadzu DSC-60.

Тепловые эффекты при поликонденсации ЭД-20 с *изо*-МТГФА в присутствии биогенного кремнезема определены на основании данных ДСК, полученных в интервале температур 25–250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Для расчета энергии активации применяли режим: интервал температур – 25–250 °С, скорость нагрева – 3, 5, 10 °С/мин. На термограммах фиксировали температуру начала процесса  $T_{нач}$ , температуру максимума тепловыделения  $T_{пик}$ , мощность тепловыделения  $Q$ .

Энергию активации реакции взаимодействия ЭД-20, *изо*-МТГФА и биогенного кремнезема рассчитывали методом кратных скоростей нагрева, который делает возможным определение энергии активации независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева [15].

Температуру стеклования полученных полимеров определяли по кривым ДСК (от 25 до 300 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин).

Механические свойства полученных композиционных материалов (разрушающее напряжение при растяжении и изгибе) исследовали по стандартным методикам [16, 17] с помощью испытательной машины ИР 5057-60.

### Результаты и обсуждения

Методами окислительной минерализации и щелочной экстракции получены образцы кремнезема из рисовой шелухи (РШ), хвоща лесного (ХЛ). Физико-химическая характеристика исследуемых объектов, определенная по стандартной методике [13], представлена в табл. 1.

Выделение кремнезема из растительной массы проводили методами озоления и осаждения. Технологические характеристики полученных кремнезёмов представлены в табл. 2 [14].

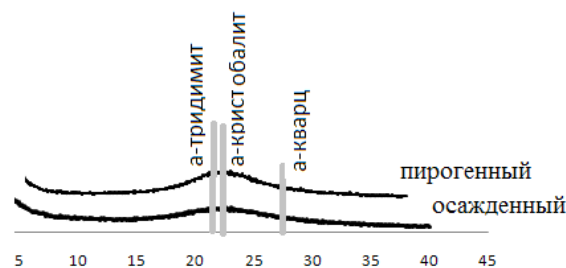
Методами СЭМ и ЭДА исследованы морфология и степень чистоты полученных

кремнезёмов. Частицы кремнезема образуют аморфные глобулы (РШ1) или чешуйки, собранные в агломераты (ХЛ1). Показано наличие в озолё сопутствующих минеральных компонентов, которые в зависимости от вида растительной массы широко варьируются (табл. 2а, б).

Экстракция биомассы растворами минеральных кислот позволяет удалить из лигно-целлюлозной матрицы все растворимые минеральные компоненты, кроме кремния, и получить в процессе озоления аморфный кремнезём (РШ2, ХЛ2) с чистотой до 99.9 % (табл. 2в, 2г).

При выщелачивании кремнезема из лигно-целлюлозной матрицы при последующей минерализации получен SiO<sub>2</sub> высокой степени чистоты – 76.4% (РШ3), а предварительное кислотное выщелачивание повысило степень чистоты кремнезема до 98.6% (РШ4) (табл. 2д).

Полученные кремнезёмы рентгеноаморфны (рис. 1). Рентгенограммы характеризуются широким размытым максимумом в области главного экстремума (пик  $\alpha$ -кристобалита)  $2\theta=20-26^\circ$ , что свидетельствует об аморфном состоянии образцов. Полученные кремнезёмы характеризуются удельной поверхностью 240–260 м<sup>2</sup>/г, общим объемом пор – 44 см<sup>3</sup>/г, средним радиусом пор – 8.29 А.



**Рисунок 1.** Рентгенограмма изучаемых кремнезёмов.

**Таблица 2.** Технологическая характеристика полученных образцов кремнезема

| $\rho_{PC}$ , г/см <sup>3</sup> | $V_{O_2}$ , % | $C_{SiO_2}$ , % | $\rho_3$ , г/см <sup>3</sup> |
|---------------------------------|---------------|-----------------|------------------------------|
| а) РШ1                          |               |                 |                              |
| 0.1003                          | 20.00         | 86.0            | 0.1319                       |
| б) ХЛ1                          |               |                 |                              |
| 0.0900                          | 8.80          | 83.0            | 0.1500                       |
| в) РШ2                          |               |                 |                              |
| 1200                            | 19.68         | 99.8            | 0.2140                       |
| г) ХЛ2                          |               |                 |                              |
| 0.0990                          | 8.60          | 99.5            | 0.1642                       |
| д) РШ4                          |               |                 |                              |
| 0.1200                          | 21.4          | 98.6            | 0.2515                       |

С применением образцов кремнезема как модификаторов получены эпоксиполимерные композиционные материалы. Проведено исследование физико-химических, физико-механических и теплофизических свойств полученных материалов. В табл. 3 показаны тепловые эффекты и рассчитана энергия активации реакции ( $E_a$ ) поликонденсации эпоксидного олигомера с *изо*-МТГФА в присутствии модификаторов (РШ1, ХЛ1, РШ2, ХЛ2, РШ4). Введение в эпоксидную композицию модификатора повышает температуру начала отверждения на 20.0–37.8% (до 114.0–130.8°C), что может быть связано с образованием связей между функциональными группами кремнезема и компонентами эпоксиангидридной смеси, так как гидрофильные группы поверхности наполнителя полярные и способны образовывать водородные связи с такими же группами компонентов смеси.

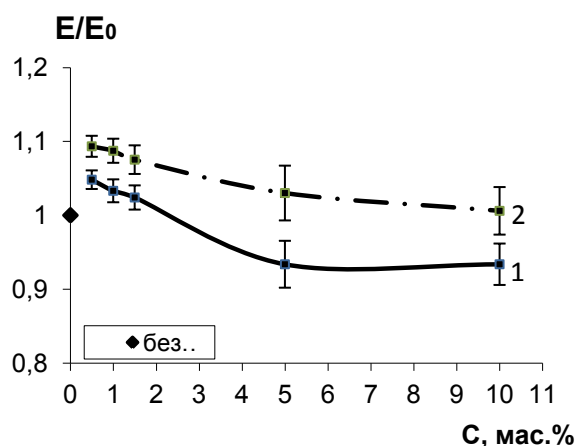
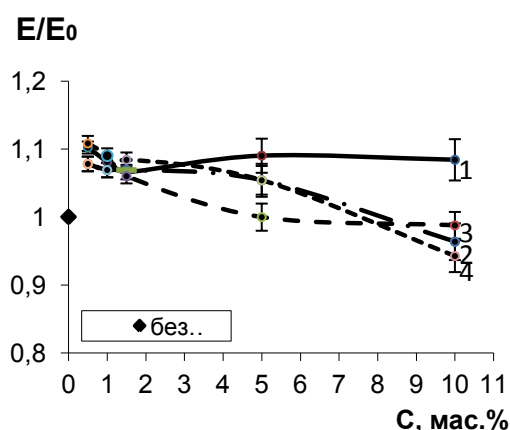
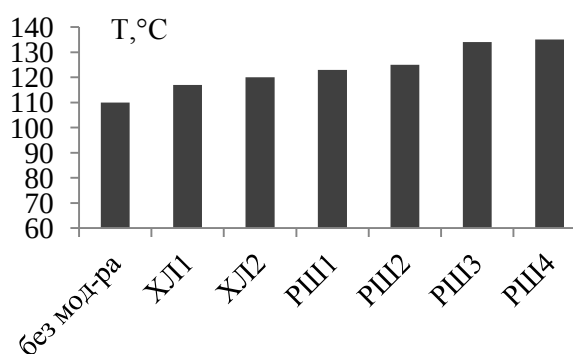
Конечная температура отверждения несколько уменьшается для всех модифицированных композиций, за исключением ХЛ2 (на том же уровне), что указывает на ускорение процесса отверждения из-за изменения стехиометрии реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с ангидридом в присутствии дополнительных неучтенных ОН-групп наполнителя.

