

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 2

Москва
2020

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV,
У78 № 2 (225). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 71 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии» опубликованы статьи по актуальным вопросам в области теории и практики устойчивого развития в рамках МКХТ-2020.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XII научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития», посвященной десятилетию действий по достижению целей устойчивого развития.

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

«ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ»

Мустафин Д.И., Чиркова А.А., Санатко М.Д. ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАНОВЛЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ	7
Осипова Н.А., Кудрявцева М.Г., Язиков Е.Г. ГЕОХИМИЯ ПОЧВ ГОРОДСКИХ ПОСЕЛЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ КУЗБАССА	9
Киракосян Д.В., Дубинина Е.О. ИЗОТОПНЫЕ (δD , $\delta^{18}O$) ПАРАМЕТРЫ ВОД ЗОНЫ ПЕРЕХОДА «РЕКА ИНДИГИРКА – ВОСТОЧНО-СИБИРСКОЕ МОРЕ»	12
Кузнецов В.А., Беднова О.В., Полтавский Е.А. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВ НА СОСТОЯНИЕ КАШТАНА КОНСКОГО И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ К МИНИРУЮЩЕЙ МОЛИ-ПЕСТРЯНКЕ (<i>cameraria ohridella</i>).....	15
Федосеев А.Н., Макарова А.С. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ В ТЕХНОГЕННЫХ И КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ ОТХОДАХ.....	18
Багнычев И.П., Кузнецов В.А. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИНИМИЗАЦИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЛОКАЛЬНЫХ СТАНЦИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	21
Мустафин Д.И., Кошелев А.В. КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ САНАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ.....	23
Санатко М.Д., Мустафин Д.И. ШОТЛАНДСКИЙ ВРАЧ РОБЕРТ ЭРСКИН – РУКОВОДИТЕЛЬ ВСЕХ МЕДИЦИНСКИХ СТРУКТУР XVIII ВЕКА В РОССИИ	26
Сайгина Е.А., Морозов И.И. АТМОСФЕРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МАЛЫХ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ	28
Мустафин Д.И. В ПОИСКАХ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	30

«ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ»

Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А., Венер М.В. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА УСИЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОДИМЕРАХ	34
---	----

Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Егорова А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$, $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ И $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$	37
Занин А. А., Соболев П. С., Дубина А. П. ПОВЕДЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	40
Занин А.А., Соболев П.С., Морозов А.Д., Таратугин Н.С. УСТОЙЧИВОСТЬ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ..	43
Ивановская Е.В., Серегина Т.С., Мендруль В.В., Деревнин И. А., Лусс А.Л. МЕТОД СВЕТОРАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НАНОКОРПУСКУЛЯРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЦИАНАКРИЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ	45
Иванькова Ю.И., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г. СИЛЫ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ КОМПЛЕКСА ДИМЕТИЛФОСФАТ АНИОН S_8 В ОБЛАСТИ КОВАЛЕНТНЫХ И НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	48
Кривицкая А.В., Цирельсон В.Г. НОВЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ.....	51
Плющий И.В., Межуев Я.О. О ВЛИЯНИИ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИПИРРОЛА.....	54
Терехова Е.О., Шаш. А.И., Цирельсон В.Г. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛ В ПЕРОВСКИТЕ $KNiF_3$	57
 «СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ»	
Ведерникова В. В., Молчанова Я. П. КОНТРОЛЬ И ВНЕДРЕНИЕ НАИЛУЧШИХ ПРАКТИК НА СТРОИТЕЛЬНЫХ ПЛОЩАДКАХ КАК НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ СОКРАЩЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	61
Машнева К.В., Хачатуров-Тавризян А.Е. ФОРМИРОВАНИЕ СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ «ЗЕЛЁНОЙ» ЭКОНОМИКИ, НЕОИНДУСТРИАЛИЗАЦИИ И ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ.....	64
Роганова А.А., Хачатуров-Тавризян А.Е. ИННОВАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРИНЦИПОВ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	67

23 – 25 апреля 2020 года в РХТУ в online-режиме проходила XII научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития», посвященная Десятилетию действий по достижению Целей устойчивого развития



Онлайн-форум был разделен на две части, состоявшие из двух пленарных и трех секционных заседаний, участие в которых приняли более 150 представителей 15 организаций из различных регионов Российской Федерации.

С приветственным словом к участникам конференции обратился генеральный директор ПАО «ФосАгро» Андрей Гурьев. В своем выступлении он в частности отметил: «... сегодня как никогда ясно видим, как хрупок наш мир, нам важно, чтобы вопросы устойчивого развития стали фундаментом построения нового образа мышления и поведения человека. Наука и бизнес должны объединить усилия и для достижения Цели устойчивого развития № 3 – «Хорошее здоровье и благополучие», чтобы глобальные вызовы, которые придут на смену пандемии коронавируса, больше не могли заставить человечество врасплох. Это касается разработки вакцин, надёжных средств профилактики и лечения заболеваний, создания необходимой для этого медицинской инфраструктуры и, что самое главное, – подготовки кадров. В этой связи тема вашей конференции чрезвычайно актуальна».

