**Журнал «Химия и технология органических веществ», № 2(2), 2017**

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел I*** | ***Section I*** |
| **ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ** | **ORGANIC SYNTHESIS** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ  И ВТОРИЧНЫХ АМИДОВ  ЗАМЕЩЕННЫХ 1Н-ПИРАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ** | **PREPARATION OF THE PRIMARY AND SECONDARY AMIDES  OF SUBSTITUTED 1H-PYRAZOL-4-CARBOXYLIC ACIDS** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| М. Е. Жидков,  А. В. Куткин,  С. С. Бобылёв,  Е. Н. Фетисова  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | M. E. Zhidkov,  A. V. Kutkin,  S. S. Bobylev,  E. N. Fetisova  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Осуществлен синтез ряда первичных  и вторичных амидов замещенных 1Н-пиразол-4-карбоновых кислот реакцией соответствующих пиразоло[3,4-d][1,3]оксазин-4-онов  с различными первичными и вторичными аминами. Необходимые пиразоло[3,4-d][1,3]оксазин-4-оны были получены посредством ацилирования эфиров 5-амино-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты различными хлорангидридами арилкарбоновых  и гетероарилкарбоновых кислот, гидролизом образовавшихся этиловых эфиров 5-ариламидо-1-арил-1Н-пиразол-4-карбоновых кислот до самих кислот и циклизацией данных кислот путем кипячения в среде уксусного ангидрида. | Carried out the synthesis of a number primary and secondary amides of substituted 1H-pyrazol-4-caroxylic acids by the reaction of the appropriate pyrazolo[3,4-d][1,3]oxazin-4-ones with various primary and secondary amines. Pyrazolo[3,4-d][1,3]oxazin-4-ones were prepared by the acylation of the esters of 5-amino-1H-pyrazol-4-carboxylic acid with various aryl and heteroarylcarbonyl chlorides, hydrolysis of the obtained ethyl 5-arylamido-1-aryl-1H-pyrazol-4-carboxylates and the cyclization of the obtained acids in the boiling acetic anhydride. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| этиловые эфиры, пиразолы; пиримидины; пиразоло[3,4-d][1,3]оксазин-4-оны; амиды 5-ариламидо-1-арил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты; циклизация; первичные амины; вторичные амины. | ethyl esters; pyrazoles; pyrimidines; pyrazolo[3,4-d][1,3]oxazin-4-ones; 5-arylamido-1-aryl-1Н-pyrazol-4-carboxamides; cyclization; primary amines; secondary amines. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Sridhar R., Perumal P. T., Etti S. Design, synthesis and antimicrobial activity of 1H-pyrasole carboxylates // Bioorg.&Med. Chem. Lett. – 2004. –  V. 14. – P. 6035.  2. Farghaly A.-R., El-Kashef H. Synthesis of some new azoles with antiviral potential // ARKIVOC. – 2006. – V. XI. – P. 76.  3. Nitulescu G. M., Draghici C. Synthesis of new pyrasole derivatives and their anticancer evaluation // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – V. 45. – P. 4914.  4. Gokulan P. D., Jayakar B.,  Alagarsamy V. Synthesis and pharmacological investigation of 5-substituted-3-methylsulfanyl-1H-4-carbocylic ethyl esters as new analeptic and anti-inflammatory agent // Arzneim. – 2012. – V. 62. – P. 457.  5. Жидков М. Е., Куткин А. В.,  Елеев А. Ф. Синтез фторсодержащих производных пиразоло[3,4-d]пиримидинонов. Синтез фторфенилсодержащих 1-фенил-1Н-пиразоло[3,4][1,3]оксазинонов и пиразоло-[3,4-d]-пиримидинонов. Синтез фторфенил­содержащих замещенных амидов 5-(фторбензоиламино)-1-фенил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты и замещенных 5-арил-6-арил-1-фенил-1,5-дигидропиразоло-[3,4-d]-пиримидин-4-онов // Fluorine notes. – 2014. – № 4(95). – P. 3.  6. Жидков М. Е., Куткин А. В.,  Елеев А.Ф. Синтез фторсодержащих производных пиразоло-[3,4-d]-пиримидинонов. Синтез фторфенил­содержащих замещенных амидов 5-(фторбензоиламино)-1-фенил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты и замещенных 5-арил-6-арил-1-фенил-1,5-дигидропиразоло-[3,4-d]-пиримидин-4-онов // Fluorine notes. – 2015. – № 1(98). – P. 1.  7. Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э. Органикум. – М.: Мир, 1992. – C. 474. | 1. Sridhar R., Perumal P. T., Etti S. Design, synthesis and antimicrobial activity of 1H-pyrasole carboxylates // Bioorg.&Med. Chem. Lett. – 2004. –  V. 14. – P. 6035.  2. Farghaly A.-R., El-Kashef H. Synthesis of some new azoles with antiviral potential // ARKIVOC. – 2006. – V. XI. – P. 76.  3. Nitulescu G. M., Draghici C. Synthesis of new pyrasole derivatives and their anticancer evaluation // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – V. 45. – P. 4914.  4. Gokulan P. D., Jayakar B., Alagarsamy V. Synthesis and pharmacological investigation of 5-substituted-3-methylsulfanyl-1H-4-carbocylic ethyl esters as new analeptic and anti-inflammatory agent // Arzneim. – 2012. – V. 62. – P. 457.  5. Zhidkov M. E., Kutkin A. V., Eleev A. F. Synthesis fluorocontaining derivatives of pyrazolo[3,4-d]pyrimidines. Synthesis of fluorocontaining 1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-d] [1,3]oxazines and fluorobenzamides of 5-(fluorobenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxylic acid // Fluorine notes. – 2014. – № 4(95). – P. 3.  6. Zhidkov M. E., Kutkin A. V., Eleev A. F. Synthesis fluorocontaining derivatives of pyrazolo[3,4-d]pyrimidines. Synthesis of fluorocontaining substituted amides of 5-(fluorobenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxylic acid and substituted 5-aryl-6-aryl-1-phenyl-1,5-dihydropyrazolo-[3,4-d]pyrimidine-4-ones // Fluorine notes. – 2015. – № 1(98). ‑ P. 1.  7. Bekker Kh., Domshke G., Fangkhenel' E. Organikum. – M.: Mir, 1992.  – P. 474. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел I*** | ***Section I*** |
| **ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ** | **ORGANIC SYNTHESIS** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **СИНТЕЗ О,О-ДИАЛКИЛ-S-БУТИЛТИОФОСФАТОВ** | **О,О-DIISOBUTYL-S-BUTYLTHIOPHOSPHATES SYTHESYS** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| В. В. Афанасьев,  Ю. И. Баранов,  Ю. А. Елеев,  Т. С. Абрамова,  Л. В. Каабак  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | V. V. Afanas′ev,  Yu. I. Baranov,  Yu. A. Eleev,  T. S. Abramova,  L. V. Kaabak  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Разработаны два новых метода получения диалкил-S-бутилтиофосфатов, в том числе и изобутил-S-бутилтиофосфата – высокоэффективного гаметоцида.  По первому методу целевые соединения синтезируют реакцией бутилмеркаптана, сульфурилхлорида и диалкилфосфита; по второму – взаимодействием бутилмеркаптана, сульфурилхлорида, треххлористого фосфора и алифатического спирта (С2÷С5).  По обоим методам выход диалкил-S-бутилтиофосфата по исходному соединению фосфора достигает 81÷94,6 %.  Полевыми испытаниями диизобутил-S-бутилтиофосфата показано, что его содержание в товарном гаметоциде не должно быть ниже 80 %, то есть получаемый после отгонки растворителя диизобутил-S-бутилтиофосфат не требует дополнительной очистки. | Two new methods of the production of dialkyl-S-butylthiophosphates, including diisobutyl-S-butilthiophosphat – efficient gametocides, were developed. In the first method the target compound was synthesized by the reaction of butylmercaptan, sulfurylchloride and dialkylphosphite; in the second, by the interaction of butylmercaptan, sulfurylchloride, phosphorus trichloride and an aliphatic alcohol (C2÷C5). In the both methods the yield of dialkyl-S-butylthiophates reaches 81÷94,6 % on the source compound of phosphorus.  Field trials of diisobutyl-S-butylthiophosphate demonstrated that its content in the product gametocide should not be below 80 % and the diisobutyl-S-butylthiophosphate obtained after distilling off the solvent does not require further purification. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| О,О-диизобутил-S-бутилтиофосфат; О,О-диалкил-S-бутилтиофосфаты; гаметоциды; диалкилфосфиты; бутилмеркаптан; сульфурилхлорид; треххлористый фосфор; алифатические спирты; свет. | О,О-diisobutyl-S-butylthiophosphate; O,O-dialkyl-S-butyl­thiophosphates; gametocide; dialkylphosphite; butylmercaptan; sulfurylchloride; phosphorus trichloride; aliphatic alcohols; light. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Timberley C. M. Best Synthetic Methods Organophosphorus Chemistry. – Amsterdam … Acad. Press, 2015. –  P. 507–518.  2. А.с. 1743488 СССР, МКИ А01Н1/04. Гаметоцид для пшеницы и ржи /  М. А. Федин, Т. А. Кузнецова,  М. Н. Гыска, М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Г. К. Генкина,  Ю. И. Баранов, Л. В. Каабак, К. А. Гуськов Опубл. 30.06.92. Бюл. № 24.  3. Нифантьев Э. Е. Химия фосфороорганических соединений. –  М.: МГУ, 1971. – С. 175−179.  4. Мельников Н. Н. Пестициды, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – С. 416–423.  5. Pat. № CS193288, C07F9/165. Method of Producing Esters of Thiophosphoric Acid / Truchlik S., Novotny J. 1981.  6. Малиновский М. С., Соломко З. Ф. Получение диалкилфосфаталкилкилксантогенатов // ЖОХ. – 1960. – Т. 30. – С. 652.  7. Kaboudin B., Farjadian F. Synthesis of phosphorothioates using thiophosphate salts // Beilstein J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 2. – № 4. – P. 1–5.  8. Robertson F. J.,Wu J. Phosphorothioic acids and related compounds as surrogates for H2S-synthesis of chiral tetrahydrothiophenes // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 5. – № 134. – P. 2775−2780.  9. Stankiewicz M., Nycz J., Rachon J. Reductive cleavage of the halogen-phosphorus and sulfur-phosphorus bonds with alkali metals // Heteroatom Chem. – 2002. – Vol. 13. – № 4. – P. 330−339.  