Энергия активации реакции поликонденсации эпоксиангидридного полимера со всеми изучаемыми модификаторами снижается на 30.3–33.7%. Таким образом, можно сказать, что наблюдается механо-химическое взаимодействие модификаторов с эпоксиангидридной матрицей.

В соответствии с данными ДСК составлен оптимальный технологический (температурно-временной) режим получения эпоксиангидридного композита с расходом наполнителя – 0.5; 1; 5; 10 мас.%. при температуре 120 °C – 1 ч и 160 °C – 3 ч. При исследовании влияния биогенного кремнезема на физико-механические свойства эпоксиангидридного композиционного материала получена зависимость относительного изменения модуля Юнга (рис. 2, 3), имеющая схожий характер независимо от происхождения растительного кремнезема.

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики модифицированной эпоксигидридной смеси

| Модификатор | $T_{нач}, ^\circ\text{C}$ | $T_{пик}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кон}, ^\circ\text{C}$ | $Q, \text{Дж/г}$ | $E_a, \text{кДж/моль}$ |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|------------------------|
| ЭАС         | 95                        | 137                       | 164                       | 247              | 106                    |
| РШ1         | 119.2                     | 137.3                     | 150.5                     | 327.9            | 75.7                   |
| ХЛ1         | 122.6                     | 140.4                     | 157.3                     | 248.6            | 73.8                   |
| РШ 2        | 116.9                     | 138.5                     | 155.3                     | 363.8            | 73.4                   |
| ХЛ 2        | 130.8                     | 149.5                     | 164.1                     | 347.3            | 72.3                   |
| РШ 3        | 114.0                     | 135.0                     | 150.3                     | 336.2            | 75.5                   |
| РШ 4        | 117.4                     | 135.9                     | 149.9                     | 328.0            | 75.7                   |

**Рисунок 2.** Зависимость относительного изменения модуля Юнга эпоксигидридного композита от концентрации модификатора в сравнении с образцом без наполнения: 1) ХЛ 1; 2) ХЛ 2.**Рисунок 3.** Зависимость относительного изменения модуля Юнга эпоксигидридного композита от концентрации модификатора в сравнении с образцом без наполнения: 1) РШ 1; 2) РШ 2; 3) РШ 3; 4) РШ 4.**Рисунок 4.** Температура стеклования модифицированных эпоксигидридных полимеров.

Как видно из представленных зависимостей, модуль упругости эпоксидного материала для всех примененных модификаторов в интервале малых концентраций (0,5–1,5 мас.%) повышается в среднем на 10%. При повышении концентрации модификатора до 5% и далее до 10% приводит к последовательному снижению относительного модуля упругости до значения контрольного образца или несколько падает. Это может быть связано с дефектами в пространственной сетке трехмерной матрицы, образовавшихся при хемосорбции компонентов реакции на поверхности наполнителя. Поведение образца с модификатором РШ1 можно объяснить более мелкодисперсным состоянием модификатора и, как следствие, более развитой поверхностью. Температура стеклования характеризует структурные изменения полимера и его теплофизические свойства (рис. 4). Температура стеклования эпоксигидридного полимера, модифицированного кремнеземом ХЛ, повышается на 6,0–9,0%, а кремнеземом

РШ – на 19.0–22.7%. Верхняя граница теплостойкости всех эпоксиангидридных композиционных материалов повышается и, следовательно, рабочие температуры модифицированных растительным кремнеземом эпоксиангидридных материалов повышаются.

### Заключение

Показана перспективность использования биогенного кремнезема различного растительного происхождения в качестве модифицирующей добавки эпоксиполимерных композиционных материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение биогенного кремнезема на стадии полимеризации олигомера марки ЭД-20 с *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом снижает энергию активации процесса до 30% за счет механо-химического взаимодействия модификатора с эпоксиангидридной матрицей. Показано, что относительный модуль Юнга повышается на 10% при введении модификаторов в интервале малых концентраций (0.5–1.5 мас.%), а теплостойкость композита увеличивается до 25.0%, что весьма важно для эпоксидных составов.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Литература

1. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. ГИ ООО «Инфолайн», 5 изд. М., июнь, 2017.
2. Холомейдик А.Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: Дис ... канд. хим. наук. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 2016.
3. Завьялов А., Брусенцева Т. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами // *Наноиндустрия*. 2013. Вып. 1. С. 32.
4. Лысенко В., Бардаханов С. Влияние наноразмерного диоксида кремния на прочность эпоксидных композитов // *Наноиндустрия*. 2013. Вып. 2. С. 36.
5. Tutunchi A., Kamali R., Kianvash A. Adhesive strength of steel–epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2015. Vol. 29 (3). P. 195.
6. Piscitelli F., Buonocore G.G., Lavorgna M., Verdolotti L., Pricl S., Gentile G., Mascia L. Peculiarities in the structure - Properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains // *J. Polymer Sci.* 2015. Vol. 63. P. 222.
7. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. Вып. 2. С.324.
8. Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. Способ переработки кремнийсодержащего растительного сырья и установка для его осуществления. Патент РФ № 2245300. 2005.
9. Зюбин Л.В. Способ получения из рисовой шелухи аморфного диоксида кремния. Патент РФ № 2307070. 2007.
10. Земнухова Л.А., Хохряков А.А. Способ комплексной переработки рисовой шелухи и соломы. Патент РФ № 2533459. 2014.
11. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Айдемирова З.О. Способ получения геля кремниевой кислоты. Патент РФ № 2525087. 2014.
12. Виноградов В.В., Виноградова Е.П. Способ переработки рисовой шелухи. Патент РФ № 2436730. 2011.
13. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: «Экология», 1991. С. 258.
14. ГОСТ 13997.3-84 Изделия огнеупорные. Методы испытаний. Часть 2: материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения двуокси кремния. М., ИПК издательство стандартов, 2004.
15. Kissinger H.E. Reaction kinetics indifferential thermalanalysis // *Anal.Chem.* 1957. Vol. 29. N. 11. P. 1702.
16. Blaine R.L., Kissinger H.E. Homer Kissinger and the Kissinger equation // *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 540. P. 1.
17. Пластмассы. Метод испытания на растяжение [Plastics. Tensile test method]. ГОСТ-11262-80. Комитет стандартизации и метрологии СССР. М., 1980.