Стоит подчеркнуть, что для ФосАгро приверженность принципам устойчивого развития является основополагающим элементом долгосрочной стратегии развития. "Наш прогресс в этой области был отмечен на уровне ООН – ФосАгро присвоен статус компании-лидера Глобального договора, международной инициативы ООН для бизнеса в сфере КСО. Таким образом, ФосАгро была признана одной из 36 мировых компаний, вносящих наибольший вклад в устойчивое развитие", - подчеркнул в своем обращении Андрей Гурьев.

На закрытии конференции выступила проректор РХТУ имени Д.И. Менделеева по науке АннаАнатольевна Щербина, которая отметила актуальность тематики и высокий уровень проведения конференции, а также важность обобщения накопленного опыта проведения подобных мероприятий в онлайн-формате. Она подчеркнула, что зелёная химия завоевывает всё больше сторонников в реальном секторе экономики. Молодые специалисты, подготовленные к практической работе по достижению Целей устойчивого развития, востребованы отечественной промышленностью.

Вашему вниманию предлагаются статьи, подготовленные по материалам лучших докладов конференции.

Секция

«ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ»

Председатель секции – профессор Мальковский В.И.

Секретарь секции – Кривобородов Е.Г., vv 1992@yandex.ru.

УДК 541.9(09)

Мустафин Д.И., Чиркова А.А., Санатко М.Д.

ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАНОВЛЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

Мустафин Дмитрий Исхакович, д.х.н, профессор кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; email: dim.moscow@gmail.com;

Чиркова Александра Александровна, студентка 1 курса магистратуры Института химии и проблем устойчивого развития;

Санатко Мария Дмитриевна, врач лечебно-диагностического центра Министерства обороны РФ, Москва. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия. 125047, Миусская пл.,9

Одной из важнейших целей устойчивого развития является «Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте». Проблема сохранения жизни и здоровья волновала людей с древних времен. Основной целью алхимии было создание эликсира долголетия, а также превращение простых металлов в золото. Неудивительно, что русские монархи приглашали в Россию иностранных специалистов в надежде, что с ними в Россию придут новые совершенные методы лечения. В данной статье анализируются уникальные рукописи из архивов, частных коллекций и библиотек Великобритании о взаимодействии российского общества и европейских алхимиков и ятрохимиков. Оспаривается то, что в русском естествознании не было этапов алхимии и ятрохимии.

Ключевые слова: устойчивое развитие, алхимия, ятрохимия, история химии, медицины, естествознания.

HISTORICAL ASPECTS OF THE FORMATION OF THE CONCEPT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Mustafin Dmitry Iskhakovich, Chirkova Aleksandra Aleksandrovna, Sanatko Maria Dmitrievna
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

One of the most important goals of sustainable development is "Ensuring healthy lifestyles and promoting well-being for all at all ages." The problem of preserving life and health has worried people since ancient times. The main goal of alchemy was to create an elixir capable of healing humans and healing simple metals to make them turn gold. It is not surprising that Russian monarchs invited foreign specialists to Russia in the hope that new perfect methods of healing would arrive in Russia with them. This paper analyses unique manuscripts from the archives, private collections and libraries of Great Britain on the interaction of Russian society and European alchemists and yatrochemists. It is disputed that there were no stages of alchemy and yatrochemistry in Russian natural science.

Keywords: Sustainable development, alchemy, yatrochemistry, history of chemistry, medicine, natural sciences.

Концепция устойчивого развития, определенного как «развитие, обеспечивающее удовлетворение потребностей нынешнего поколения и не подрывающее при этом возможности удовлетворения потребностей будущих поколений [1] стала руководящим принципом для долгосрочного глобального развития. Одной из важнейших целей устойчивого развития является: "Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте".

Проблема сохранения жизни и здоровья волновала людей с древнейших времен. Основной целью алхимии - было создание эликсира долголетия. Как показывает практика, во времена критических ситуаций для человека на первый план выступает именно сохранение жизни и здоровья. Неудивительно, что российские монархи, которые заботились о благополучии своей страны, очень часто приглашали в Россию иностранных медиков и естествоиспытателей с надеждой на то, что с ними придут в Россию и новые совершенные методы лечения и поддержания здоровья. Приезд Петра I в Англию а 1697-1698 гг. и его последующая политика

дали толчок для успешного развития связей между двумя государствами в области науки. Любопытный царь познакомился с некоторыми английскими и шотландскими врачами и учеными, у него появилась мысль организовать в России научно-учебные центры, подобные университетам и академиям Западной Европы. В 1712 году царь поручил немецкому ученому Г.В. Лейбницу, увлеченному идеями алхимии и ятрохимии, опекать российскую науку.

