

Лаборатория химии растительных полимеров важнейшие 2017 год

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

Регистрационный номер: 115041410121

Научный руководитель: зав. лабораторией химии растительных полимеров к.х.н., доцент Удортина Е.В.

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

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

Руководитель: зав. лаборатории химии растительных полимеров к.х.н., доцент Удортина Е.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

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

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

Carbohydrate Polymers. 2017. 175. 699-711. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.022 (IF: 4.811)

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

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

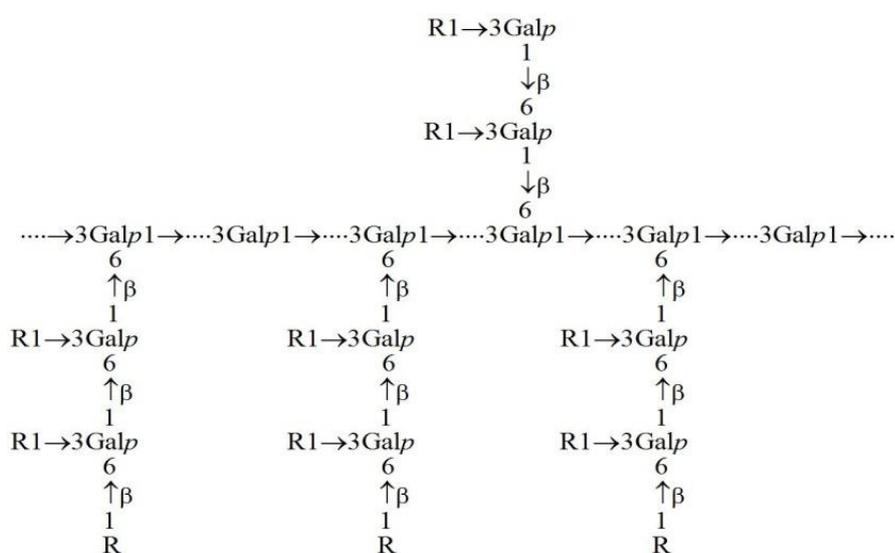
Руководитель: зав. лаборатории химии растительных полимеров к.х.н., доцент Удортина Е.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Главная цепь макромолекулы арабиногалактановых белков ели представлена остатками 1,3-связанной β -D-галактозы и 3,6-ди-O-замещенной β -D-галактозы. Особенностью структуры является присутствие остатков

необычного моносахарида 4-*O*-Me- α -L-фукозы, не встречавшегося ранее ни в пектинах, ни в арабиногалактановых белках, выделенных из других источников. Установлено, что звенья 4-*O*-Me- α -L-фукозы находятся на невозстанавливающих концах боковых цепей углеводной части макромолекулы арабиногалактановых белков и связаны с остатком глюкуроновой кислоты посредством 1,4-связи. Выявлено наличие в структуре большого количества терминальных остатков α -L-арабинозы, α -L-рамнозы и α -L-фукозы.

Carbohydrate Polymers. 2017. 175. 699-711. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.022 (IF: 4.811)



Где R:

- 4-*O*-Me- α -L-Fucp-(1→4)- β -D-GlcpA-(1→6)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Rhap-(1→4)- β -D-GlcpA-(1→6)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf-(1→3)- β -D-Galp(1→3)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf(1→5)- α -L-Araf(1→3)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf(1→5)- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf(1→5)- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- β -D-Galp(1→...
- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- α -L-Araf(1→3)- β -D-Galp(1→...

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

Исполнители: к.х.н., с.н.с. Торлопов

Руководитель: зав. лаборатории химии растительных полимеров к.х.н., доцент Удодатина Е.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Поверхность нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) со стержнеобразной формой, полученных каталитическим сольволизом полисахарида в системе органических растворителей в присутствии 0.25 мольн.% $H_3PW_{12}O_{40}$, со средними размерами частиц 180×8 нм функционалирована методом формирования *O*-эфиров метан- и *p*-толуолсульфоновых кислот в гетерогенной среде. В результате впервые синтезированы мезилаты (НКЦ-Ms) и тозилаты (НКЦ-Ts) со степенью замещения до 7.0 и 11.0 (в расчёте на ангидроглюкозные единицы всего объема биополимерной наночастицы).