## Конференции

В 2018 году Институт химии принял участие в организации двух научных мероприятий: III Всероссийской (XVIII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» и Всероссийского семинара «Новые композиционные материалы с керамической или полимерной матрицей».

В 2019 году Институт химии организовал и провел XI Всероссийскую научную конференцию «Химия и технология растительных веществ».

### III ВСЕРОССИЙСКАЯ (XVIII) МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «МОЛОДЕЖЬ И НАУКА НА СЕВЕРЕ»

12–16 марта 2018 г. в г. Сыктывкаре состоялась III Всероссийская (XVIII) молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере». Конференция проходила при поддержке Правительства Республики Коми, учреждений Коми научного центра, высших учебных заведений Республики Коми и Совета молодых ученых и специалистов Республики Коми.

13–14 марта в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН проходила работа секции «Химико-технологические науки», председатель – к.х.н. О.Н. Гребёнкина.

Работа секции «Химико-технологические науки» включала в себя обсуждение широкого спектра актуальных фундаментальных и прикладных вопросов:

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.

Список авторов докладов включал 50 чел. из России и Казахстана. Очное участие в работе конференции приняли 30 чел., среди которых восемь студентов-химиков очного обучения Сыктывкарского государственного университета и Сыктывкарского лесного института, три магистранта Сыктывкарского государственного университета и Вятского государственного университета (г. Киров), шесть аспирантов, 44 молодых ученых, шесть ученых старше 35 лет. Среди участников девять кандидатов наук, два доктора наук.

С приветствием к участникам конференции выступила Врио директора Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН д.х.н. С.А. Рубцова. В рамках конференции проведена Школа молодого ученого, на которой было представлено восемь научных докладов ведущих специалистов Института химии в области органического синтеза, химии природных соединений, керамического материаловедения и химии растительных полимеров.

Особый интерес вызвали работы, посвященные керамическому материаловедению, а именно, исследование М.О. Сениной по созданию порошков для получения прозрачной керамики; и работы А.Г. Краснова и М.С. Королевой, связанные с изучением титанатов висмута. Помимо этого в работе секции было представлено важное практически значимое направление – синтез биологически активных соединений (доклады Ю.В. Гырдымовой, А.К. Мелехина и Н.Н. Никоновой).



Участница III Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» М.О. Сенина с докладом «Порошки для получения прозрачной керамики».  
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва.

С устными и стендовыми докладами выступали молодые ученые и специалисты высших учебных заведений, научно-исследовательских организаций; студенты, магистранты и аспиранты (в возрасте до 35 лет включительно). В рамках конференции проходил традиционный ежегодный конкурс научных работ молодых ученых. Для определения победителей была сформирована комиссия. Авторы лучших работ отмечены специальными призами.



А.А. Володин с докладом «Разработка пленок на основе поливинилового спирта для контролируемого релиза лекарственных средств». ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина».

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и Вузов из Сыктывкара (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкарский лесной институт), Кирова (Вятский государственный университет), Караганды (Карагандинский государственный технический университет, Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан), Алматы (Казахский национальный университет им. Аль-Фариби), Москвы (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева), Санкт-Петербурга (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики), Томска (Национальный исследовательский Томский государственный университет), Перми (Пермский национальный исследовательский политехнический университет), Бийска (Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтай-

ский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»), Уфы (Башкирский государственный университет).

В рамках конференции для участников были организованы мастер-классы по подготовке и оформлению грантов РФФИ и Росмолодежь, тренинг по нетворкингу и практикум «Новые идеи для личной эффективности», пешая экскурсия М.Б. Рогачева «Пешком по Усть-Сысольску», экскурсии в музей археологии Института языка, литература и истории ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, в Этнографический отдел Национального музея Республики Коми и музей Зоологии ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина».



### Решение конференции

III Всероссийская (XVIII) молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере» – крупнейший молодежный научный форум, проводимый на европейском севере России. Конференция ведет свое начало с 1956 г., когда в г. Сыктывкаре на базе Коми филиала Академии наук СССР была проведена I Коми республиканская молодежная научная конференция. В этом году она проводилась уже 18-й раз.

Во время работы конференции выступили молодые исследователи, а также ведущие ученые и специалисты с научными докладами и сообщениями по основным направлениям и перспективам развития науки и промышленности в Северных и Арктических регионах.

Проведение конференции призвано активизировать научно-исследовательскую и инновационную деятельность молодых ученых, способствовать организации междисциплинарных исследований и координации работы советов молодых ученых и специалистов северных регионов.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР «НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С КЕРАМИЧЕСКОЙ ИЛИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ»**

4 апреля 2018 г. в Институте химии проведен Всероссийский семинар «Новые композиционные материалы с керамической или полимерной матрицей» при методической и финансовой поддержке Уральского отделения РАН.

Научная программа семинара включала доклады научных сотрудников Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарского госуниверситета им. П.Сорокина, Ухтинского государственного технического университета, Южно-Уральского госуниверситета (Челябинск), Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики.

1. Концепция модульного конструирования макроячеистых керамических материалов на основе MAX фазы  $Ti_3SiC_2$  для жёстких условий эксплуатации (П.В. Истомин, А.В. Надуткин, Е.И. Истомина, В.Э. Грасс, ИХ, Сыктывкар).

2. Физико-химические свойства и применение наноструктурированных пленок на основе оксидов алюминия и железа (В.И. Михайлов, ИХ, Сыктывкар).

3. Взаимодействие слоистого силиката с полусинтетическими и синтетическими порфиринами (И.В. Лоухина, А.Ю. Бугаева, О.М. Старцева, И.С. Тарабукина, Т.К. Рочева, Д.В. Белых, ИХ, Сыктывкар).

4. Наноструктурированные гибридные материалы на основе полисахаридов и оксидов металлов (И.С. Мартаков, ИХ, Сыктывкар).

5. Новые подходы к формированию микро-структуры полимерных композитов (П.А. Ситников, ИХ, Сыктывкар).

6. Ниобаты и титанаты висмута для новых функциональных композиционных материалов (Н.С. Жук, СыктГУ, Сыктывкар).

7. ПВХ материалы для машиностроения, модифицированные волластонитом и циклокарбонатами (Р.В. Кожевников, ООО "Комитекс ЛИН", Сыктывкар).

8. Комплексы и кластеры воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе. Термодинамические характеристики (М.А. Засовская, УГТУ, Ухта).

9. Влияние  $Al_2O_3$  на краевой угол смачиваемости эпоксиполимерного композита на различных поверхностях (Т.А. Григорьева, УГТУ, Ухта).