Приглашенные в Россию известные британские специалисты - Р.Эрскин, А.Фарварсон, Д.Перри - внесли большой вклад в развитие российского здравоохранения, в становление российской науки и образования в начале XVIII в, оставив после себя новой родине ценные библиотеки и целые научные школы. В британских университетах побывали знаменитые сподвижники Петра Первого: Я.В.Брюс, Б.И.Куракин, П.В.Постников, немало потрудившиеся при формировании новой российской светской культуры, в том числе и с успехом используя приобретенный английский опыт. Таким образом, благодаря развитию культурного взаимообмена

наметилась еще одна важная связь между Европой и Россией [2]. Анализ историко-химической литературы дает основание полагать, что в течение первой четверти восемнадцатого века алхимия вызывала большой интерес во всей Европе, тогда как существование алхимической практики или интереса к алхимии российскими учеными либо игнорировалось, либо отрицалось, несмотря на то, что хорошо известно, что в Сухаревской башне в Москве собирались представители «Общества Нептуна», которые активно практиковали алхимическое и ятрохимическое искусство. Наличие алхимии и ятрохимии в России отрицалось ввиду недостаточного анализа архивных источников. В советской и русской научной литературе утвердилось мнение, что «идеи алхимиков были чужды России». Однако более глубокий анализ позволяет говорить о том, что развитие алхимической традиции в России шло тем же путем, как и в Европе. В частности, мы располагаем достоверным свидетельством о том, что у Иоанна Грозного на службе состоял алхимик Елисей Бомелий, которого благочестивые современники называли «лютым волхвом», так как среди всего прочего он готовил яды, подсыпавшиеся по указанию Грозного находящимся на подозрении боярам, занимался лечением Ивана Грозного алхимическими эликсирами и драгоценными камнями [3].

Интерес царского двора и самого Федора Иоанновича к алхимии и астрологии также подтверждается попыткой в 1586 г. пригласить на службу в Россию известного английского математика, астролога, алхимика и «мага» Джона Ди, который активно практиковал алхимию и магию. В 1594 году королева Елизавета I направила к русскому государю алхимика и ятрохимика Марка Ридли (Ридлея). Известно, что Борис Годунов проводил свободное время в своей резиденции в Хорошево под Москвой в компании заграничных докторов, одним из которых, несомненно, был Ридли, и есть основания предполагать, что Годунов и сам интересовался алхимией, которой был так увлечен Ридли [4].

В 1621–1634 гг. Артур Ди (сын знаменитого Джона Ди) служил лейб-лекарем царя Михаила Федоровича. Известно, что он был ярким

проповедником идей знаменитого ятрохимика Парацельса. Кроме того, Михаил Федорович интересовался астрологическими и алхимическими трудами голландца Ван дер Гейдена, который передал царю манускрипт «Изъяснение о алхимической мудрости, или о философском камне, врачующем все болезни [5]».

Следует также заметить, что в XVII в. целый ряд лейб-медиков русских царей были учениками Т. Парацельса и Я. Беме. Так, в 1634 г. Артура Ди сменил на посту лейб-лекаря врач-парацельсианец Венделин Сибелист. После его отъезда из Москвы место лейб-медика занял некий Граман, происходивший из известной семьи парацельсианцев. В дальнейшем, с 1656 до 1666 г., место царского лейб-лекаря царя Алексея Михайловича занимал Андреас Энгельхарт из Кетена, алхимик, астролог и ятрохимик [6].

В настоящей работе рассмотрены исторические аспекты становления концепции устойчивого развития и глобальной цели по обеспечению хорошего здоровья и благополучия (Цель № 3). Проведен анализ уникальных рукописей из архивов, частных коллекций и библиотек Великобритании.

Список литературы

1. ООН и устойчивое развитие. - URL: <https://www.un.org/ru/sections/general/un-and-sustainability/index.html>
2. Десятков К. С. Англо-русские отношения в конце XVII - начале XVIII вв., 1697-1716 гг: Дисс. д-ра ист. наук. – Великий Новгород, 2000. – С. 190-200.
3. Цветаев Д. В. Медики в Московской России и первый русский доктор. – Москва: ЕЕ Медиа, 2012. – 68 с.
4. Фигуровский Н. А. Алхимик и врач Артур Ди (Артемий Иванович Дий). – URL: <http://archive.is/6wyQ7>
5. Перетц В. Н. Материалы к истории апокрифа и легенды. - Т. 2. – Санкт-Петербург: Тип. Имп. Академии наук, 1901. – С. 22.
6. Гилли К. Розенкрейцеры в России в XVII и XVIII веках. Некоторые моменты из истории европейской духовной реформации // 500 лет гностицизма в Европе. - Москва, 1994. – 58 с.

УДК 504.064.2.001.18

Осипова Н.А., Кудрявцева М.Г., Язиков Е.Г.

ГЕОХИМИЯ ПОЧВ ГОРОДСКИХ ПОСЕЛЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ КУЗБАССА

Осипова Нина Александровна, к.х.н., доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов; e-mail: osipova@tpu.ru

Кудрявцева Мария Геннадьевна, студент 2 курса магистратуры Инженерной школы природных ресурсов;

Язиков Егор Григорьевич, д.геол.-мин.наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов.