10. Han X., Zhang Y., Wu J. Mild Two-Step Process for the Transition-Metal-Free Synthesis of Carbon-Carbon Bonds from Allylic Alcohols / Ethers and Grignard Reagents // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 12. – № 132. – P. 4104–4106.  11. Edmundson R. S. Dictionary of Organophosporous Compounds. London, 1988. – P. 476. | 1. Timberley C.M. Best Synthetic Methods Organophosphorus Chemistry. – Amsterdam … Acad. Press, 2015. –  P. 507–518.  2. A.s. 1743488 SSSR, MKI A01N1/04. Gametotsid dlya pshenitsy i rzhi /  M. A. Fedin, T. A. Kuznetsova,  M. N. Gyska, M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, G. K. Genkina,  Yu. I. Baranov, L. V. Kaabak,  K. A. Gus′kov Opubl. 30.06.92. Byul.  № 24.  3. Nifantʹev E. E. Khimiya fosforoorganicheskikh soedinenii. –  M.: MGU, 1971. – P. 175−179.  4. Mel'nikov N. N. Pestitsidy, tekhnologiya i primenenie. – M.: Khimiya, 1987. – P. 416–423.  5. Pat. № CS193288, C07F9/165. Method of Producing Esters of Thiophosphoric Acid / S. Truchlik, J. Novotny 1981.  6. Malinovskii M. S., Solomko Z. F. Poluchenie dialkilfosfatalkilksantogenatov// ZhOKh. J. – 1960. – T. 30. – P. 652.  7. Kaboudin B. Farjadian F. Synthesis of phosphorothioates using thiophosphate salts // Beilstein J. Org. Chem. –. 2006. – Vol. 2. – № 4. J. – P. 1–5.  8. Robertson F. J., Wu J. Phosphorothioic acids and related compounds as surrogates for H2S-synthesis of chiral tetrahydrothiophenes // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 5. – № 134.  – P. 2775−2780.  9. Stankiewicz M., Nycz J., Rachon J. Reductive cleavage of the halogen–phosphorus and sulfur–phosphorus bonds with alkali metals // Heteroatom Chem. – 2002. – Vol. 13. - № 4. – P. 330−339.  10. Han X., Zhang Y., Wu J. Mild Two-Step Process for the Transition-Metal-Free Synthesis of Carbon-Carbon Bonds from Allylic Alcohols/Ethers and Grignard Reagents // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 12. – № 132. –  P. 4104–4106.  11. Edmundson R. S. Dictionary of Organophosporous Compounds. London, 1988. – P. 476. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел I*** | ***Section I*** |
| **ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ** | **ORGANIC SYNTHESIS** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА  И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ**  **ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА 1-ГЕКСАДЕЦИЛ-R(-)- 3-ХИНУКЛИДИНОЛА** | **PREPARATION, PROPERTIES  AND THE STRUCTURE  OF TETRAPHENILBORATE 1-HEXADECYL-R(-)-3-QUINUCLIDINOL MOLECULA** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| И. Л. Михалева,  А. В. Куткин,  В. А. Кондратьев,  Н. В. Зараева  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | I. L. Mikhaleva,  A. V. Kutkin,  V. A. Kondrat′ev,  N. V. Zaraeva  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Получен тетрафенилборат 1-гексадецил-R(-)-3-хинуклидинола взаимодействием тетрафенилбората натрия с хлоридом 1-гексадецил-R  (-)-3-хинуклидинола в метиловом спирте с выходом 77 %. Определены основные физико-химические и токсикологические характеристики продукта. Строение молекулы и молекулярной упаковки тетрафенилбората 1-гексадецил-R(-)-3-хинуклидинола подтверждено результатами рентгенодифракционных исследований. | Tetraphenilborate 1-hexadecyl-R(-)-3-quinuclidinol was preparede by the reaction of sodium tetraphenilborate with chloro 1-hexadecyl-R(-)-3-quinuclidinol in a methanol with the release of 77 %. The main physical, chemical and toxicological characteristics of the product were defined. The structure of the molecule and molecular package of tetraphenilborate 1-hexadecyl-R(-)-3-quinuclidinol were confirmed by the results of X-ray diffraction researches. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| 3-хинуклидинол; 1-замещенные (±)-3-хинуклидинолы; оптически активные соединения; рентгенодифракционные исследования; тетрафенилборат-ион. | 3-quinuclidinol; 1-substituted 3-quinuclidinol; optically active compounds; X-ray diffraction researches; tetraphenilborate ion. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Анисимова Н. Ю. Изучение иммунотропных свойств хиральных кватернатов 3-оксихинуклидина: дис. … канд. биол. наук. – М., 2006.  2. Пат. 2321589 Российская Федерация; МПК С07D453/02. Способ получения бромида 1-гексадецил-R(-)-3-окси-1-азониабицикло[2.2.2]октана-иммуномодулятора с противоопухолевыми, бактериостатическими и антиагрегантными свойствами / Аникиенко К. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». – № 2005126337/04. Заявл. 19.08.2005. Опубл. 10.04.2008. Бюл. № 10.  3. Almarzoqi B., George A. V., Isaacs N. S. The Quarternisation of tertiary amines with Dihalomethane  // Tetrahedron. –  1986. – № 42. – С. 601.  4. Рубцов М. В., Михлина Е. Е., Яхонтов Л. Н. Химия производных хинуклидина //  Успехи химии. – 1960. – № 29(1). – С. 74.  5. Буркин А. А., Зорян В. Г. Иммунохимическое моделирование лиганд-рецепторных взаимодействий. Взаимодействие антител, моделирующих узнавание н-холинорецептором, с энантиомерами производных 3-хинуклидинола // Химико-фармацевтический журнал. – 1992. – № 26(5). – С. 12.  6. Пат. 2296761 Российская Федерация; МПК С07D453/02. Бромид 1-гексадецил-R(-)-3-окси-1-азониа­бицикло[2.2.2]октана иммуномодулятор с противоопухолевыми, бактериостатическими и анти­-  агрегантными свойствами и способ его получения / Аникиенко К. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». – № 2005112897/15. Заявл. 28.04.2005. Опубл. 10.04.2007. Бюл. № 10.  7. Пат. 2403042. Российская Федерация; МПК А61К31/439. Средство, обладающее вирулицидным, бактерицидным и дезинфицирующим действием / Михалева И. Л.; заявитель и патентообладатель Зубов Д.Л. –  № 2009125694. Заявл. 07.07.2009. Опубл. 10.11.2010. Бюл. № 31.  8. Биологические методы лечения онкологических заболеваний: пер. с англ. / под ред. В. Т. Де Вита, С. Хеллмана, С. А. Розенберга. – М.: Медицина, 2002.  9. Шварцентрубер Д. Дж. Биологические методы лечения интерлейкином-2: клиническое применение. – М.: Медицина, 2002. – С. 247– 262; 247–262.  10. Фун К. А. Биологические методы лечения интерфероном α и β: клиническое применение. – М.: Медицина, 2002. – С. 382–390.  11. Кесада Х. Р. Биологические методы лечения интерфероном γ. – М.: Медицина, 2002. – С. 452– 460;  452–460.  12. Sama G. [etc]. A comparative study of intravenous versus intralymphatic interleukin-2, with assessment of effects of interleukin-2 on both peripheral blood and thoracic-duct lymph // J. Immunother. – 1994. – № 15. – P. 140–146.  13. Добрица В. П., Ботерашвили Н. М., Добрица Е. В. Современные иммуномодуляторы для клинического применения: руководство для врачей. – CПб.: Политехника, 2001. – 251 с.  14. Симбирцева А. С. Справочник для иммунотерапии для практического врача. – CПб.: Диалог, 2002. – С. 478.  15. Старченко А. А. Общая характеристика иммунотропных препаратов: Справочник по иммунотерапии для практического врача / под ред. А. С. Симбирцева. – СПб.: Диалог, 2002. – С. 100–151.  16. Погорелова Е. С., Макарова Н. М., Иванов Д. С. Физико-химические параметры ионных асоциатов тетрафенилбората и додецилсульфата натрия с солями тетраалкиламмония // Известия Саратовского университета. – 2013. – № 13(3). – С. 34–39. – (Химия. Биология. Экология).  17. Кондратьев В. А., Михалева И. Л., Юдина И. А., Чубарова О. В., Абрамов Д. О., Смирнова Ж. В., Куткин А. В., Кондратьев В. Б. Бис-тартрат S(+)-3-хинуклидинола: получение, свойства, строение молекулы и молекулярной упаковки // Химия и технология органических веществ. – 2017. – № 1. – С. 34–41.  18. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. C. – 2015. – Vol. 71. – P. 3.  19. ГОСТ 12.1.007–76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 01.01.1977. | 1. Anisimova N. Yu. Izuchenie immunotropnyih svoystv hiralnyih kvaternatov 3-oksihinuklidina: dis. … kand. biol. nauk. – M., 2006.  2. Pat. 2321589 Rossiyskaya Federatsiya; MPK S07D453/02. Sposob polucheniya bromida 1-geksadetsil-R (-)-3-oksi-1-azoniabitsiklo[2.2.2]oktana-immunomodulyatora s protivoopuholevyimi, bakteriostaticheskimi i antiagregantnyimi svoystvami / Anikienko K. A.; zayavitel i patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie «Gosudarstvennyiy nauchno-issledovatelskiy institut organicheskoy himii i tehnologii». – № 2005126337/04. Zayavl. 19.08.2005. Opubl. 10.04.2008. Byul. № 10.  3. Almarzoqi B., George A. V., Isaacs N. S. The Quarternisation of tertiary amines with Dihalomethan // Tetrahedron. – 1986. – Vol. 42.  – P. 601.  4. Rubtsov M. V., Mikhlina E. E., Ykhontov L. N. Chemistry derivatives quinoclidin // Russ. Chem. Rev. – 1960. – Vol. 29(1). – P. 1038.  5. Burkin A. A., Zoryan V. G. Immunochemical simulation of ligand-receptor relationships III. Interection of antibodies simulating nicotinic receptor recognition with enantiomers of 3-quinoclidine derivatives // Khimiko-Farmatsevticheski Zhurnal. – 1992. – Vol. 26(5). – P. 12.  6. Pat. 2296761 Rossiyskaya Federatsiya; MPK S07D453/02. Bromid 1-geksadetsil-R-(-)-3-oksi-1-azoniabitsiklo[2.2.2]oktana - immunomodulyator s protivoopuholevyimi, bakteriostaticheskimi i antiagregantnyimi svoystvami i sposob ego polucheniya / Anikienko K. A.; zayavitel i patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie «Gosudarstvennyiy nauchno-issledovatelskiy institut organicheskoy himii i tehnologii». – № 2005112897/15. Zayavl. 28.04.2005. Opubl. 10.04.2007. Byul. № 10.  