10. Разработка новых мезопористых стеклоуглеродных композитов (Д.А. Жеребцов, ЮУрГУ, Челябинск).

11. Модификация поверхности функциональных материалов наноразмерными оксидами металлов с использованием золь-гель метода (П.В. Кривошапкин, ИТМО, СПб).

12. Химико-биологический кластер Университета ИТМО: возможности и перспективы (П.В. Кривошапкин, ИТМО, СПб).

## ХІ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»

27–31 мая 2019 г. в Сыктывкаре состоялась ХІ Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ», сателлитная конференция ХХІ Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 150-летию Периодической системы химических элементов. Конференция была организована Институтом химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и проводилась на базе Института химии и Института физиологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

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

1. Состав, структура, химические свойства низкомолекулярных компонентов растительного сырья; синтез аналогов и производных природных соединений; биологическая активность.

2. Выделение, направленный синтез, модификация, физико-химические и структурные исследования, биологическая активность биополимеров.

3. Лесохимия. Химическая технология и биотехнология веществ и материалов, в том числе композиционных; экологические аспекты переработки растительных ресурсов.

Сборник материалов ХІ Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» содержит 232 тезиса. Список авторов докладов включает 589 чел. из России, Беларуси, Казахстана, Киргизии, Узбекистана, Германии, Китая, Монголии и др.

Очное участие в работе конференции приняли более 150 чел., среди которых три члена-корреспондента РАН, 19 докторов, 48 кандидатов наук, научные сотрудники, аспиранты и студенты.

На конференции были представлены работы ученых академических институтов и ВУЗов из **Архангельска** (ФИЦ Комплексного изучения Арктики РАН, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова), **Владивостока** (Дальневосточный федеральный университет), **Иванова** (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), **Казани** (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казанский государственный медицинский университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Ка-

занский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН, Казанский национальный исследовательский технологический университет), **Липецка** (Липецкий государственный технический университет), **Москвы** (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Университет «Дубна», АО «Щелково Агрохим», ООО «Глобалхимфарм»), **Нижнего Новгорода** (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, АО «Управляющая компания Биохимического холдинга ОРГХИМ»), **Перми** (Институт технической химии УрО РАН), **Санкт-Петербурга** (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)), **Саратова** (Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН), **Сургута** (Сургутский государственный университет), **Сыктывкара** (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Институт физиологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина), **Томска** (Томский политехнический университет), **Уфы** (Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Башкирский государственный университет).

Во время работы конференции было представлено 15 пленарных докладов и лекций. На двух научных секциях конференции представлено и обсуждено 50 устных и 30 стендовых докладов.

Участники конференции отметили высокий уровень и актуальность представленных докладов и сообщений, широкий круг рассмотренных вопросов. Доклады отличались существенной новизной, высоким уровнем и отражали достижения в области фундаментальных и прикладных исследований по химии и техноло-



гии растительных веществ. Результаты, полученные авторами, уже находят применение в практике или могут быть рекомендованы к использованию.

Проведен конкурс на лучший научный доклад. По результатам работы конференции и школы молодых ученых были выбраны лучшие устные и стендовые доклады. Победителям вручены дипломы и призы.

В рамках культурной программы для участников конференции были проведены экскурсии в Геологический музей им. А.А. Чернова Института геологии и в музей археологии Института языка, литературы и истории ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; пешая экскурсия по г. Сыктывкару; посещение финно-угорского этнопарка.

*Конференция проходила при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-20038); ООО «РЕАТОРГ» (г. Москва); ООО «ГалаХим» (г. Москва).*

**На заседании конференции принято следующее решение:**

1) Одобрить работу XI Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ».

2) Считать целесообразным продолжение работ в области всестороннего изучения и практического применения растительных веществ.

3) Обратить особое внимание на максимально возможную интеграцию усилий академической, вузовской и отраслевой науки.

4) Разместить материалы XI Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» в электронном виде на сайте конференции.

5) Провести следующую Всероссийскую научную конференцию с международным участием и школу молодых ученых «Химия и технология растительных веществ» через два года – в 2021 г. Даты и место проведения конференции будут определены дополнительно.





## Юбилеры

### Глабай Светлана Владимировна



10 февраля 2018 г. отметила юбилей ведущий специалист по охране труда в Институте химии **Светлана Владимировна Глабай**.

Светлана Владимировна родилась в с. Верхний Услон Верхнеуслонского района Татарской АССР. В 1985 г. окончила среднюю школу и поступила в Казанский институт физической культуры и спорта. В студенческие годы Светлана Владимировна серьезно занималась плаванием, баскетболом, участвовала в межвузовских соревнованиях по хоккею на траве.

Выйдя замуж и переехав с семьей на север, С.В. Глабай успела поработать в различных сферах: в 1990-х гг. работала в строительной организации. Затем в 2001 г. поступает в Сыктывкарский государственный университет на исторический факультет.

Ее организаторские способности и энергия позволяют организовать свою компанию, которая успешно существует пять лет. В 2006 г. она устраивается на работу начальником отдела снабжения в Сыктывкарский государственный университет; в 2014 г. становится специалистом по охране труда в Академии госслужбы.

В апреле 2017 г. Светлана Владимировна приходит на работу в Институт химии Коми НЦ УрО РАН. Успешно проходит переподготовку, получает диплом «Охрана труда. Безопасность» и становится ведущим специалистом по охране труда.

За время работы С.В. Глабай зарекомендовала себя как инициативный сотрудник. Обладает высоким уровнем квалификации, достаточным опытом и практическими знаниями, по многим вопросам может дать исчерпывающую консультацию. Хорошо знает постановку учета и отчетности по охране труда. Свободно ориентируется в вопросах безопасности и охраны труда.

С.В. Глабай постоянно совершенствует свои знания, проходит обучение на различных курсах, посещает семинары и вебинары.

Светлана Владимировна ведет здоровый образ жизни, посещает спортивную секцию, любит лес и рыбалку.

Светлана Владимировна оптимистичная, энергичная, жизнерадостная, всегда находится в гуще институтских событий, принимая в них самое активное участие. Пользуется уважением коллег.

## Демин Валерий Анатольевич



9 марта 2018 г. отметил 70-летний юбилей доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров **Валерий Анатольевич Демин**.

Валерий Анатольевич родился в г. Воркуте. После окончания средней школы поступил сначала в ЛТИ ЦБП (г. Ленинград), затем перевелся на химико-технологический факультет Ленинградской лесотехнической академии (ЛТА) им. С. М. Кирова, после окончания которой работал и.о. младшего научного сотрудника лаборатории бумаги Центрального научно-исследовательского института бумаги (ЦНИИБ, пос. Правдинский, Московская обл.).

В 1972–1975 гг. обучался в очной аспирантуре Коми филиала АН СССР (Сыктывкар). В 1979 г. защитил диссертацию кандидата технических наук на тему «Исследование процесса электрохимической отбелки сульфатной целлюлозы» (науч. рук. проф. Б.Д. Богомолов, с.н.с. В.Д. Давыдов в Рижском Институте химии древесины АН СССР) по специальности 05.21.03 «Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги».