Томский политехнический университет, Томск, Россия.

В данной статье рассматриваются эколого-геохимические особенности почв и их элементный состав, как среды, поддержание надлежащего состояния которой необходимо для устойчивого и стабильного развития региона.

Ключевые слова: почва, коэффициент концентрации, химические элементы, угольная промышленность, геохимические ассоциации.

GEOCHEMISTRY OF SOILS OF URBAN SETTLEMENTS IN THE SOUTH-EASTERN PART OF KUZBASS

Osipova Nina Aleksandrovna, Kudryavceva Mariya Gennad'evna, Yazikov Egor Grigor'evich

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

This article discusses the ecological and geochemical features of soils and their elemental composition as an environment, the maintenance of which is necessary for the sustainable and stable development of the region.

Keywords: soil, concentration coefficient, chemical elements, coal industry, geochemical associations

Введение. Постановка задачи. Оценка и оптимизация почв как земельного ресурса, обеспечивающего благосостояние населения, как среды, с которой непосредственно контактирует человек при различных видах деятельности, в том числе бытовых, выявление пространственной и временной изменчивости в ее состоянии, представляется актуальным в ситуации активного землепользования, антропогенного вмешательства в природные системы. Развитие городов как благоприятной среды обитания человека, без чего немислимо устойчивое развитие городской среды, подразумевает систематический контроль и наблюдение за состоянием компонентов природных сред, в том числе и почв городских территорий. Исследование проведено на территории города, где в непосредственной близости расположено большое число угледобывающих предприятий.

Угледобывающая подотрасль занимает важное место в структуре энергетической отрасли. Главенствующая роль угля по сравнению с другими видами топлива в перспективе сохраняется до 2040 г., однако экологические ограничения приведут к заметному замедлению темпов роста угледобычи и снижению его доли в топливном балансе [1].

Эколого-геохимическая ситуация в городах в зоне влияния разнопрофильных промышленных предприятий изучается давно, и исследователи отмечают геохимическую специализацию почвенного покрова в результате влияния разноотраслевых предприятий. Так, выявлены элементы-индикаторы состояния почвенного покрова угледобывающих регионов: Zr, As, Ta, Y, Au, $S_{\text{общ.}}$, $S_{\text{сульфид.}}$, $C_{\text{общ.}}$, $C_{\text{орг.}}$, Sc, Sb, Tb, Hf, Ce, Nb, Be [2]. Что касается тяжелых металлов, то следует отметить, что в этом перечне присутствуют

элементы первого (As) и второго (Sb) классов опасности.

Целью исследований явилось выявление геохимических особенностей почв угледобывающих регионов, выяснение взаимосвязи геохимических особенностей почв с функциональным назначением территории (на примере города Междуреченск Кемеровской области). Со всех сторон город окружают угледобывающие предприятия, на которых добыча угля ведется открытым и закрытым способом. Пробы отобраны в юго-западной части города, не опробованной ранее, примыкающей к промышленной зоне. Непосредственно на ее территории располагаются жилые крупнопанельные дома и частные дома, где люди занимаются выращиванием сельскохозяйственной продукции, школа. Также на исследуемой территории располагаются котельная, примыкает крупная автотранспортная и железнодорожная магистраль.

Методика эксперимента, обработка результатов.

Пробы почв (28 проб) были отобраны методом конверта в октябре 2018 г в поверхностном слое, на глубине 3-10 см, просушены, освобождены от крупных инородных частиц и подготовлены к анализу в полном соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-2017. Анализ проб проводили методом инструментального нейтронно-активационного анализа с облучением тепловыми нейтронами на исследовательском ядерном реакторе ТПУ по аттестованным методикам под руководством старшего научного сотрудника А.Ф. Судыко. Обработка результатов выполнена на языке программирования R, специально предназначенном для проведения статистических расчетов [3, 4].

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 дана полная статистическая характеристика

анализируемой совокупности проб почв. Длина стороны прямоугольника соответствует показателю разброса содержаний, высота прямоугольника - диапазон значений содержаний между нижним (25 квантиль) и верхним (75 квантиль) квантилями. Линия внутри прямоугольника показывает медианное или среднее арифметическое значение, в зависимости от характера распределения. Содержание таких элементов как Na, Ca, Sc, Co, As, Rb, Cs, Ba, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta и Th подчиняется нормальному закону распределения, а содержание Cr, Fe, Zn, Br, Sr, Sb, La, U имеет логнормальное распределение. Точки за пределами прямоугольников показывают аномальные содержания. Равномерное распределение элементов в пробах характерно для Sc, Co, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Th, неравномерное для Na, Ca, Cr, Fe, Zn, As, Br, Rb, Cs, Nd, Tb, Ta, U, крайне неравномерное - для Sb (коэффициенты вариации для трех групп

элементов лежат в интервалах < 35%, 35 – 80 %, > 80%, соответственно).