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

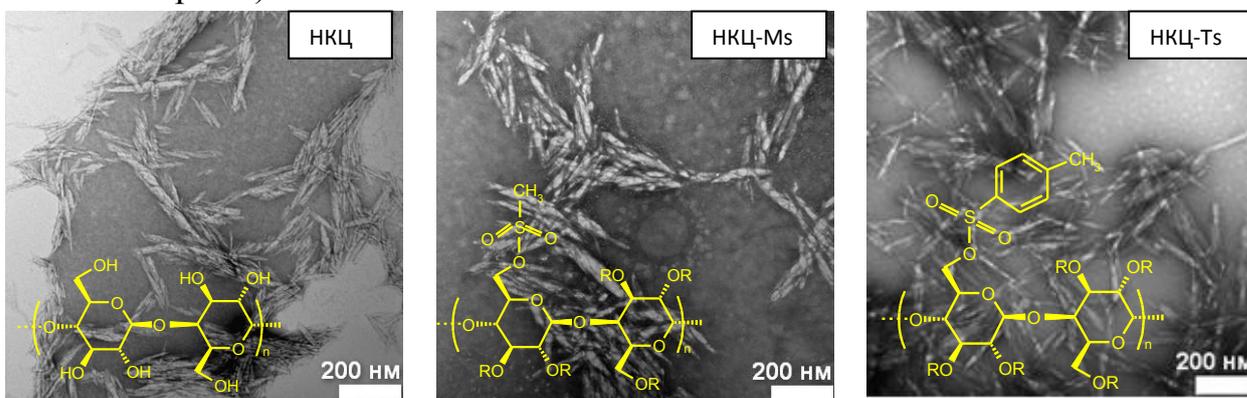


Рисунок - Микрофотографии нанокристаллов целлюлозы до и после функционализации поверхности (ПЭМ, контрастное вещество – $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

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

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

Руководитель: зав. лаборатории химии растительных полимеров к.х.н., доцент Удиратина Е.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Детально исследованы электроповерхностные, молекулярно-гидродинамические, конформационные и оптические свойства гидрозолей нанокристаллов хитина (НКХ) с размерами частиц 200×8 нм, а также факторы и закономерности, определяющие структурообразование в системах НКХ и полиэлектролитных комплексов с их участием. Показано, что введение электролитов (KCl , NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , сульфатированный полиглюкан) приводит к возникновению пространственных структур с переходом от свободнодисперсных к связанно-дисперсным (агрегированным) системам, что кардинальным образом изменяет структурно-механические свойства зольей. Основываясь на данных, полученных методами ротационной и капиллярной вискозиметрии, а также данных метода скоростной седиментации и динамического рассеяния света показано, что смена характера структур и структурообразования в дисперсиях НКХ происходит в интервале концентраций электролита $C(\text{M}_n\text{Cl}_m) = 10 \div 30$ mM. В этом диапазоне наблюдается формирование крупных надмолекулярных структур типа «молекулярной решетки» и исчезновение оптической анизотропии в системах. Найдено, что данный эффект проявляется при введении на порядок меньших концентраций сульфатированного полисахарида. Установлено, что среднее значение коэффициента седиментации частиц НКХ в воде составляет $s = 1500$ S.