Валерий Анатольевич проработал в Отделе химии, а затем Институте химии 45 лет. С 1996 по 2009 г. работал в должности заведующего лабораторией химии древесины.

В 1997 г. успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук в Институте органической химии УНЦ РАН (г. Уфа) по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по теме «Окислительная деструкция лигнина и целлюлозы пероксиреагентами».

Юбиляр – ведущий специалист в области физико-химии и химии древесины. Областью профессиональных интересов Валерия Анатольевича является изучение окислительных процессов в дре-

весине; деструкция биополимеров в технологических процессах целлюлозно-бумажного производства; кинетика и термодинамика процессов окислительной делигнификации целлюлозных материалов и их структурно-химическая модификация.

Он автор и соавтор более 300 научных работ: в том числе двух монографий, 160 научных статей, 30 научных и хозяйственных отчетов, 36 патентов РФ и авторских свидетельств СССР, двух сертифицированных методик выполнения измерений для целей государственного экологического контроля, шести учебных и учебно-методических пособий.

Валерием Анатольевичем внесен крупный вклад в изучение проблемы реакционной способности лигнина в процессах окислительной делигнификации технической целлюлозы, в развитие теории процессов отбелки и деструкции целлюлозы под действием пероксиреагентов. Им разработана концепция селективного комплексного химического воздействия при последовательных обработках лигнина перокси-реагентами: озоном и пероксидом водорода. В результате фундаментальных и прикладных исследований им разработан новый подход к комбинированному окислительному воздействию на остаточный лигнин технической целлюлозы в процессах отбелки, как последовательности обработок нуклеофильными и электрофильными реагентами в условиях основного и кислотного катализа, обеспечивающих селективную делигнификацию; разработаны методы активации лигнина кислотами и пероксикислотами в процессах отбелки; разработана концепция комплементарности стадий окислительной деструкции лигнина реагентами различной природы.

Практическим приложением научных исследований Валерия Анатольевича являются изобретения по экологически безопасной технологии отбелки сульфатной целлюлозы, модификации сульфатной и хлопковой целлюлозы в микрокристаллическую целлюлозу, кулонометрическому анализу, способам получения абсорбентов для поглощения нефтепродуктов при экологических катастрофах и способам очистки акваторий при разливах нефти, экологическому мониторингу (методика выполнения измерений на определение лигнинных веществ в природных и сточных водах). Технические решения прошли опытную проверку в производственных условиях в АО «Монди СЛПК».

Под руководством В.А. Демина защищены шесть кандидатских диссертаций. Стаж его педагогической работы в образовательных организациях высшего профессионального образования составляет более 20 лет. Он является заведующим кафедрой целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии Сыктывкарского лесного института. Им проведена большая организационно-методическая работа по лицензированию новой специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», созданы лаборатория и класс промышленной экологии, налажен учебный процесс по дисциплинам «Химия древесины и синтетических полимеров», «Химия процессов целлюлозно-бумажного производства», «Органическая химия», «Физика древесины», «Технология целлюлозы».

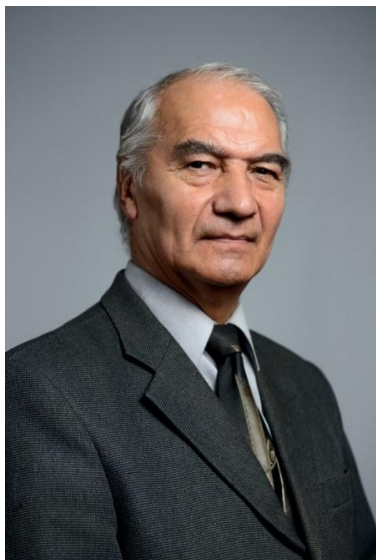
Валерий Анатольевич ведет научно-организационную деятельность. В 2000–2009 гг. Валерий Анатольевич был членом Общего собрания РАН от Института химии Коми НЦ УрО РАН, является членом Ученых советов Сыктывкарского лесного института, Института химии Коми НЦ УрО РАН, экспертного совета по проблеме «Химия и технология

переработки растительного сырья (ХТРС)», экспертом программ научных исследований УрО РАН, членом Коми республиканского экспертного совета, членом редакционного совета Международного научного издания «Современные фундаментальные и прикладные исследования» (с 2012 г.).

Заслуги В.А. Демина в научной деятельности отмечены Почетными грамотами Академии наук РФ и Республики Коми. Он награжден знаком «Изобретатель СССР». В 2007 г. В.А. Демину присвоено звание «Заслуженный работник Республики Коми». В 2013 г. он награжден Почетной грамотой Министерства образования РФ. Валерий Анатольевич в составе коллектива сотрудников лаборатории химии растительных полимеров является лауреатом Премии Правительства Республики Коми 2014 г. в области научных исследований за цикл работ «Фундаментальные и прикладные основы ресурсосберегающих биотехнологий для создания полифункциональных продуктов из растительного сырья Республики Коми».

Мастер спорта СССР, неоднократный чемпион Коми АССР и призер первенств ЦС «Динамо» (Ленинград) по конькобежному спорту (1965–1978 гг.).

## Садыков Раис Асхатович



18 июля 2018 г. свой 70-летний юбилей отметил доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования **Садыков Раис Асхатович**.

Раис Асхатович родился в с. Чишмы Чишминского района Республики Башкортостан. В 1971 г. закончил физический факультет Новосибирского государственного университета. В 1971–1974 гг. учился в аспирантуре Башкирского филиала АН СССР, затем был принят в Институт химии Башкирского филиала АН СССР в качестве младшего научного сотрудника, затем – старшего научного сотрудника. В 1992 г. переведен в новый Институт нефтехимии и катализа сначала АН РБ, впоследствии Институт нефтехимии и катализа РАН на должность старшего научного сотрудника. В 1977 г. ему присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук. В 2009 г. – доктора химических наук.

В Институт химии Коми НЦ УрО РАН Раис Асхатович принят на работу в 2009 г. на должность

заведующего лабораторией физико-химических методов исследования. На должности заведующего лабораторией им проведены работы по существенному укреплению материально-технической базы лаборатории, по оптимальному обеспечению сотрудников Института результатами анализа методами ЯМР, ИК, УФ, ТГ-ДСК, МС-ВЭЖХ, ГЖХ, элементного анализа, ЭПР и обеспечению бесперебойной работы оборудования лаборатории.

Под руководством и при непосредственном участии Р.А. Садыкова проводится исследование физико-химических свойств новых фенолов с терпеновыми заместителями (терпенофенолы) с целью выявления причины их уникально высокой антиоксидантной активности. Найден условия стабилизации и методом ЭПР определены структуры феноксильных радикалов, полученных при окислении терпенофенолов. Методом ЯМР изучены эффекты комплексообразования диборнола – наиболее активного антиоксиданта с растворителями за счет межмолекулярных водородных связей. Под руководством Раиса Асхатовича методом 2D-спектроскопии ЯМР проведены дополнительные эксперименты и подготовлена защита кандидатской диссертации В.А. Белого. Совместно с лабораторией окислительных процессов поставлена работа по исследованию кинетики и механизма окисления сераорганических соединений диоксидом хлора.