Сравнение этих данных с ранее проведенными исследованиями [5], показывает, что средние содержания большинства элементов находятся на уровне средних значений по городу. Вместе с тем наблюдается превышение средних содержаний Ba, Sb, Ce, и понижение средних содержаний Cr, Sr, U, по сравнению со средними значениями по городу.

Интересен тот факт, что в пробах почв, отобранных вдоль реки Томь, которые тоже попадают в рассматриваемый регион, но эти участки отделены от застроенной территории лесополосой или кустарником, не наблюдается аномально высоких содержаний элементов. Эрозионно-аккумулятивная деятельность потоков вод рек влияет на свойства пойменных почв в целом, а миграция веществ, как в виде растворов, так и в виде твердого стока из прилегающих к ним автономных и транзитных ландшафтов определяет геохимические свойства почв.

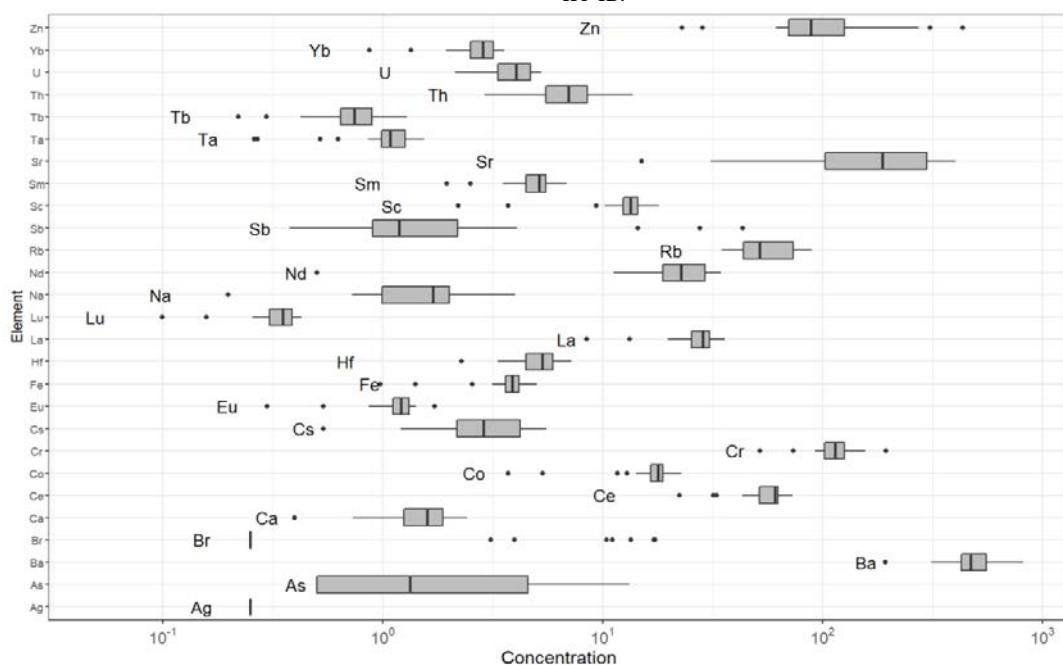


Рис. 1. Статистическая характеристика анализируемой совокупности проб почв г. Междуречнска (28 проб)

Техногенная геохимическая специализация почв проявляется в повышенных уровнях накопления Zn (КК = 3,3), Sb (КК = 3,1) относительно кларков

элементов в верхней части континентальной земной коры, по Григорьеву [6], как показано в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты концентрации химических элементов в почвах юго-западной части г. Междуречнска*

	Sm	Ce	Ca	Lu	U	Th	Cr	Yb	Au	Hf	Ba	Sr	Nd
Сред.	1,0	1,1	0,4	0,7	0,7	0,8	0,4	1,0	0,1	1,3	1,2	0,3	0,9
Макс.	1,6	1,9	0,8	1,2	1,5	1,5	0,9	1,7	1,4	2,1	1,7	2,2	1,6
Мин.	0,5	0,6	0,2	0,5	0,3	0,4	0,2	0,6	0,1	0,7	0,7	0,1	0,0
	As	Br	Cs	Tb	Sc	Fe	Zn	Ta	Co	Na	Eu	La	Sb
Сред.	0,8	0,3	0,7	0,6	0,8	1,0	3,3	0,8	1,0	0,6	1,1	0,9	3,1
Макс.	1,5	0,9	2,0	1,1	1,1	3,2	14,8	2,2	1,6	1,0	1,7	1,6	29,0
Мин.	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	1,5	0,1	0,5	0,2	0,3	0,5	0,5

*Коэффициенты концентрации рассчитаны относительно кларков элементов в верхней части континентальной земной коры [6].