7. Pat. 2403042 Rossiyskaya Federatsiya; MPK A61K31/439. Sredstvo obladayuschee virulitsidnyim, bakteritsidnyim i dezinfitsiruyuschim deystviem. / Mihaleva I. L. zayavitel i patentoobladatel Zubov Dmitriy Lvovich. – № 2009125694. Zayavl. 07.07.2009. Opubl. 10.11.2010. Byul. № 31.  8. Biologicheskie metodyi lecheniya onkologicheskih zabolevaniy: per. s angl. / pod red. V. T. DeVita, S. Hellmana, S. A. Rozenberga. – M.: Meditsina, 2002.  9. Shvartsentruber D. Dzh. Biologicheskie metodyi lecheniya interleykinom‑2: klinicheskoe primenenie. – M.: Meditsina, 2002. – P. 247 – 262.  10. Fun K. A. Biologicheskie metodyi lecheniya interferonom α и β: klinicheskoe primenenie. – M.: Meditsina, 2002. – P. 382–390.  11. Kesada H. R. Biologicheskie metodyi lecheniya interferonom γ. – M.: Meditsina, 2002. – P. 452– 460.  12. Sama G. [etc]. A comparative study of intravenous versus intralymphatic interleukin-2, with assessment of effects of interleukin-2 on both peripheral blood and thoracic-duct lymph // J. Immunother. – 1994. – Vol. 15. – P. 140–146.  13. Dobritsa V. P. Sovremennyie immunomodulyatoryi dlya klinicheskogo primeneniya: Rukovodstvo dlya vrachey. –  SPb.: Politehnika, 2001. – P. 251.  14. Simbirtseva A. S. Spravochnik dlya immunoterapii dlya prakticheskogo vracha / pod red. A. S. Simbirtseva. – SPb.: Dialog, 2002. – P. 478.  15. Starchenko A. A. Obschaya harakteristika immunotropnyih preparatov: Spravochnik po immunoterapii dlya prakticheskogo vracha / pod red. A. S. Simbirtseva. – SPb.: Dialog, 2002. – P. 100–151.  16. Pogorelova E. S., Makarova N. M., Ivanov D. S. Fiziko-himicheskie parametryi ionnyih asotsiatov tetrafenilborata i dodetsilsulfata natriya s solyami tetraalkilammoniya // Izvestiya Saratovskogo universiteta. Ekologiya. – 2013. – Vol. 13. – (Himiya. Biologiya. Ekologiya).  17.Kondratʹev V. A., Mikhaleva I. L., Yudina I. A., Chubarova O. V., Abramov D. O., Smirnova Zh. V., Kutkin A. V., Kondratʹev V. B. S(+)-3-quinuclidinol bis-tartrate. preparation, properties and the structure of molecule and molecular package // Chemistry and Technology of Organic Substances. – 2017. – Vol. 1. –  P. 34–41.  18. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELX // Acta Cryst. C. – 2015. – Vol. 71. – P. 3.  19. GOST 12.1.007–76. Sistema standartov bezopasnosti truda. Vrednye veshhestva. Klassifikacija i obshhie trebovanija bezopasnosti. – Vved. 01.01.1977. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел II*** | ***Section II*** |
| **ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ** | **TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **СПОСОБ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА  АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ  В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ**  **С НАСАДКОЙ** | **METHOD OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF TOLUENE WITH NITRIC ACID IN A FLOW PACKED REACTOR** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| Р. А. Хрусталёв,  Э. Л. Беляев,  М. Ю. Березкин,  А. В. Письменский,  Г. М. Комиссарова,  В. В. Блаженов  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-  исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | R. A. Khrustalev,  E. L. Belyaev,  M. Yu. Berezkin,  A. V. Pis'menskii,  G. M. Komissarova,  V. V. Blazhenov  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Целью данного исследования является изучение процесса окисления толуола азотной кислотой в различных режимах. Предложен экономичный и легкореализуемый в условиях малотоннажного производства способ жидкофазного окисления толуола азотной кислотой в проточном реакторе с насадкой, в котором процесс получения бензойной кислоты осуществляется в условиях высоких температур и давления. Быстрое достижение высоких значений конверсии толуола осуществляется за счет создания развитой поверхности контакта фаз с помощью насадки. | The objective of this study is to explore the oxidation of toluene with nitric acid under different operating conditions. There is proposed a low-cost and easily realizable ona small scale method of liquid-phase oxidation of toluene with nitric acid in a flowpacked reactor in which the formation of benzoic acid occurs at elevated temperatures and pressures. Rapid achievement of high toluene conversions is accomplishedthrough the formation of highly developed phase-to-phase interfaceby the use of packing. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| жидкофазное окисление; толуол; азотная кислота; бензойная кислота; насадка; проточный реактор. | liquid-phase oxidation; toluene; nitric acid; benzoic acid; packing; flow reactor. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. –  М.: Химия, 1980. – 336 с.  2. Назимок В. Ф., Овчинников В. И., Потехин В. М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. – М.: Химия, 1987. – 240 с.  3. Пат. 2335341 Российская Федерация, МПК B 01 J 231/18, B 01 J 37/00, C 07 C 63/06, C 07 C 51/235, C 07  C 51/285. Катализатор, способ его приготовления и способ получения бензойной кислоты / Пай З. П., Пармон  В. Н., Бескопыльный А. М., Бердникова П. В., Тучапская Д. П.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук; № 2007120109/04. Заявл. 29.05.07. Опубл. 10.10.08. Бюл. № 23.  4. А. с. 187767 СССР, МПК C 07 C. Способ получения бензойной кислоты / Иванов А. М., Червинский К. А., Хакало Л. Н. (СССР); 939900/23-4. Заяв. 25.01.65. Опубл. 20.10.66. Бюл. № 21.  5. А. с. 852857 СССР, МПК C 07 C 63/06, C 07 C 51/265. Способ получения бензойной кислоты / Бальков Б. Г., Фалдина Н. Т., Мицкевич Н. И., Глуховская Н. И. (СССР); 2906851/23-04. Заявл. 11.04.80. Опубл. 07.08.81. Бюл. № 29.  6. А. с. 789505 СССР, МПК C 07 C 63/04, C 07 C 51/265. Способ получения ароматической монокарбоновой кислоты / Плоткина Н. И., Коленко И. П., Гейн Н. В., Качалкова М. И., Миллер В. И., Переляев В. А., Швейкин Г. П. (СССР); 2618761/23-04. Заяв. 21.04.78. Опубл. 23.12.80. Бюл. № 47.  7. Пат. 453824 США, МПК С 07 С 51/00, С 07 С 67/00. Способ получения алифатических или ароматических карбоновых кислот и/или сложных эфиров / Паулик Ф. Э., Гершман А., Рот Дж. Ф., Крэдок Дж. Х., Киох В. Р., Шультц Р. Дж.; заявитель и патентообладатель «Монсанто Компани». – 1230615/23-4. Заявл. 05.04.68. Опубл. 15.12.74. Бюл. № 46.  8. Пат. 250765 Япония, МПК С 07 С. Способ получения моно- или полибензолкарбоновых кислот / Тосинабу Кесамару, Осаму Морита; заявитель и патентообладатель «Мицуи Петро-Кемикал Индастриз Лтд»; № 1171665/23-4. Заявл. 07.07.67. Опубл. 12.08.69. Бюл. № 26.  9. А. с. 262899 СССР, МПК С 07 С. Способ получения бензойной кислоты / Перазич Д. И., Брандт Б. Б., Соколова А. И., Хайлов В. С., Ревуцкий В. И., Федина З. И. (СССР); 1172868/23-4. Заявл. 15.07.67. Опубл. 04.11.70. Бюл. № 7.  10. А. с. 1369226 СССР, МПК C 07 C 63/06, C 07 C 51/215. Способ получения бензойной кислоты / Грожан  М. М., Головин Г. С., Гагучадзе Г. Р., Куликов В. М., Боголепова Е. И., Машин В. Н. (СССР); 3641348/04. Заявл. 26.07.83. Опубл. 09.08.95.  11. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. – М.: Химия, 1970. – 304 с.  12. ТУ14710–78. Толуол нефтяной. – Введ. 01.01.80.  13. ТУ4461–77. Кислота азотная. – Введ. 01.01.79.  14. ТУ5949–75. Сталь сортовая и калиброванная коррозионностойкая, жаростойкая и жаропрочная. – Введ. 01.01.77.  15. ГОСТ 19807–91. Титан и сплавы титановые деформируемые. – Введ. 01.07.92. | 1. Sokolov V. Z. Proizvodstvo i ispolzovanie aromaticheskih uglevodorodov. – M.: Himija, 1980. – 336 p.  2. Nazimok V. F., Ovchinnikov V. I., Potehin V. M. Zhidkofaznoe okislenie alkilaromaticheskih uglevodorodov. – M.: Himija, 1987. – 240 p.  3. Pat. 2335341 Rossijskaja Federacija, MPK B 01 J 231/18, B 01 J 37/00, C 07 C 63/06, C 07 C 51/235, C 07  C 51/285. Katalizator, sposob ego prigotovlenija i sposob poluchenija benzojnoj kisloty / Paj Z. P., Parmon V. N., Beskopylʹnyj A. M., Berdnikova P. V., Tuchapskaja D. P. Zajavitel' i patentoobladatel' Institut kataliza im.  G. K. Boreskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj Akademii nauk; № 2007120109/04. Zajavl. 29.05.07. Opubl. 10.10.08. Bjul. № 23.  4. A. s. 187767 SSSR, MPK C 07 C. Sposob poluchenija benzojnoj kisloty / Ivanov A.M., Chervinskij K.A., Hakalo L.N. (SSSR); 939900/23-4. Zajavl. 25.01.65. Opubl. 20.10.66. Bjul. № 21.  5. A. s. 852857 SSSR, MPK C 07 C 63/06, C 07 C 51/265. Sposob poluchenija benzojnoj kisloty / Bal›kov B. G., Faldina N. T., Mickevich N. I., Gluhovskaja N. I. (SSSR); 2906851/23-04. Zajavl. 11.04.80. Opubl. 07.08.81. Bjul. № 29.  6. A. s. 789505 SSSR, MPK C 07 C 63/04, C 07 C 51/265. Sposob poluchenija aromaticheskoj monokarbonovoj kisloty / Plotkina N. I., Kolenko I. P., Gejn N. V., Kachalkova M. I., Miller V. I., Pereljaev V. A., Shvejkin G. P. (SSSR); 2618761/23-04. Zajavl. 21.04.78. Оpubl. 23.12.80. Bjul. № 47.  7. Pat. 453824 SShA, MPK S 07 S 51/00, S 07 S 67/00. Sposob poluchenija alifaticheskih i liaromaticheskih karbonovyh kislot i/ili slozhnyh jefirov / Paulik F. Je., Gershman A., Rot Dzh. F., Krjedok Dzh. H., Kioh V. R., Shultc R. Dzh. Zajavitel' i patentoobladatel' «Monsanto Kompani»; 1230615/23-4. Zajavl. 05.04.68. Opubl. 15.12.74. Bjul. № 46.  8. Pat. 250765 Japonija, MPK S 07 S. Sposob poluchenija mono- ili polibenzolkarbonovyh kislot / Tosinabu Kesamaru, Osamu Morita. Zajavitel' i patentoobladatel' «Micui Petro-KemikalIndastriz Ltd»; № 1171665/23-4. Zajavl. 07.07.67. Opubl. 12.08.69. Bjul. № 26.  9. A. s. 262899 SSSR, MPK S 07 S. Sposob poluchenija benzojnoj kisloty / Perazich D. I., Brandt B. B., Sokolova  A. I., Hajlov V. S., Revuckij V. I., Fedina Z. I. (SSSR); 1172868/23-4. Zajavl. 15.07.67. Opubl. 04.11.70. Bjul. № 7.  10. A.s. 1369226 SSSR, MPK C 07 C 63/06, C 07 C 51/215. Sposob poluchenija benzojnoj kisloty / Grozhan M. M., Golovin G. S., Gaguchadze G. R., Kulikov V. M., Bogolepova E. I., Mashin V. N. (SSSR); 3641348/04. Zajavl. 26.07.83. Opub. 09.08.95.  11. Sittig M. Processy okislenija uglevodorodnogo syrja. – M.: Himija, 1970. – 304 p.  12. TU14710–78. Toluol neftjanoj. – Vved. 01.01.80.  13. TU4461–77. Kislota azotnaja. – Vved. 01.01.79.  14. TU5949–75. Stal' sortovaja i kalibrovannaja korrozionno-stojkaja, zharostojkaja i zharoprochnaja. – Vved. 01.01.77.  15. GOST 19807–91. Titan i splavy titanovye deformiruemye. – Vved. 01.07.92. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел II*** | ***Section II*** |