К научным интересам Раиса Асхатовича можно отнести механизм радикальных реакций, ЭПР и ЯМР спектроскопия, антиоксиданты, спиновая химия.

Научно-организационная деятельность Р.А. Садыкова в Институте отмечена Почетной грамотой Института химии Коми НЦ УрО РАН в 2010 г. и Почетной грамотой РАН в 2014 г.



## Рубцова Светлана Альбертовна



21 января 2019 г. отметила юбилей доктор химических наук, заведующая лабораторией химии окислительных процессов, Врио директора Института химии **Светлана Альбертовна Рубцова**.

В 1981 г. после окончания кафедры органической и биологической химии химико-биологического факультета СГУ Светлана Альбертовна была принята в отдел химии Коми филиала Академии наук СССР. Талант исследователя и организаторские способности позволили ей стать одним из ведущих специалистов Института химии, где она прошла путь от старшего лаборанта до руководителя Института.

С самого начала своей трудовой деятельности Светлана Альбертовна посвятила себя исследованиям в области сероорганических соединений и органической химии.

После окончания аспирантуры 26 июня 1996 г. на заседании Диссертационного совета в Нижегородском государственном техническом университете она успешно защитила кандидатскую диссертацию «Терпены и их производные сульфатного скипидара и камфорного масла».

В 2012 г. С.А. Рубцова защитила докторскую диссертацию «Хемо-, стерео- и энантиоселективное окисление сульфидов и дисульфидов».

Научная деятельность Светланы Альбертовны удачно совмещалась с административной работой. В апреле 2000 г. в Институте была создана лаборатория сероорганических соединений под ее руководством, переименованная в 2009 г. в лабораторию химии окислительных процессов. До настоящего времени, находясь под руководством Светланы Альбертовны, коллективом этого подразделения

Института химии были разработаны новые химические реакции с использованием диоксида хлора, который широко используется в целлюлозно-бумажной промышленности для отбели целлюлозы и в водоподготовке для очистки и обеззараживания воды, открыты новые реакции его взаимодействия с сернистыми соединениями в ходе получения сульфохлоридов, выявлено новое направление получения трисульфидов с участием терпеноидов и дисульфидов. Полученные результаты имеют не только фундаментальное значение, но и перспективы для практического применения. Под руководством С.А. Рубцовой это перспективное направление, связанное с разработкой селективных методов окисления сераорганических соединений, получило дальнейшее развитие. Целью данных исследований является получение новых физиологически активных веществ на основе природных соединений. На сегодняшний день в лаборатории разработаны методы функционализации терпеноидов и получены новые сера-, кислород-, азот-, фторсодержащие терпеноиды с противомикробной, антиоксидантной и мембранопротекторной активностями, имеющие перспективное практическое значение в промышленности и медицине.

Со своими коллегами за цикл работ «Комплексная переработка сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара для получения практически важных продуктов и решения экологических проблем» С.А. Рубцова удостоена премии Правительства Республики Коми в области научных исследований (2012 г.).

С 2002 по 2016 г. Светлана Альбертовна занимает должность заместителя директора по научной работе, решает сложные организационные и научные задачи, участвует в организации и проведении научных мероприятий, неизменно входит в состав организационного комитета Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ».

С 2016 г. С.А. Рубцова возглавляет Институт химии в должности ВРИО директора Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Светлана Альбертовна является руководителем тем НИР, проектов РФФИ, УрО РАН. Ведет научно-педагогическую работу как председатель государственной экзаменационной комиссии в Сыктывкарском лесном институте и научный руководитель аспирантов в Институте химии. Под ее руководством



защищено девять кандидатских диссертаций. В настоящее время является руководителем двух аспирантов.

Является членом редколлегии журналов «Известия Коми НЦ УрО РАН» и «Теоретическая и прикладная экология», сборника «Ежегодник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН».

С.А. Рубцова автор более 300 публикаций, в том числе 35 патентов на изобретение.

Имеет награды: Почетное звание «Заслуженный работник Республики Коми», Почетная грамота Республики Коми, Почетная грамота Министерства экономического развития Республики Коми, Почетная грамота Министерства образования, Почетная грамота Российской академии наук.

## *Зайнуллина Елена Николаевна*



20 февраля 2019 г. свой юбилей отметила научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования **Елена Николаевна Зайнуллина**.

В 1981 г. Елена Николаевна после окончания химико-биологического факультета Сыктывкарского государственного университета была распределена на работу в Отдел химии Коми филиала АН СССР на должность старшего лаборанта.

В 1986 г. она окончила очную аспирантуру Коми филиала Академии наук СССР по специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных веществ».

С 1991 г. работала в аналитической группе лаборатории лесохимии на ЯМР-спектрометрах марки TESLA. Самостоятельно освоила и применила на практике метод декаплинга. Изучила основы работы химика-аналитика на хроматографе «Кристалл 2000», ИК-спектрометре.

С 2007 г. – ведущий технолог, а с декабря 2018 г. – научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования в группе ядерно-магнитного резонанса.

Елена Николаевна Зайнуллина зарекомендовала себя как ответственный, добросовестный и трудолюбивый работник. Самостоятельно изучила основы работы со спектрометрами ЯМР и освоила методики экспериментов на этих приборах, стала высококвалифицированным специалистом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса. Елена Николаевна обладает высокой работоспособностью: она своевременно и качественно проводит подготовку образцов для снятия спектров, выполняет снятие спектров в минимальные сроки, хорошо знает методические и нормативные материалы.

Является активным соисполнителем работ по различным грантам РФФИ, целевым программам, интеграционным проектам фундаментальных научных исследований. Е.Н. Зайнуллина – соавтор 22 научных работ, в том числе в зарубежном издании, и авторского свидетельства СССР.

Елена Николаевна Зайнуллина в коллективе Института пользуется авторитетом среди коллег, принимает активное участие в общественной жизни, в течение 15 лет входила в профсоюзный комитет Института.

Е.Н. Зайнуллина принимала самое активное участие в спортивной жизни Института и Коми научного центра. Она является абсолютной чемпионкой Коми НЦ УрО РАН по лыжным гонкам среди женщин. Как представитель Коми НЦ Елена Николаевна неоднократно выезжала на соревнования в рамках Всероссийской лыжной Академиады. Она всегда занимала в этих соревнованиях призовые места.