При расчете коэффициентов концентраций в случае установления ураганных (аномально высоких) концентраций химических элементов в почвах они были заменены на содержания, отвечающие требованиям их принадлежности к анализируемой выборке. Анализ максимальных значений коэффициентов концентрации позволяет выявить несколько участков территории, которые характеризуются высоким уровнем накопления Sb (КК = 29,0), Zn (КК = 14,8), повышенным уровнем накопления Sm, Ce, U, Th, Yb, Hf, Ba, Sr, Nd, As, Cs, Ta, Co, Eu, La (КК=1,5-2,2). Это те участки опробования, где располагаются котельная, где близка крупная автомобильная дорога.

Выявленные химические элементы можно определить как элементы-индикаторы для территорий, подверженных влиянию выбросов от сжигания топлива. Выявленные элементы-индикаторы с высокой долей вероятности отражают геохимическую специализацию используемых углей. Угли Кузнецкого бассейна обогащены Zn, Ba, V, Ni, Co, Cu и другими микроэлементами [7], которые при высокотемпературном сжигании угля могут поступать в составе ультра мелких твердых частиц в атмосферный воздух, а далее депонироваться в почвах. Не исключено влияние на состав почв предприятий металлообработки и ремонтных автобаз. Превышение содержания цинка связано с истиранием шин автомобилей. Превышения содержания элементов относительно ПДК выявлены для Zn (до 12 раз) и Cr (до 10 раз) в почвах во всех точках.

Сурьма концентрируется в составе каменного угля, загрязнение почв техногенной сурьмой происходит при сжигании угля [9]. Много цинка содержится в золе ТЭЦ, сжигающих уголь, а также в шлаках от сжигания твердых бытовых отходов [10].

Однако в целом, суммарный показатель загрязнения, рассчитанный по коэффициентам концентрации относительно кларков элементов в верхней части континентальной земной коры, по Григорьеву, составляет 6,1, что позволяет оценить уровень загрязнения как низкий. В точках с максимальным накоплением ряда элементов, в первую очередь, сурьмы и цинка, суммарный показатель загрязнения имеет значения 38,4; 24,3, уровень загрязнения в этих районах, в соответствии с классификацией Саета Ю.Е., рассматривается как высокий. Пространственно эти пробы расположены вблизи котельных.

По мере распространения аэротехногенных шлейфов от объектов по добыче и переработке угля частицы угольной пыли осаждаются из воздуха на депонирующие природные среды. В результате в почвах, как в основной депонирующей среде, накапливается широкий спектр химических элементов, содержащихся в угольной пыли и продуктах сгорания углей. Геохимические особенности почв г. Междуреченск, формируемые под влиянием добычи угля, соответствуют

геохимической специализации добываемых углей. Известно, что угли, добываемые на разрезах вблизи г. Междуреченск (Ольжерасский, Красногорский, Сибиргинский, Междуреченский), в 2 и более раз обогащены Mn, Nb, Be, Zr, Mo, Y, As, Sr, Ni, Pb, Cu, Li, Sn, Ti, Zn, P, Ba, Hf, Ga, Tb, V, Co, Lu, Ta, Sm, Eu относительно среднего состава каменных углей. Другим основным источником поступления химических элементов в почвы г. Междуреченск является депонирование пылевых выбросов местных угольных котельных.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00675 А
Исследования выполнены в НИ ТПУ в рамках программы повышения конкурентоспособности НИ ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров*

Список литературы

1. Российский и международный рынок угля [Электронный ресурс] // Федеральный научно-практический журнал «Уголь Кузбасса». Кемерово, 2016. URL: <http://www.uk42.ru/index.php?id=3445> (дата обращения 08.06.2020).
2. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв: монография. - Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 264 с.
3. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. //R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2018. URL: <https://www.gbif.org/ru/tool/81287/r-a-language-and-environment-for-statistical-computing> (дата обращения 08.06.2020).
4. Wickham, H. ggplot2: elegant graphics for data analysis // Journal of Statistical Software. – Springer-Verlag, New York, 2009. – Volume 35, Book Review 1. – 213 p.
5. Полякова Ю. А. Эколого-геохимическое исследование почв промышленных районов Кузбасса // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова. – Томск, 2018. – Т.1. – С. 836-838.
6. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры.- Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.
7. Арбузов С. И. Металлоносность углей Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – №1. – С. 77-83.
8. Водяницкий Ю.Н. Состояние и поведение природных и техногенных форм As, Sb, Se, Te в рудных отвалах и загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. – 2010. – № 1. – С. 37–46.
9. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов.- М.: Экология, 1996. – Кн. 3. – 351 с.

УДК 550.42

Киракосян Д.В., Дубинина Е.О.

ИЗОТОПНЫЕ (δD , $\delta^{18}O$) ПАРАМЕТРЫ ВОД ЗОНЫ ПЕРЕХОДА «РЕКА ИНДИГИРКА – ВОСТОЧНО-СИБИРСКОЕ МОРЕ»

Киракосян Диана Валерьевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета института химии и проблем устойчивого развития; старший лаборант лаборатории изотопной геохимии и геохронологии
e-mail: kirakosyan.diana2015@yandex.ru

Дубинина Елена Олеговна, чл.-корр. РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия.