| **ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ** | **TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ПОЛУЧЕНИЕ**  **ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА С ПОВЫШЕННЫМ**  **СОДЕРЖАНИЕМ 4,4′-ИЗОМЕРА В УСЛОВИЯХ**  **МАЛОТОННАЖНОГО**  **ПРОИЗВОДСТВА** | **PREPARING DIAMINODIPHENYLMETHANE WITH INCREASED CONTENT OF THE 4,4′-ISOMER  IN THE CONDITIONS  OF SMALL-SCALE PRODUCTION** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| Г. М. Комиссарова,  Э. Л. Беляев,  М. К. Смирнов,  Н. В. Неумянова,  Е. И. Санникова  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | G. M. Komissarova,  E. L. Belyaev,  M. K. Smirnov,  N. V. Neumyanova,  E. I. Sannikova  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Предложен периодический метод получения высокочистого 4,4′-диаминодифенилметана конденсацией анилина с формальдегидом в присутствии сильных минеральных кислот  в условиях малотоннажного производства. На основе полученных данных по подбору оптимальных условий проведения данного процесса разработан дешевый легко реализуемый способ получения диаминодифенилметана с содержанием 4,4′-изомера не менее 98 %, который будет реализован на опытно-промышленной установке в филиале ФГУП «ГосНИИОХТ», расположенном в г. Новочебоксарске, в Чувашской Республике. | A novel batch technique is proposed for preparing high-purity 4,4′-diaminodiphenylmethane via the condensation of aniline with formaldehyde in the presence of strong mineral acids applicable in the conditions of small-scale production. Based on the results of the selection of optimum operating conditions a low-cost and easily realizable method for preparing diaminodiphenylmethane with the content of the 4,4′-isomer not less than 98 % is elaborated. The process is to be implemented at the experimental-industrial plant belonging to the FSUE GosNIIOKhT’s filiation in Novocheboksarsk (Chuvash Republic). |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| анилин; раствор формалина; диаминодифенилметан; схема процесса; форконденсация; оптимальный режим. | aniline; formaldehyde solution; diaminodiphenylmethane; process diagram; forecondensation; optimum operating conditions. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Пат. 2398760. Российская Федерация, МПК С07С209/78, С07С211/51, С07С263/10 Способ получения диаминодифенилметанов. Карр Роберт Генри, патентообладатель Хантсмэн Интернэшнл ИЛС (US). Заявл. 07.11.2006. Опубл. 10.09.2010. Бюл. № 25.  2. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. –  М.: Химия,1980. – 187 с.  3. US Patent 3,676,497. Int. Cl.: C07c85/08. Process for preparing di(aminophenyl)-methanes/Inventors: Frank P. Recchia, Henri Ulrich; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 750,454. Filed: Aug. 6, 1968. Patented: July 11, 1972.  4. US Patent 3,367,969. Process for the preparation of 4,4′-methylenedianiline/Inventor: Gilbert Thornton Perkins; Assignee: DuPont de Nemours and Company, Willington, Del. – Appl. No.: 438,072. Filed: Mar. 8, 1965. Patented: Feb. 6, 1968.  5. Patent of France 1.335.124. Cl. Int.: C07c. Procédé de préparation de méthylène dianilines/Invention: Marcel Repper.; Société Toulousaine de produits chimiques Tolochemie. – 903.087. 5 juillet 1962. 8 juillet 1963. Bull. official de la Propriété industrielle № 33 1963.  6. US Patent 1,291,908. Int. Cl.: C07C87/50, 119/04. Process for the production of methylene bridged polyphenyl polyamines/ Inventors: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 42969/70. Filed: 8 Sept. 1970.  7. US Patent 3,297,759. Continuous process for producing mixtures of methylene-bridged polyphenyl polyamines/ Inventors: John N. Curtiss, Clarence N. Forsvall, Jr., Karl W. Rausch, Jr.; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 337,475. Filed: Jan. 13, 1964. Patented: Jan. 10, 1967.  8. US Patent 3,476,806. Int. Cl.: C07c87/50. Continuous methylenedianiline process/ Inventors: Herbert Otto Wolf; Assignee: DuPont de Nemours and Company, Willington, Del. – Appl. No.: 632,951. Filed: Apr. 24, 1967. Patented: Nov. 4, 1969.  9. US Patent 3,954,867. Int. Cl.: C07c85/08. Continuous process for preparing methylene dianilines/ Inventors: Bernard D. Funk, Jr., Jerardo Mongiello, Warren J. Rabourn. – Appl. No.: 368,876. Filed: June 11, 1973. Patented: May 4, 1976.  10. US Patent 3,971,829. Int. Cl.: C07c85/08. Preparation of methylene-bridged polyphenylpolyamine mixtures/Inventors: Edward Thomas Marquis; Assignee: Jefferson Chemical Company, Inc. Houston, Tex. – Appl. No.: 524,568. Filed: Nov. 18, 1974. Patented: July 27, 1976.  11. US Patent 3,496,229. Int. Cl.: C07c87/60, 119/04. Polyamines / Inventors: Eugene L. Powers, Irvin B. Van Horn; Assignee: Mobay Chemical Company, Pittsburgh, Pa. – Appl. No.: 543,331. Filed: Apr. 18, 1966. Patented: Feb. 17,  1970.  12. UK Patent 1223039. Int. Cl.: C07c87/50. Process for the manufacture of methylene bridged polyarylamines/ Inventors: Imperial Industries, Ltd. Millbank, London – Appl. No.: 60718/68. Filed: 20 Dec. 1968. Patented: 17 Feb., 1968.  13. А.с. СССР № 386923. Способ очистки диаминодифенилметана. Бабкин Б. М., Шмидт Я. А.,  Городисская М. Н.,Шленкова Е. К. Бюлл. № 27, 1973.  14. US Patent 2,938,054. Process for purification of 4,4′-methylenedianiline/ Inventors: F. X. Demers, Jr., etс. – Filed: Feb. 18, 1958. Patented: May 24, 1960.  15. US Patent 4,029,705. Int. Cl.: C07c85/16. Purification process for MDA/ Inventors: Adnan A.R. Sayigh,  Kwok K. Sun, Henri Ulrich; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 605,753. Filed: Aug. 18, 1975. Patented: June 14. 1977.  16. Offenlegungsschrift 2045420. Int. Cl.: C07c. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von aromatischen Polyaminen W. Rucker, S. Leine. Kaiser Aluminum & Chemical Corp. 29 April 1971.  17. ТУ6-14-415–80. Государственная система РФ. ТОНОКС (4,4′-диаминодифенилметан).  18. ГОСТ 5819–78. Государственный стандарт Союза ССР. Анилин, ч.д.а.  19. ТУ6-09-3208–78. Государственная система РФ. Параформальдегид, ч.  20. ГОСТ 3118–77. Государственный стандарт Союза ССР. Соляная кислота, х.ч.  21. ГОСТ 11078–78. Государственный стандарт Союза ССР. Натрия гидроокись, марка А.  22. ГОСТ 6709–72. Государственный стандарт Союза ССР. Вода дистиллированная.  23. ГОСТ 9297–77. Государственный стандарт Союза ССР. Азот.  24. Кучинский В. Н., Гриз В. Е. Способ получения диаминодифенилметанов // Нефтехимия. – 1962. – Т. 2. –  С. 624–631.  25. UK Patent 1228495. Int. Cl.: C07c87/50. Manufacture of methylene bridged polyarylamines/ Inventors: Imperial Industries, Ltd. Millbank, London. – Appl. No.: 48066/69. Filed: 30 Sept. 1969. Patented: 15 April, 1971. | 1. Patent 2398760. Rossiiskaya Federatsiya, MPK С07С209/78, С07С211/51, С07С263/10 Sposob polucheniya diaminodifenilmetanov. Karr Robert Henri, patentoobladatel Huntsman International ILS (US). Zayavl. 07.11.2006. Opubl. 10.09.2010. Bull. № 25.  2. Gorbunov B. N., Gurvich Ya. A., Maslova I. P. Khimiya i tekhnologiya stabilizatorov polimernykh materialov – M.: Khimiya, 1980. – 187 p.  3. US Patent 3,676,497. Int. Cl.: C07c85/08. Process for preparing di(aminophenyl)-methanes/Inventors: Frank P. Recchia, Henri Ulrich; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 750,454. Filed: Aug. 6, 1968. Patented: July 11, 1972.  4. US Patent 3,367,969. Process for the preparation of 4,4′-methylenedianiline/Inventor: Gilbert Thornton Perkins; Assignee: DuPont de Nemours and Company, Willington, Del. – Appl. No.: 438,072. Filed: Mar. 8, 1965. Patented: Feb. 6, 1968.  5. Patent of France 1.335.124. Cl. Int.: C07c. Procédé de préparation de méthylène dianilines/Invention: Marcel Repper.; Société Toulousaine de produits chimiques Tolochemie– 903.087. 5 juillet 1962. 8 juillet 1963. Bull. official de la Propriété industrielle № 33 1963.  6. US Patent 1,291,908. Int. Cl.: C07C87/50, 119/04. Process for the production of methylene bridged polyphenyl polyamines/ Inventors: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 42969/70. Filed: 8 Sept. 1970.  7. US Patent 3,297,759. Continuous process for producing mixtures of methylene-bridged polyphenyl polyamines/ Inventors: John N. Curtiss, Clarence N. Forsvall, Jr., Karl W. Rausch, Jr.; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 337,475. Filed: Jan. 13, 1964. Patented: Jan. 10, 1967.  8. US Patent 3,476,806. Int. Cl.: C07c87/50. Continuous methylenedianiline process/ Inventors: Herbert Otto Wolf; Assignee: DuPont de Nemours and Company, Willington, Del. – Appl. No.: 632,951. Filed: Apr. 24, 1967. Patented: Nov. 4, 1969.  