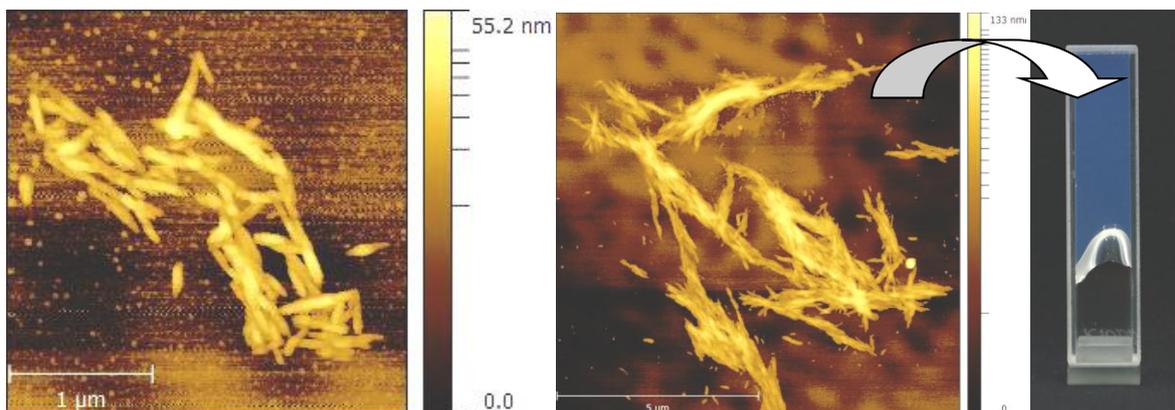


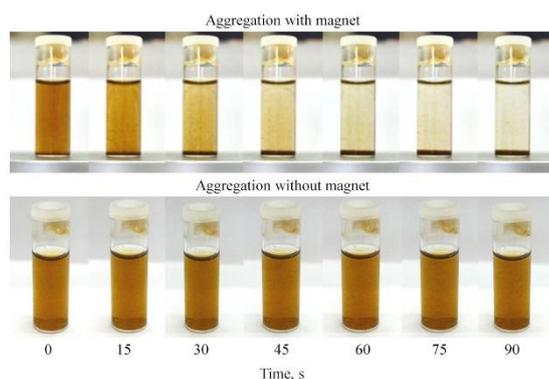
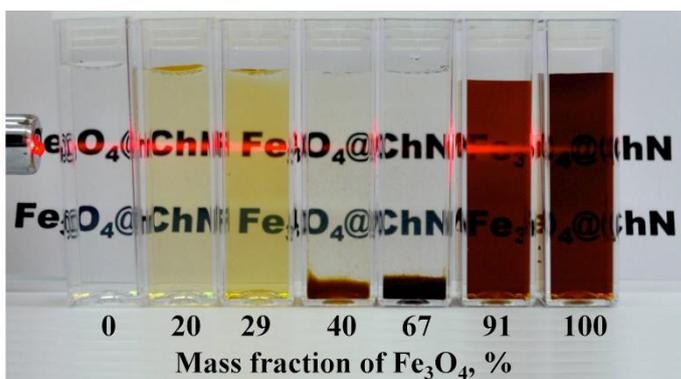
Рисунок - Микрофотографии (атомно-силовая микроскопия) частиц хитина в чистом растворителе (слева), сформировавшихся агрегатов в присутствии KCl, $C(KCl) = 20 \text{ mM}$. Справа фотография образующегося гидрогеля (концентрация дисперсной фазы 0.7 %) при той же концентрации соли
Carbohydrate Polymers. 2017. 174 (15). 1164-1171. Doi: 10.1016/j.carbpol.2017.07.036. IF: 4.811

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

Исполнители: к.х.н., н.с. Михайлов В.И.; к.х.н., н.с. Мартаков И.С.; к.х.н., с.н.с. Торлопов М.А. (лаборатория химии растительных полимеров)

Руководитель: зав. лабораторией ультрадисперсных систем к.х.н, доцент П.А. Ситников

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



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

Исполнители: к.х.н. с.н.с. Щербакова Т.П. (лаборатория химии растительных полимеров), м.н.с. Васенева И.Н. (группа технологии композиционных материалов)

Руководитель: зав. лаборатории химии растительных полимеров к.х.н. Е.В. Удортина

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

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

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

140°C).