В статье приведены результаты изучения морских вод в зоне перехода «река Индигирка – Восточно-Сибирское море» методами изотопной геохимии. Проведены расчеты изотопного состава речного компонента и доли речных вод, поступающих в разные части шельфа Восточно-Сибирского моря.

Ключевые слова: *изотопы кислорода и водорода, соленость, морская вода, Восточно-Сибирское море, опреснение.*

ISOTOPE (δD , $\delta^{18}O$) COMPOSITION OF SEA WATER AT THE “INDIGIRKA RIVER - EAST SIBERIAN SEA” TRANSITION ZONE

Kirakosyan Diana V., Dubinina Elena O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia.

This article touches upon the study of the transition zone "Indigirka River - East Siberian Sea" by the methods of isotopic geochemistry. We also present the isotope data for the waters of the East Siberian Sea.

Keywords: *oxygen and hydrogen isotopes, salinity, sea water, East Siberian Sea, desalination.*

Работа посвящена изучению зоны перехода «река Индигирка – Восточно-Сибирское море» методами изотопной геохимии, что позволяет идентифицировать водные компоненты разного происхождения и определять их количественное содержание в смешанных водах арктического шельфа [1].

Целью работы является изучение процессов, протекающих в морских водах при их опреснении речными водами в условиях Арктического шельфа.

Задачи:

- Ознакомление с методикой отбора проб воды для изотопного анализа кислорода и водорода;
- Освоение методов изотопного анализа кислорода и водорода морской воды;
- Получение изотопных данных для вод станций, расположенных в зоне влияния реки Индигирка на шельфе Восточно-Сибирского моря;
- Анализ полученных данных об изотопном составе кислорода и водорода, а также температуре и солености вод Восточно-Сибирского моря;
- Расчет доли речных вод в водах Восточно-Сибирского моря.

Актуальность работы связана и с тем, что поступление вод с континента влияет на экологию арктических морей. Поскольку речные воды являются потенциальным (а для некоторых компонентов и реальным) источником радиоактивных и техногенных загрязнений,

количественные оценки глубины, направления и дальности распространения речных вод имеют критическое значение.

Работа направлена на достижение одной из целей в области устойчивого развития - цель 14: Сохранение и рациональное использование океанов, морей и морских ресурсов в интересах устойчивого развития.

Применение изотопных методов в данной работе обусловлено тем, что при фазовых переходах, таких как таяние, замерзание, испарение, конденсация и некоторых других физических процессах, происходит фракционирование (разделение) изотопов легких элементов, таких как водород и кислород, т.е. элементов, слагающих молекулу воды. Фракционирование происходит из-за различия в массах изотопов, благодаря чему изотопный состав кислорода и водорода воды в разных объектах гидросферы Земли различен [2].

В ходе 69-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» в Восточно-Сибирском море вдоль разреза, заложенного от побережья вблизи устья р. Индигирки, был отобран материал для изотопных исследований.

Определение изотопного состава кислорода было проведено методом изотопного уравнивания воды с CO_2 на приборе DeltaV+ с периферией GasBenchII и автосэмплером PAL. Изотопный анализ водорода проводился методом разложения воды на горячем хrome на приборе DeltaPlus с периферией H/Device. Точность определения

величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD данными методами составляет ± 0.05 и ± 0.3 ‰ соответственно [1, 3].

Для вод всех изученных станций наблюдается тенденция к падению температуры с возрастанием солености. За исключением вод станций 5600 и 5602, для которых наблюдаются отклонения от основной T-S зависимости, все изученные воды имеют практически идентичную монотонную T-S зависимость в области соленостей выше 30 е.п.с., что указывает на однотипное двухкомпонентное смешение речных и морских вод с удалением от устья реки.

Анализ изотопных данных и данных о солености вод показал, что величины δD и $\delta^{18}\text{O}$ возрастают с увеличением глубины и ведут себя также, как и соленость. В поверхностном слое (глубина 0–8 м) соленость вод снижена, до $S \approx 30$ е.п.с. на станции 5607 (у кромки льдов) и до $S \approx 15$ е.п.с. на станции 5598 (около устья реки) по сравнению со средней соленостью атлантических вод, циркулирующих в Баренцевом море, откуда они распространяются в пределах всей акватории Арктического океана ($\approx 34, 9$ е.п.с. [1]). В этих наиболее опресненных поверхностных водах наблюдаются и наиболее низкие величины δD и $\delta^{18}\text{O}$. В поверхностном слое вод на станции 5598 около устья реки они составляют $\delta\text{D} = -89, 7$ ‰ и $\delta^{18}\text{O} = -11, 61$ ‰, а на максимальном удалении - на станции 5607 эти величины повышаются до $-19, 4$ ‰ и $-2, 1$ ‰ соответственно.