9. US Patent 3,954,867. Int. Cl.: C07c85/08. Continuous process for preparing methylene dianilines/ Inventors: Bernard D. Funk, Jr., Jerardo Mongiello, Warren J. Rabourn. – Appl. No.: 368,876. Filed: June 11, 1973. Patented: May 4, 1976.  10. US Patent 3,971,829. Int. Cl.: C07c85/08. Preparation of methylene-bridged polyphenylpolyamine mixtures/Inventors: Edward Thomas Marquis; Assignee: Jefferson Chemical Company, Inc. Houston, Tex. – Appl. No.: 524,568. Filed: Nov. 18, 1974. Patented: July 27, 1976.  11. US Patent 3,496,229. Int. Cl.: C07c87/60, 119/04. Polyamines / Inventors: Eugene L. Powers, Irvin B. Van Horn; Assignee: Mobay Chemical Company, Pittsburgh, Pa. – Appl. No.: 543,331. Filed: Apr. 18, 1966. Patented: Feb. 17, 1970.  12. UK Patent 1223039. Int. Cl.: C07c87/50. Process for the manufacture of methylene bridged polyarylamines/ Inventors: Imperial Industries, Ltd. Millbank, London – Appl. No.: 60718/68. Filed: 20 Dec. 1968. Patented: 17 Feb., 1968.  13. Avtorskoe svidetelstvo SSSR №386923. Sposob ochistki diaminodifenilmetana. Babkin B. M., Shmidt Ya. A., Gorodisskaya M. N., Shlenkova E. K. Bull. №27, 1973.  14. US Patent 2,938,054. Process for purification of 4,4′-methylenedianiline Inventors: F. X. Demers, Jr. etс. – Filed:  Feb. 18, 1958. Patented: May 24, 1960.  15. US Patent 4,029,705. Int. Cl.: C07c85/16. Purification process for MDA/ Inventors: Adnan A.R. Sayigh, Kwok K.Sun, Henri Ulrich; Assignee: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. – Appl. No.: 605,753. Filed: Aug. 18, 1975. Patented: June 14. 1977.  16. Offenlegungsschrift 2045420. Int. Cl.: C07c. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von aromatischen Polyaminen/ W. Rucker, S. Leine. Kaiser Aluminum & Chemical Corp. 29. April 1971.  17. TU6-14-415–80. Gosudarstvennaya sistema R.F. TONOKS (4,4′-diaminodifenilmetan).  18. GOST 5819–78. Gosudarstvennyi standart Soyuza SSR, Anilin, ch.d.a.  19. TU6-09-3208–78. Gosudarstvennaya sistema R.F. Paraformaldegid, ch.  20. GOST 3118–77. Gosudarstvennyi standart Soyuza SSR. Solyanaya kislota, kh.ch.  21. GOST 11078–78. Gosudarstvennyi standart Soyuza SSR. Natriya gidrookis, marka A.  22. GOST 6709–72. Gosudarstvennyi standart Soyuza SSR. Voda distillirovannaya.  23. GOST 6709–72. Gosudarstvennyi standart Soyuza SSR. Azot.  24. Kuchinskii V. N., Griz V. E. Sposoob polucheniya diaminodifenilmetanov // Neftekhimiya. – 1962. – T. 2. –  P. 624–631.  25. UK Patent 1228495. Int. Cl.: C07c87/50. Manufacture of methylene bridged polyarylamines/ Inventors: Imperial Industries, Ltd. Millbank, London. – Appl. No.: 48066/69. Filed: 30 Sept. 1969. Patented: 15 April, 1971. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел II*** | ***Section II*** |
| **ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ** | **TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ВЫДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНОЙ  КИСЛОТЫ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ** | **ISOLATION OF BENZOIC ACID FROM THE REACTION MIXTURE OF OXIDATION OF TOLUENE WITH NITRIC ACID** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| И. В. Пыжьянов,  Т. С. Белова,  Н. Е. Кириллова,  П. В. Казаков  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | I. V. Pyzhianov,  T. S. Belova,  N. E. Kirillova,  P. V. Kazakov  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Рассмотрена проблема выделения высокочистой бензойной кислоты из реакционной массы, образующейся при жидкофазном окислении толуола разбавленным раствором азотной кислоты. Целью исследования является разработка технологического процесса производства бензойной кислоты, соответствующей требованиям ГОСТ 6413–77 [1] из отечественного сырья. На основании экспериментальных данных разработан трехстадийный процесс выделения бензойной кислоты с содержанием основного вещества не менее 99,8 % и выданы рекомендации по аппаратурному оформлению промышленной установки для производства бензойной кислоты. | This article addresses the problem of isolation of high purity benzoic acid from the reaction mixture formed during the liquid phase oxidation of toluene with a dilute solution of nitric acid. Objective of the study is to develop a process of benzoic acid production, corresponding to the requirements of GOST 6413–77 [1] of domestic raw materials. On the basis of experimental data is developed three-step process isolation of benzoic acid content of basis substance of not less than 99,8 % and issued recommendations for hardware design of industrial installation for production of benzoic acid. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| бензойная кислота; азотная кислота; толуол; окисление; экстракция; дистилляция; ректификация; растворимость. | benzoic acid; toluene; nitric acid; oxidation; extraction; distillation; rectification; solubility. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. ТУ6413–77. Кислота бензойная техническая. – Введ. 01.01.1979.  2. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3-х т. Т. 1, кн. 1. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 467–468.  3. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3-х т. Т. 1, кн. 2. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 1029–1031.  4. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости в 3-х т. Т. 1, кн. 2. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 1416–1417.  5. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3-х т. Т. 1, кн. 2.– М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 1482.  6. Rohrscheid F. Carboxylic Acids. Aromatic // Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim: Wiley, 2005.  7. Yaws C. L., Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health properties for organic and inorganic chemicals. – New-York: McGrow-Hill, 1999. – P. 170.  8. ТУ13004–77. Жидкости полиэтилсилоксановые. – Введ. 01.01.1979.  9. ТУ5789–78. Реактивы. Толуол. – Введ. 01.07.1979.  10. ТУ53789–2010. Кислота азотная неконцентрированная. – Введ. 26.05.2010.  11. ГОСТ 25336–82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры. – Введ. 01.01.1984.  12. ТУ450–77. Кальций хлористый технический. – Введ. 01.01.1979.  13. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 2: Массообменные процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995. – С. 101–141.  14. Vogelpohl A. Distillation. Theory. – Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2015. – P. 101.  15. Petlyuk F. B. Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units. – New-York: Cambridge University Press, 2004.  – P. 362 | 1. TU6413‑77. Benzoinaya kislota tehnicheskaya. – Vved. 01.01.1979.  2. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. Spravochnic po rastvorimosti: v 3-h t. T. 1, kn. 1. – M.: Izd-vo Akadedii nauk SSSR, 1961. P. 467–468.  3. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. Spravochnic po rastvorimosti: v 3-h t. T. 1, kn. 2. – M.: Izd-vo Akadedii nauk SSSR, 1961. P. 1029–1031.  4. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. Spravochnic po rastvorimosti: v 3-h t. T. 1, kn. 2. – M.: Izd-vo Akadedii nauk SSSR, 1961.  – P. 1416–1417.  5. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. Spravochnic po rastvorimosti: v 3-h t. T. 1, kn. 2. – M.: Izd-vo Akadedii nauk SSSR, 1961.  – P. 1482.  6. Rohrscheid F. Carboxylic Acids. Aromatic // Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim: Wiley, 2005.  7. Yaws C. L., Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health properties for organic and inorganic chemicals. – New-York: McGrow-Hill, 1999. – P. 170.  8. TU13004–77. Zhidkosti polietilsiloksanovye. – Vved. 01.01.1979.  9. TU5789–78. Reaktivy. Toluol. – Vved. 01.07.1979.  10. TU53789–2010. Kislota azotnaja nekonzentririvannaja. – Vved. 26.05.2010.  11. GOST 25336 – 82. Posuda i oborudovaie laboratornye stekliannye. Tipy, osnovnye parametry. – Vved. 01.01.1984.  12. TU 450–77. Kalzy khloristy tehnichestij. – Vved. 01.07.1979.  13. Dytnersky Yu. I. Prozessy i apparaty khimicheskoj tehnologii. Chast 2. Masoobmennye prozessy I apparaty. – М.: Khimia, 1995. – P. 101–141.  14. Vogelpohl A. Distillation. Theory. – Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2015. – P. 101.  15. Petlyuk F. B. Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units. – New York: Cambridge University Press, 2004.  – P. 362 |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел III*** | ***Section III*** |