За многолетний добросовестный труд Елена Николаевна Зайнуллина отмечалась многими поощрениями, в том числе была награждена бронзовой медалью ВДНХ СССР, Почетной грамотой Министерства развития промышленности и транспорта Республики Коми, Почетной грамотой Уральского отделения РАН, Почетной грамотой Коми научного центра, Почетной грамотой Российской Академии наук. Елена Николаевна имеет звание Ветеран труда Коми научного центра УрО РАН.

## Кучин Александр Васильевич



31 мая 2019 г. отметил 70-летний юбилей член-корреспондент Российской академии наук, профессор, доктор химических наук Александр Васильевич Кучин.

Александр Васильевич родился в г. Баку в 1949 г. В 1971 г. – окончил Уфимский нефтяной институт и был распределен в Институт химии Башкирского филиала АН СССР (сейчас – Институт органической химии Уфимского научного центра РАН), где проработал до 1990 г. В 1990 г. – был избран заведующим Отдела химии Коми научного центра УрО РАН. В конце 1995 г. Отдел был преобразован в Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН (Постановление Президиума РАН от 19.12.1995 г.). С 1995 по 2016 гг. А.В. Кучин – директор Института химии Коми НЦ УрО РАН.

В 1976 г. А.В. Кучиным была защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, в 1989 г. – докторская, в 1997 г. – получено звание профессора по специальности «Органическая химия». В 2000 г. он избран членом-корреспондентом РАН.

Александр Васильевич Кучин – известный ученый, химик-органик, ведущий специалист в области органического и металлоорганического синтеза, внесший существенный вклад в развитие химии и технологии алюминийорганических соединений (АОС). А.В. Кучин является одним из пионеров широкого использования алюминийорганических соединений как реагентов в тонком органическом синтезе. Им разработаны новые методы синтеза кетонов, алленов, аллильных спиртов, аминов, кислот,

эфиров, сульфидов и других соединений; открыты перегруппировки, протекающие под действием АОС, предложены реагенты гидроалюминирования с уникальной активностью и селективностью, найдены методы стереоселективного восстановления кетонов. Предложенные методы нашли широкое применение в полном синтезе феромонов, простагландинов, лейкотриенов и других низкомолекулярных биорегуляторов.

А.В. Кучин внес значительный вклад в создание и развитие Института химии Коми научного центра УрО РАН, является основателем и лидером признанной научной школы «Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья». Основные направления научной деятельности коллектива это: научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья; органический синтез новых веществ и материалов, асимметрический синтез; получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопrenoидов, липидов и природных порфиринов.

Под его руководством разработан оригинальный экологически безопасный способ комплексной переработки древесной зелени, позволяющий повысить выход экстрактивных веществ в два-три раза по сравнению с известными методами. Впервые показано положительное влияние низкомолекулярных компонентов древесной зелени пихты на продуктивность сельскохозяйственных животных, предложены препараты ростстимулирующего и фунгицидного действия на основе древесной зелени ели и пихты. Разработаны высокоэффективные способы очистки сульфатного скипидара, выделения полипrenoлов из сульфатного мыла. Для селективного окисления S, O и N-содержащих соединений предложен диоксид хлора и разработаны методы его использования. Разработаны новые методы асимметрического синтеза и получены уникальные хиральные молекулы с высокой физиологической активностью.

А.В. Кучин является руководителем работ, направленных на создание лекарственных препаратов для лечения социально-значимых заболеваний. Разработаны инновационные фармакологические субстанции на основе терпенофенолов, обладающие комплексным влиянием на гемореологию, сосудисто-тромбоцитарный гемостаз и антиоксидантной, нейропротективной, ретинопротекторной ак-

тивностями, а также влияющие на мозговой кровоток. С целью создания новых фармакологически активных производных растительных полисахаридов и полимерных систем для транспорта низкомолекулярных фармакофоров получены поликатионные и полианионные модификации линейных полисахаридов.

Важное место в деятельности А.В. Кучина занимает подготовка научных кадров. Среди его учеников 18 кандидатов и три доктора наук. При непосредственном участии Александра Васильевича создана базовая кафедра химии в Институте естественных наук Сыктывкарского государственного университета имени Питирима Сорокина, научно-образовательные центры совместно с Сыктывкарским государственным университетом; Ухтинским государственным техническим университетом; Кировской государственной медицинской академией.

Александр Васильевич Кучин – автор и соавтор более 900 научных работ, 120 патентов и авторских свидетельств РФ.

Активная научно-исследовательская работа Александра Васильевича отмечена премиями и наградами РАН: лауреат Премии имени А. Н. Несмеянова; Премии имени академика И. Я. Постовского. Награжден медалью «За заслуги перед Отечеством» 2 ст., орденом Дружбы. Александру Васильевичу присвоено почетное звание «Заслуженный работник Республики Коми». Высокую оценку получила его изобретательская деятельность. А.В. Кучин имеет знак «Изобретатель СССР», почетную медаль Международной академии авторов научных открытий и изобретений «За заслуги в деле изобретательства», медаль имени академика И.Я.Постовского, почетное звание «Заслуженный изобретатель Российской Федерации».

## Удоратина Елена Васильевна



24 июня 2019 г. отметила юбилей кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник и заведующая лабораторией химии растительных полимеров **Елена Васильевна Удоратина**.

Елена Васильевна получила высшее образование в Ленинградской лесотехнической академии им. С.М. Кирова по специальности «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства». После окончания учебы была распределена в Отдел химии Коми НЦ УрО РАН, где была принята на работу в должности стажера-исследователя лаборатории химии древесины. В то время она проводила исследования по отбелке целлюлозы экологически безопасными реагентами, физико-химии процессов окислительной деструкции лигнина пероксидными реагентами, изучала кинетику и избирательность процессов сольволитической делигнификации сульфатной целлюлозы.

В 2003 г. Е.В. Удоратина защитила диссертационную работу по специальности 05.21.03 «Влияние сольволиза на процессы делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода» в Архангельском государственном техническом университете.

В 2011 г. была назначена заведующей лабораторией химии растительных полимеров.

В 2013 г. ей присвоено ученое звание доцента по специальности 05.21.03.

Елена Васильевна специализируется по исследованию и разработке методов структурно-химической модификации и функционализации биополимеров (полисахаридов, лигноцеллюлоз), по созданию на их основе новых материалов, в том числе микро-, наноструктурированных и композиционных; занимается выделением и идентификацией растительных макромолекул, выявлением взаимосвязи между химической структурой и свойствами получаемых биополимерных продуктов и материалов.

Она автор и соавтор более 170 научных работ, в том числе 43 статей, опубликованных в рецензируемых журналах, 12 патентов. Является руководителем плановых тем НИР лаборатории Института химии, проектов, выполняемых по программам Президиума, УрО РАН, хозяйственных работ.

Елена Васильевна с 1999 по 2010 гг. преподавала на кафедре целлюлозно-бумажное производство, лесохимия и промышленная экология в Сыктывкарском лесном институте. Проводила практические занятия по курсам «Химия процессов ЦБП» и «Химия древесины и сополимеров» со студентами, обучающимися по специальности «Технология химической переработки древесины».