| **ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ**  **И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ** | **RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMICAL   AND BIOLOGICAL SECURITY** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ  ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  МЕТИЛСИЛАНА** | **THE USE OF GRIGNARD REAGENT FOR WASTE DISPOSAL  OF METHYLSILANE PRODUCTION** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| А. А. Грачев,  В. И. Ширяев,  М. Ю. Филатов,  А. В. Веселов,  А. В. Лебедев,  И. А. Федосов,  А. Б. Лебедева,  Т. И. Шулятьева,  А. М. Филиппов,  П. А. Стороженко  Акционерное общество «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» Государственный научный центр Российской Федерации  105118, Россия, Москва,  ш. Энтузиастов, 38  Е-mail: leanvik@yandex.ru | A. A. Grachev,  V. I. Shiryaev,  M. Yu. Filatov,  A. V. Veselov,  A. V. Lebedev,  I. A. Fedosov,  A. B. Lebedeva,  T. I. Shulyat’eva,  A. M. Filippov,  P. A. Storozhenko  Joint Stock Company “State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds” (JSC GNIIChTEOS) SCC RF  38 Entuziastov highway, Moscow, 105118, Russia  Е-mail: leanvik@yandex.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Изучена реакция фенилмагнийхлорида с метилтриэтоксисиланом, являющимся побочным продуктом промышленного производства метилсилана. Определены выходы целевых продуктов метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана в зависимости от соотношения исходных реагентов. Выявлены побочные продукты взаимодействия, среди которых неожиданным является метилдифенилсилан. Апробированный метод может быть использован в промышленном масштабе для утилизации алкоксисилана. | Тhe work is devoted to the study of reaction phenylmagniumchloride with methyltriethoxysilane, which is a by-product of industrial production of methylsilane. Determined the yields of target products methylphenyldiethoxysilane and methyldiphenylethoxysilane depen­ding on the ratio of the initial reagents. The identified by-products of interaction, among which the unexpected is methyldiphenylsilane. The approved method can be used in industrial scale for utilization of the alkoxysilane. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| фенилмагнийхлорид; метилтриэтоксисилан; метилфенилдиэтоксисилан; метилдифенилэтоксисилан; побочный продукт метилдифенилсилан; ГЖХ; хромато-масс-спектрометрия. | phenylmagniumchloride; methyltriethoxysilane; methyl­phenyldiethoxysilane; methyldiphenylethoxysilane; methyl­diphenylsilane; by-product; GLC; chromato-mass-spectrometry. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Патент РФ 2162854, СPC C07F7/08. Способ получения метилсилана./ Лебедев Е.Н., Клещевникова С.И., Дубровская Г.А., Чернышев Е.А., Корнеев Н.Н., Белов Е.П., Коробков Е.И., Говоров Н.Н.: ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Опубл. 02.10.2001.  2. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. – М.: Наука, 1968. – С. 69–73.  3. Hurd D.T. // J. Amer. Chem. Soc. – 1945. – Vol.67. – No.7. – P.1813 – 1815.  4. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А. // Изв. АН СССР. – 1954. – №1. – С. 174–175.  5. Patent 2891981 US, CPC C07F7/08, C07F7/12, C07F7/18, C08G77/00. Bis(chlorophenyl) -tetramethyldisiloxanes / Gainer G.C., Creek T., Lewis D.W.: Westinghouse Electric Corporation US. Publ. 06.23.1959.  6. Миленин С. А., Калинина А. А., Демченко Н. В., Василенко Н. Г., Музафаров А. М. // Изв. РАН. – 2013. – №3. – С. 705–709. – (Серия: Химическая).  7. Garre F., Corrin R.// J. Organometall. Chem. – 1974. – Vol. 73. – No.3. – P. C49–C52.  8. Seyferth D., Mammareila R. E.// J. Organometall. Chem. – 1978. – Vol. 156. – No. 2. – P. 279–299.  9. Willemsens L. C., Van der Kerk G.J.M.// J. Organometall. Chem. – 1969. – Vol. 19. – No. 1. – P. 81–86.  10. Albert H. J., Neumann W. P. // Synthesis. – 1980. – No. 11. – P. 942–943.  11. Carrick A., Glockling F. // J. Chem. Soc. – 1966. – Vol. A. – No. 6. – P. 623–629.  12. А.С. 825531 СССР, CPC C07F7/12. Способ получения этилхлорсиланов / Каллиопин Л. Е., Клоков Б. А., Сухарева Н. А.: Предприятие п/я Г – 4236. Опубл. в 1981. 13. Electron Ionization (EI) mass spectral library ? NIST 11. аллиопин Л. Е., Клоков Б. А., Сухарева Н. А.: Предприятие п/я Г – 4236. Опубл. в 1981.  13. Electron Ionization (EI) mass spectral library – NIST 11. Библиотека масс-спектров. 2011. | 1. Patent 2162854 RU, СPC C07F7/08. Sposob polutscheniya methylsilana./ Lebedev E. N., Kletschevnikova S. I., Dubrovskaya G. A., Chernyshev E. A., Korneev N. N., Belov E. P., Korobkov E. I., Govorov N. N.: SCC RF GNIIChTEOS. Publ. 02.10.2001.  2. Andrianov K. A. Methody elementoorganicheskoy khimii. Kremniy // Moscow: Nauka. – 1968. – Р. 69–73.  3. Hurd D. T. // J. Amer. Chem. Soc. – 1945. – Vol.67. – No.7. – P. 1813–1815.  4. Shostakovskiy M. F., Kochkin D. A. // Izv. AN.– 1954. – № 1.  – Р. 174–175. (OKhN).  5. Patent 2891981 US, CPC C07F7/08, C07F7/12, C07F7/18, C08G77/00. Bis(chlorophenyl)- tetramethyldisiloxanes / Gainer G. C., Creek T., Lewis D. W.: Westinghouse Electric Corporation US. Publ. 06.23.1959.  6. Milenin S. A., Kalinina A. A., Demchenko N. V., Vasilenko N. G., Muzafarov A. M. // Izv. AN. Ser. – 2013. – № 3. – Р. 705–709.  7. Garre F., Corrin R. // J. Organometall. Chem. – 1974. – Vol. 73. – No. 3.  – P. C49–C52.  8. Seyferth D., Mammareila R.E. // J. Organometall. Chem. – 1978. – Vol. 156. – No. 2. – P. 279–299.  9. Willemsens L.C., Van der Kerk G.J.M. // J. Organometall. Chem. – 1969. –Vol. 19. – No.1. – P.81–86.  10. Albert H. J., Neumann W. P. // Synthesis. – 1980. – No. 11. – P. 942–943.  11. Carrick A., Glockling F. // J. Chem. Soc. – 1966. – Vol. A. – No. 6. – P. 623–629.  12. Patent 825531 SU, CPC C07F7/12. Sposob polutscheniya ethylchlorsilanov./Kalliopin L. E., Klokov B. A., Suchareva N. A. GNIIChTEOS. Publ. in Bulleten’ izobreteniy – 1981. – № 15.  13. Electron Ionization (EI) mass spectral library – NIST 11. Biblioteka mass-spektrov. 2011. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел III*** | ***Section III*** |
| **ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ**  **И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ** | **RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMICAL   AND BIOLOGICAL SECURITY** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ  ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ  ПРИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ  ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ** | **HUMIC ACID SALTS APPLICATION IN THE AREA REMEDIATION PROCEDURE OF THE CHEMICAL WEAPONS DESTRUCTION FACILITIES** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| В. Ф. Головков,  А. В. Кошелев,  В. В. Афанасьев,  Г. В. Козлов,  Ю. А. Елеев  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»,  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | V. F. Golovkov,  A. V. Koshelev,  G. V. Kozlov,  V. V. Afanas′ev,  Yu. A. Eleev  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| В работе рассмотрены актуальные вопросы применения растворов солей гуминовых кислот (гуматов) как высокоэффективного средства рекультивации территории на различных этапах экологической реабилитации опасных промышленных объектов. Разработаны рекомендации по использованию растворов гуматов для пылеподавления при проведении земляных работ, обеззараживания строительных материалов и грунта, восстановления плодородия почв. Рассмотрена возможность формирования питательных грунтов на основе солей гуминовых кислот. Предложена высокоэффективная технология получения растворов гуматов с использованием ультразвукового модуля. | The paper discusses the current issues of the humic acid salt solution application as a highly effective material for environmental rehabilitation at different remediation stages of hazardous industrial objects. The recommendations on humate solutions usability for dust suppression during excavation, disinfection of building materials and soil, restoration of soil fertility are developed. The possibility of forming nutrient soils on the basis of humic acid salts is considered. A highly efficient technology for obtaining humate solutions using an ultrasonic module is proposed. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| рекультивация; соли гуминовых кислот; экологическая реабилитация; опасный объект; пылеподавление. | remediation; salts of humic acids; the ecological rehabilitation; hazardous industrial objects; dust suppression. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Кошелев А. В., Головков В.Ф., Богоявленская Ю. С., Суровцев В. В., Корольков М. В. Комплексная /санация техногенного грунта при ликвидации накопленного экологического ущерба. Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. по мат. 7-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Саратов, 2015 г. – СГТУ. – С. 178–180.  2. ГОСТ 17.5.1.01–83. Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения. СПС «Гарант» [Электронный ресурс]. – URL: http://base.garant.ru (дата обращения: 14.08.2016).  3. О рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы. Постановление Правительства РФ от 23.02.1994 № 140. СПС «Гарант» [Электронный ресурс]. – URL: http://base.garant.ru (дата обращения: 14.08.2016).  4. Основные положения о рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы. Утв. 22.12.1995. СПС «Гарант» [Электронный ресурс]. – URL: http://base.garant.ru (дата обращения: 14.08.2016).  5. ГОСТ 17.5.3.04–83. Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации земель. СПС «Гарант» [Электронный ресурс]. – URL: http://base.garant.ru (дата обращения: 14.08.2016).  6. Дагуров А. В. Влияние гуматов на токсичность углеводородов нефти: дис. … канд. биол. наук. – Иркутск, 2004. – 137 с.  7. Орлов Д. С., Иванушкина К. Б. Гуминовые вещества в биосфере, народно-хозяйственное значение и экологическая роль // Почвоведение. – № 2. – 1991. – С. 152–157.  8. Кравченко Р. Н., Реутов В. А., Ярчук И. И. Технологический режим получения гуматов натрия из торфа и некоторые характеристики препарата // Теория действия физиологически активных веществ. – Днепропетровск, 1983. – С. 60–63.   9. Левинский Б. В. Все о гуматах. – Иркутск: Корф-Полиграф, 2000.  – 70 с.  10. Наумова Г. В., Кособокова Р. В., Косоногова Л. В., Райцина Г. И., Овчинникова Т. Ф., Наумова Г. В. Гуминовые препараты и технологические приемы их получения // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993.  – С. 178–188.  11. Христева Л. А., Реутов В. А., Сумина А. Д. Физиологически активный препарат гумат натрия и его применение под различные сельскохозяйственные культуры с целью повышения их урожайности // Днепропетровск. – 1985. – 20 с.  12. Кошелев А. В., Литвинов Ю. М., Корольков М. В., Кондратьев В. Б. Разработка полного технологического цикла производства гуминовых препаратов для рекультивации загрязненных техногенных территорий // Сборник материалов Второго Кавказского международного экологического форума 28–30 октября 2015 г.,  г. Грозный. – Изд-во Чеченского госуниверситета. – С. 91–96.  13. ВРД 39-1.13-058–2002. Применение бентонитовых составов в рекультивации техногенных песчаных субстратов на северных месторождениях. Технологический регламент. – М.: ОАО «ГАЗПРОМ», 2002. – 21 с.  14. СанПиН 2.1.7.1287–03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 16 с.  15. МУ2.1.7.730–99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест: Методические указания. – М.: Минздрав России, 1999. – 43 с.  16. ТУ54249-2010. Удобрения жидкие гуминовые на основе торфа. – Введ. 01.07.2012. | 1. Koshelev A. V., Golovko V. F., Epiphany J. S., Surovtsev, V. V., Korolkov M. V. Complex rehabilitation of technogenic ground in the elimination of accumulated environmental damage. Environmental problems of industrial cities: collection of scientific works. Tr. on the Mat. 7-th all-Russian scientific-practical conference with international participation, Saratov, 2015. – SGTU. – P. 178–180.  2. 17.5.1.01 GOST–83. Protection of nature. Reclamation of lands. Terms and definitions. SPS Garant [Electronic  resource]. – URL: http: // base.garant.ru (date accessed: 14.08.2016).  3. On land reclamation, removal, preservation and rational use of fertile layer of soil. The decree of the RF Government dated 23.02.1994 No. 140. SPS Garant [Electronic resource]. – URL: http://base.garant.ru (date accessed: 14.08.2016).  4. The basic provisions on land reclamation, removal, preservation and rational use of fertile layer of soil. Approved. 22.12.1995. SPS Garant [Electronic resource]. – URL: http://base.garant.ru (date accessed: 14.08.2016).  5. GOST 17.5.3.04–83. Protection of nature. Of the earth. General requirements for land reclamation. SPS Garant  [Electronic resource]. – URL: http://base.garant.ru (date accessed: 14.08.2016).  6. Dagurov A. V. Influence of humic substances on the toxicity of petroleum hydrocarbons: dis. … kand. Biol. Sciences. – Irkutsk, 2004. – 137 p.  7. Orlov D. S., Ivanushkina K. B. Humic substances in the biosphere, national economic significance and ecological role // Soil science. – No. 2. – 1991. – P. 152–157.  8. Kravchenko R. N., Reutov V., Yarchuk I. I. Technological mode of obtaining of sodium humates from peat and some characteristics of the preparation // Theory of action of physiologically active substances. – Dnepropetrovsk, 1983. – P. 60–63.  9. Levinsky B. V. All about gomath. – Irkutsk: Korf-Poligraf, 2000. – P. 70.  10. Naumova G. V., Kosobokova R. V., Kosonogova L. V., Razina G. I., Ovchinnikova T. F., Naumova G. V. Humic preparations and processing methods of their obtaining // Humic substances in biosphere. – M.: Nauka, 1993. –  P. 178–188.  11. Khristeva L. A., Reutov V. A., Sumin A. D. Physiologically active substance sodium HUMATE and its application under different crops with the aim of increasing their yields / /Dnepropetrovsk. – 1985. – 20 p.  12. Koshelev A. V., Litvinov Yu. M., Korolkov M. V., Kondratiev V. B. Development of a full technological cycle of production of humic substances for remediation of the technogenic contaminated territories // Collection of materials of the Second international Caucasus environmental forum, October 28–30, 2015, Grozny. – Publishing house of the Chechen state University. – P. 91–96.  13. VRD 39-1.13-058–2002. Application of bentonite compounds in recultivation of technogenic sand substrates in the North fields. The technological regulations. – M.: GAZPROM, 2002. – 21 p.  14. SanPiN 2.1.7.1287–03. Sanitary and epidemiological requirements to soil quality. – M.: Federal center of sanitary inspection Ministry of health of Russia, 2004. – 16 p.  15. MU2.1.7.730–99. Hygienic assessment of soil quality in residential areas: guidelines. – M.: Ministry Of Health Of Russia, 1999. – 43 P.  16. ТУ54249-2010. Liquid humic fertilizer based on peat. – Vved.01.07.2012. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел III*** | ***Section III*** |
| **ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ**  **И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ** | **RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMICAL  AND BIOLOGICAL SECURITY** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **БЕЗОПАСНАЯ ЛИКВИДАЦИЯ  НЕОРГАНИЗОВАННЫХ  ПОЛИГОНОВ ЗАХОРОНЕНИЯ  ПЕСТИЦИДОВ** | **SAFE DESTRUCTION  OF THE CONTENT  OF UNORGANIZED PESTICIDE LANDFILLS** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| В. П. Соколов,  М. В. Павлов,  С. В. Садовников,  В. В. Афанасьев  Г. В. Аракелян  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт органической химии и технологии»,  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | V. P. Sokolov,  M. V. Pavlov,  S. V. Sadovnikov,  V. V. Afanas′ev  V. G. Arakelian  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Дана характеристика экологического ущерба окружающей среде при захоронении пестицидов в неорганизованных полигонах, где они в траншеях перемешаны между собой и с грунтом. Показано, что в пробах грунта преобладают продукты распада пестицидов. Значительную долю загрязнителей составляют галогенпроизводные ароматических и алициклических углеводородов (гексахлорбензол, гексахлорциклогексан, ДДТ). Разработаны экологически безопасные технологии выемки содержимого полигона и его обезвреживания. Обезвреженный грунт имеет 4-й класс опасности для окружающей среды. | Characterization is given of the environmental damage caused by burying pesticides in unorganized landfills where they are stored in trenches mixed with each other and with the soil. It is shown that pesticide decay products predominate in soil samples. The main soil pollutants are halogenated aromatic and alicyclic hydrocarbons (hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexane, DDT). Environmentally safe technologies of the excavation of landfills and their content detoxication are worked out. The decontaminated soil was proven to belong to the 4th class of danger. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| пестициды; экологический ущерб; безопасность; захоронение; ликвидация полигонов. | pesticides; environmental damage; safety; burying; waste storage liquidation. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Доклад ACAP: Устаревшие пестициды на Севере России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.arcticuniverse.com/ru/news/20131102/08314.html [дата обращения: 10.02.2017].  2. ГОСТ 12.1.007–76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.  Утв. 10.03.197.  3. СНиП 2.01.28–85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов.  Основные положения по проектированию. – М., 1985.  4. СанПиН 1.2.2584–10. Нормы технологического проектирования складов пестицидов. – М., 2003.  5. Работы по анализу состояния компонентов природной среды в районе полигона захоронения ядохимикатов Большие Избищи на основании камеральных работ и подготовке рекомендаций по ликвидации вреда, причиненного им: Отчет. – Липецк: Управление экологии и природных ресурсов Липецкой области, 2014. –  156 с.  6. Соколов В. П., Павлов М. В., Садовников С. В., Афанасьев В. В.  [и др.]. Исходные данные на проектирование работ по обезвреживанию полигона захоронения пестицидов Большие Избищи (сельское поселение Большеизбищенский сельсовет, Лебедянский район, Липецкая область); инв. № 6455. – М.: ФГУП «ГосНИИОХТ», 2015. – 317 с.  7. Инструкция по технике безопасности при хранении, транспортировке и применении пестицидов в сельском хозяйстве. – М., 1985.  8. СП 1123–73. Санитарные правила по хранению, транспортировке и применению пестицидов (ядохимикатов) в сельском хозяйстве. – М., 1974.  9. НТП–АПК 1.10.13.003–03. Нормы технологического проектирования складов пестицидов. – М., 2003.  10. Обзор методов уничтожения пестицидов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.allbest.ru/  [дата обращения: 10.02.2017].  11. Седов Ю. А., Парахин Ю. А., Майоров С. А. Экологически безопасная утилизация некондиционных пестицидов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.allbest.ru/ [дата обращения: 10.02.2017].  12. Гареев Г. А., Бовт В. В., Антонов Б. А., Фоминых А. В. Разработка способа переработки (уничтожения) пестицидов ООО «Биоресурс», г. Бийск [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.allbest.ru/ [дата обращения: 20.10.2008].  13. Репная Л. Ф. Химико-экологические аспекты утилизации некондиционных пестицидов: автореф. дис. ...канд. хим. наук. – Краснодар, 2007. – 121 с.  14. Кузьмин С. И., Савастенко А. А. Пестициды в Республике Беларусь: инвентаризация, мониторинг, оценка  воздействия на окружающую среду / под ред. В. М. Федени. – Минск: БелНИЦ «Экология». – 2011. – 84 с. | 1. Doklad ACAP: Ustarevshie pestitsidy na severe Rossii. [Elektronnyi resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.arcticuniverse.com/ru/news/20131102/08314.html [data obrashcheniya: 10.02.2017].  2. GOST 12.1.007–76. SSBT. Vrednye veshchestva. Klassifikatsiya i obshchie trebovaniya bezopasnosti. – Utv. 10.03.1976.  