Елена Васильевна является членом Ученого совета Института химии, членом профкома первичной профсоюзной организации, членом рабочей группы по развитию биотехнологий в Республике Коми (рук. Минпром РК). Принимает участие в ряде рабочих совещаний представителей министерств, науки, образования и бизнеса по реализации инвестиционных проектов РК.

Научная и общественная деятельность Е.В. Удоратиной отмечена благодарностями и почетными грамотами Института химии, Коми НЦ, УрО РАН, РАН, Республики Коми. В 1998 г. была удостоена именной стипендии Главы Республики Коми для молодых ученых. Лауреат премии Правительства Республики Коми в области научных исследований за цикл работ «Фундаментальные и прикладные основы ресурсосберегающих биотехнологий для создания полифункциональных продуктов из растительного сырья Республики Коми» (2014 г.).



## Кожемякина Тамара Ивановна



27 декабря 2019 г. отпраздновала юбилей ведущий инженер по материально-техническому снабжению Института химии **Тамара Ивановна Кожемякина**.

Тамара Ивановна родилась в г. Сыктывкаре. После окончания средней школы №12 поступила в для работы директора, проверяла правильность оформления подготовленных проектов документов. Организация приема посетителей, содействие оперативному рассмотрению просьб и предложений работников, создание условий для эффективной работы директора Института и всей администрации – все эти функции успешно выполнялись Т.И. Кожемякиной.

С июля 2017 г. Тамара Ивановна работает ведущим инженером по материально-техническому снабжению Института. Она получает и выдает химические реактивы для работы в лабораториях, обеспечивая бесперебойную научную работу со-

Коми государственный педагогический институт на естественно-географический факультет.

17 сентября 1974 г. Т.И. Кожемякина устроилась на работу старшим лаборантом в Отдел химии Коми филиала АН СССР.

Тамара Ивановна более 45 лет работает в Институте, она стояла у истоков его формирования. За время работы проявила себя активным, трудолюбивым и исполнительным работником, освоила комплекс химических и физико-химических методов анализа по рудам, минералам, водным и органическим растворам. Во многом благодаря ее анализам выполнен значительный объем работ, который позволил разработать технологическую схему важного металлургического процесса – сернокислотной переработки титановых руд и бокситов. Тамара Ивановна – автор и соавтор более 27 научных работ и отчетов.

С января 2001 г. Тамара Ивановна работала в должности помощника директора. За это время проявила себя как грамотный специалист, ответственно относящийся к своим обязанностям. По поручению директора Института Тамара Ивановна принимала участие в решении вопросов административно-хозяйственной деятельности, готовила и принимала документы и материалы, необходимые трудников. Следит за своевременным пополнением склада реактивов, всегда на связи по данному вопросу с заведующими лабораториями и директором Института.

Тамара Ивановна пользуется огромным уважением и авторитетом среди коллег.

За время работы Тамара Ивановна имеет многочисленные благодарности и поощрения. Она награждена Почетной грамотой УрО РАН, Почетной грамотой РАН, Почетной грамотой Коми научного центра, Почетной грамотой МО ГО «Сыктывкар». Имеет звание Ветеран труда Коми научного центра УрО РАН.

## *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.

В соответствии с Приказом №39 от 11.04.2016 г., подписанным директором Института химии Коми НЦ УрО РАН А.В. Кучиным, полномочия Ученого совета Института химии Коми НЦ УрО РАН продлены сроком на 5 (пять) лет.

### *Председатель совета*

КУЧИН

Александр Васильевич  
член-корреспондент РАН

БЕЛЫХ

Дмитрий Владимирович  
доктор химических наук

### *Зам. председателя*

РУБЦОВА

Светлана Альбертовна  
доктор химических наук

БОЙКО

Евгений Рафаилович  
доктор медицинских наук

### *Ученый секретарь совета*

КЛОЧКОВА

Ирина Владимировна  
кандидат химических наук

УДОРАТИНА

Елена Васильевна  
кандидат химических наук

ДЁМИН

Валерий Анатольевич  
доктор химических наук

ПИЙР

Ирина Вадимовна  
доктор химических наук

РЯБКОВ

Юрий Иванович  
доктор химических наук

ИСТОМИН

Павел Валентинович  
кандидат химических наук

САДЫКОВ

Раис Асхатович  
доктор химических наук

КРИВОШАПКИН

Павел Васильевич  
кандидат химических наук

ЧУКИЧЕВА

Ирина Юрьевна  
доктор 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](mailto:info@chemi.komisc.ru)  
<http://www.chemi.komisc.ru>

*Временно исполняющая обязанности директора  
Института химии ФИЦ 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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:udoratina-ev@chemi.komisc.ru)

*Заведующий лабораторией  
ультрадисперсных систем*  
**Петр Александрович СИТНИКОВ**  
кандидат химических наук  
(8212) 21-99-16  
[sitnikov-pa@chemi.komisc.ru](mailto:sitnikov-pa@chemi.komisc.ru)

*Заведующий лабораторией  
физико-химических методов исследования*  
**Владимир Александрович БЕЛЫЙ**  
кандидат химических наук  
(8212) 24-33-04 (доб. 49)  
[skeyling@yandex.ru](mailto:skeyling@yandex.ru)

*Заведующая лабораторией  
медицинской химии*  
**Ольга Александровна ЗАЛЕВСКАЯ**  
кандидат химических наук  
(8212) 21-99-47  
[zalevskayaoa@rambler.ru](mailto:zalevskayaoa@rambler.ru)

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

*Главный инженер по патентной  
и изобретательской работе*  
**Любовь Бореовна ПЕЧЕРСКАЯ**  
(8212) 44-57-89  
[pecherskaya@list.ru](mailto:pecherskaya@list.ru)

*Ведущий специалист по кадрам*  
**Ольга Евгеньевна БАЛДЕНКОВА**  
(8212) 24-33-04  
[kadry@chemi.komisc.ru](mailto:kadry@chemi.komisc.ru)

*Ведущий юрист-консульт*  
**Александр Владимирович КАПИТОНОВ**  
(8212) 21-99-47  
[sfif111@mail.ru](mailto:sfif111@mail.ru)

*Главный бухгалтер*  
**Татьяна Витальевна ЛОБАНОВА**  
(8212) 21-99-18  
[lobanova-tv@chemi.komisc.ru](mailto:lobanova-tv@chemi.komisc.ru)

*Помощник директора*  
**Альбина Фоатовна БУГАЕВА**  
(8212) 21-84-77  
[bugayova-af@chemi.komisc.ru](mailto:bugayova-af@chemi.komisc.ru)

*Заведующая канцелярией*  
**Марина Владимировна ДРУГОВА**  
(8212) 21-99-47  
[chemi@ksc.komisc.ru](mailto:chemi@ksc.komisc.ru)

*Ежегодник  
Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – 2020*

Печатается по решению Ученого совета Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

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

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