3. SNiP 2.01.28–85. Poligony po obezvrezhivaniyu i zakhoroneniyu toksichnykh promyshlennykh otkhodov. Osnovnye polozheniya po proektirovaniyu. – M., 1985.  4. SanPiN 1.2.2584–10. Normy tekhnologicheskogo proektirovaniya skladov pestitsidov. – M., 2003.  5. Raboty po analizu sostoyaniya komponentov prirodnoi sredy v raione poligona zakhoroneniya yadokhimikatov Bol’shie Izbishchi na osnovanii kameral’nykh rabot i podgotovke rekomendatsii po likvidatsii vreda, prichinennogo im: Otchet. – Lipetsk: Upravlenie ekologii I pripodnykh resursov Lipetskoi oblasti, 2014. – 156 p.  6. Sokolov V. P., Pavlov M. V., Sadovnikov S. V., Afanas’ev V. V. [etc]. Iskhodnye dannye na proektirovanie rabot po obezvrezhivaniyu poligona zakhoroneniya pestitsidov Bol’shie Izbishchi (sel’skoe poselenie Bol’sheizbishchenskii sel’sovet, Lebedyanskii raion, Lipetskaya oblast’), inv. № 6455. – М.: FGUP «GosNIIOKhT», 2015. – 317 p.  7. Instruktsiya po tekhnike bezopasnosti pri khranenii, transportirovke i primenenii pestitsidov v sel’skom khozyaistve. – M., 1985.  8. SP 1123–73. Sanitarnye pravila po khraneniyu, transportirovke i primeneniyu pestitsidov (yadokhimikatov) v sel’skom khozyaistve. – M., 1974.  9. NTP–APK 1.10.13.003–03. Normy tekhnologicheskogo proektirovaniya skladov pestitsidov. – M., 2003.  10. Obzor metodov unichtozheniya pestitsidov [Elektronnyi resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.allbest.ru/ [data obrashcheniya: 10.02.2017].  11. Sedov Yu.  A., Parakhin Yu.  A., Maiorov S. A. Ekologicheski bezopasnaya utilizatsiya nekonditsionnykh pestitsidov [Elektronnyi resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.allbest.ru/ [data obrashcheniya: 10.02.2017].  12. Gareev G. A., Bovt V. V., Antonov B. A., Fominykh A. V. Razrabotka sposoba pererabotki (unichtozheniya) pestitsidov, ООО «Bioresurs» g. Biisk [Elektronnyi resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.allbest.ru/ [data obrashcheniya: 20.10.2008].  13. Repnaya L. F. Khimiko-ekologicheskie aspekty utilizatsii nekonditsionnykh pestitsidov: аvtoref. … dis. kand. khim. nauk. – Krasnodar, 2007. – 121 p.  14. Kuz’min S. I., Savastenko A. A. Pestitsidy v Respublike Belorus’: inventarizatsiya, monitoring, otsenka vozdeistviya na okruzhayushchuyu sredu / рod red. V. M. Fedeni. – Minsk: BelNITs «Ekologiya». – 2011. – 84 p. |

|  |  |
| --- | --- |
| ***Раздел IV*** | ***Section IV*** |
| **МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ** | **TEST METHODS  FOR SUBSTANCES  AND MATERIALS** |
| ***Название*** | ***Title*** |
| **СРАВНЕНИЕ  ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ  И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ  ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ**  **ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП** | **COMPARISON TITRIMETRIC**  **AND POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS RESULTS  OF THE ISOCYANATE GROUPS MASS FRACTION** |
| ***Авторы*** | ***Authors*** |
| Ж. В. Смирнова,  О. И. Корнеева,  Л. П. Курыгина,  З. В. Семенова  Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно- исследовательский институт  органической химии и технологии»  Государственный научный центр  Российской Федерации  111024, Москва,  шоссе Энтузиастов, 23  Е-mail: dir@gosniiokht.ru | Zh. V. Smirnova,  O. I. Korneeva,  L. P. Kurygina,  Z. V. Sem′onova  Federal state unitary enterprise  «State scientific-research Institute  of organic chemistry and technology»  State research center of Russian Federation  E-mail: dir@gosniiokht.ru |
| ***Аннотация*** | ***Abstract*** |
| Рассмотрено определение массовой доли изоцианатныхгрупп как важного показателя качества арилизоцианатов  и полиизоцианатов, методами потенциометрического титрования  и титрования в присутствии индикатора бромфенолового синего. Проведены анализы образцов 2,4-толуилендиизоцианата с различным содержанием изоцианатных групп этими методами. Приведен сравнительный анализ полученных результатов. Обоснован выбор метода измерений для применения в цеховых лабораториях. | The isocyanate groups mass fraction determination as an important criteria of the quality arylisocyanates and polyisocyanates was investigated by the potentiometric titration and titration in the presence of an Bromphenol blue methods. Analyses of 2,4-toluylendiisocyanate samples with different content of isocyanate groups were carried out by using these methods. Comparative analysis of the obtained results is presented. The choice of a measurement method for use in industrial laboratories was justified. |
| ***Ключевые слова*** | ***Keywords*** |
| потенциометрический метод; титриметрический метод; точка эквивалентности; массовая доля изоцианатных групп; анализ арилизоцианатов; анализ полиизоцианатов; анализ 2,4-толуилендиизоцианата. | potentiometric method; titrimetric method; equivalence point; the isocyanate groups mass fraction; the arylisocyanates analysis; the polyisocyanates analysis; the 2,4-toluylendiisocyanate analysis. |
| ***Библиография*** | ***References*** |
| 1. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров: В 2-х томах. Т. 2. [Промышленное получение  и свойства полимеров]. Ч. 2. – М. – Л.: Химия, 1966. – С. 509–1123.  2. Беляев К. П., Тодорова Т. В., Штанько Н. Г. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева. – М.: Химия, 1971. – 160 с.  3. Феттес Е. Химические реакции полимеров: В 2-х т. Т. 2; пер. с англ. / под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1967. – 536 с.  4. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов / под ред. С. Г. Энтелиса. – М.: Химия, 1968. – 470 с.  5. Кастерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. – М.: Госхимиздат, 1963. – 284 с.  6. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. А. Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.  7. ТУ113-03-413–89. Изоцианаты. Метод определения изоцианатных групп. – Введ. 01.01.1990.  8. Методика (метод) измерений массовой доли изоцианатных групп в арилизоцианатах и полиизоцианатах титриметрическим методом. Рекомендация № 310003.08/35 –2016 в отраслевом реестре методик (методов) измерений. – М., 2016.  9. Калинина Л. С., Моторина М. А. [и др.] Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.  10. Application Bulletin 200/3 e. Determination of the acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for the fabrications of plastics by automatic potentiometric titration [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.scribd.com/mobil/document/278023953/Hydroxyl-value (дата обращения: 05.08.2016).  11. Основы аналитической химии: В 2-х кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд . – М.: Высшая школа, 1999.  12. Васильев В. П. Аналитическая химия: учеб. для вузов: в 2-х ч. Ч. 1. [Гравиметрический и титриметрический методы анализа]. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.  13. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 2. [Количественный анализ: Физико-химические (инструментальные) методы анализа]. – М.: Высшая школа, 2003. – 559 с.  14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.  15. ГОСТ 25794.1–83. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования. – Введ. 23.05.1983. | 1. Huvink R., Staverman A. Himiya i tehnologiya polimerov: v 2-h tomah. T. 2. [Promyshlennoe poluchenie i svoistva polimerov]. Ch. 2 – M.; L.: Himiya, 1966. – P. 509–1123.  2. Belyaev K. P., Todorova T. V. Lakokrasochnye materialy dlya otdelki izdelij iz dereva. M.: Himiya, 1971. – 160 p.  3. Fettes E. Himicheskie reakcii polimerov. V 2-h tomah. T. 2; per. s angl. / pod. red. Z. A. Rogovina. – M.: Mir, 1967. – 536 p.  4. Saunders Dzh. H., Frish K. K. Himiya poliuretanov / pod red. S.G. Ehntelisa. – M.: Himiya, 1968. – 470 p.  5. Kasterina T.N., Kalinina L.S. Himicheskie metody issledovanija sinteticheskih smol i plasticheskih mass. – M.: Goshimizdat, 1963. – 284 p.  6. Toropceva A. M., Belogorodskaja K. V., Bondarenko V. M. Laboratornyj praktikum po himii i tehnologii vysoko­molekuljarnyh soedinenij / pod red. A. F. Nikolaeva. – L.: Himija, 1972. – 416 p.  7. TU113-03-413– 89. Izocianaty. Metod opredelenija izocianatnyh grupp. – Vved. 01.01.1990.  8. Metodika (metod) izmerenij massovoj doli izocianatnyh grupp v arilizocianatah i poliizocianatah titrimetricheskim metodom. – Rekomendacija № 310003.08/35–2016 v otraslevom reestre metodik (metodov) izmerenij. – M., 2016. – 12 p.  9. Kalinina L. S., Motorina M. A. [i dr.] Analiz kondensacionnyh polimerov. – M.: Himiya, 1984. – 296 p.  10. Application Bulletin 200/3 e. Determination of the acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for the fabrications of plastics by automatic potentiometric titration [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: https://www.scribd.com/mobil/document/278023953/Hydroxyl-value (data obrashhenija: 05.08.2016).  11. Osnovy analiticheskoj himii: V 2-h kn. / pod red. Ju. A. Zolotova. – 2-e izd. – M.: Vysshaja shkola, 1999.  12. Vasil'ev V. P. Analiticheskaja himija: ucheb. dlja vuzov: v 2 ch. Ch. 1 [Gravimetricheskij i titrimetricheskij metody analiza]. – M.: Vysshaya shkola, 1989. – 320 p.  13. Haritonov Ju. Ja. Analiticheskaja himija (analitika): V 2 kn. Kn. 2 [Kolichestvennyj analiz: Fiziko-himicheskie (instrumental'nye) metody analiza]. – M.: Vysshaja shkola, 2003. – 559 p.  14. Lur'e Ju.Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii. – 6-e izd., pererab. i dop. – M.: Himija, 1989. – 448 p.  15. GOST 25794.1–83. Metody prigotovleniya titrovannyh rastvorov dlya kislotno-osnovnogo titrovaniya. – Vved. 23.05.1983. |