Соленость на больших глубинах приближается к солености атлантических вод, но не достигает ее. Аналогично ей ведут себя и изотопные характеристики воды. На глубинах от 8 до 12 м отмечается увеличение солености и значений δD и $\delta^{18}\text{O}$. На станции 5598 на глубине около 12 м величины δD и $\delta^{18}\text{O}$ составляют $-60, 8$ ‰ и $-7, 7$ ‰ соответственно при $S \approx 25$ е.п.с. Для станций 5605, 5606 и 5607 изменения солености и величин δD и $\delta^{18}\text{O}$ с глубиной менее выражены.

Таким образом, в водах всех изученных станций наблюдается увеличение величин δD и $\delta^{18}\text{O}$ с увеличением солености, что говорит о консервативном поведении всех этих параметров при смешении речных и морских вод [4]. При идеальном двухкомпонентном смешении величины δD или $\delta^{18}\text{O}$ относительно солёности должны описываться линейной зависимостью. Участие в смешении дополнительных компонентов или осложняющих процессов, например, таких как таяние или образование морского льда, линейность нарушается. Изученные воды в зоне перехода «Инди́гирка-Восточно-Сибирское море» имеют и пониженные величины δD и $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с линией двухкомпонентного смешения вод реки и морских вод атлантического происхождения, циркулирующих в данной части Арктического океана. Наблюдаемое искажение связи изотопного состава вод с соленостью (рис. 1) вызвано процессами формирования льда [5-7].

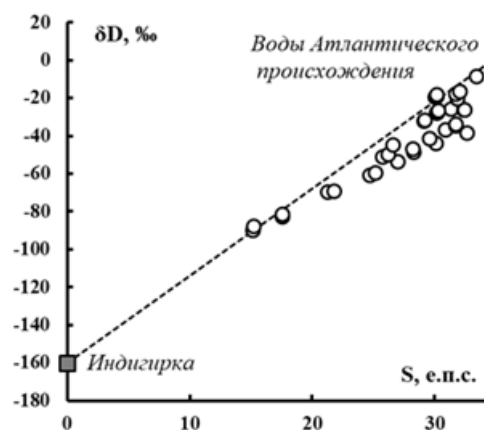


Рис. 1. Связь изотопного состава водорода и солености

Расчет по модели смешения-модификации [3] показал, что максимальное содержание речного компонента наблюдается в поверхностном слое вод на станции 5598 (59 %), наиболее близкой к выходу реки Инди́гирка. На глубинах более 15 метров на станциях 5604, 5605 и 5606 содержание речной воды падает до 30 % и ниже. На глубине более 40 метров на станциях 5606 и 5607 содержание речной воды не превышает 10 %.

При выполнении данной работы были получены первые данные об изотопном составе водорода и кислорода в водах Восточно-Сибирского моря в зоне влияния стока реки Инди́гирки.

Показано, что воды зоны перехода «река Инди́гирка – Восточно-Сибирское море» являются продуктом смешения двух водных масс – стока реки Инди́гирки и арктических морских вод, поступающих из Баренцева моря.

Установлены усредненные изотопные характеристики ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) речного стока реки Инди́гирки, которые составили $-20,1$ ‰ и -155 ‰ соответственно.

Расчеты показали, что все воды шельфа в восточной части Восточно-Сибирского моря, где доминирует сток реки Инди́гирки, существенно опреснены. Для вод всех изученных станций содержание пресного компонента в поверхностном слое составило 40-60 %, на глубинах более 15 метров (станции 5604, 5605 и 5606) оно падает до 30 % и менее, а на глубине более 40 метров (станции 5606 и 5607) составляет 10 %.

Таким образом, вся восточная часть шельфа Восточно-Сибирского моря находится под влиянием речного стока с континента. Следовательно, при поступлении с речной водой растворенного загрязняющего вещества, которое не взаимодействует с компонентами морской воды с образованием нерастворимых соединений и не выводится из раствора, данный загрязняющий агент может распространиться на всем пространстве шельфа, вплоть до кромки многолетнего льда. Соответствующие расчеты для конкретных источников техногенных загрязнений, находящихся

в бассейне реки Индигирка, помогут определить потенциальную и реальную техногенную нагрузку на Восточно-Сибирское море.

Полученная количественная информация о масштабах распространения континентального речного стока необходима для оценок экологических рисков в акватории Восточно-Сибирского моря, его потенциальной биологической продуктивности, поскольку состояние фитопланктона и зоопланктона связано с процессами опреснения морских вод.

Полученные данные о масштабах и объемах распространения речных вод на шельфе Восточно-Сибирского моря дают основу для мониторинга арктических вод, который актуален в связи с современными изменениями климата и сокращением ледяного покрова Арктического океана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-17-00089.

Список литературы

1. Дубинина Е. О., Коссова С. А., Мирошников А. Ю., Кокрятская Н. М. Изотопная (δD , $\delta^{18}O$) систематика вод морей арктического сектора России. *Геохимия*. — 2017. — №11. — С. 1041-1052.
2. Craig H., Gordon L. (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto, Italy (Ed. Tongiogi E.V., Lishi E. F., Pisa.), 9-130.
3. Дубинина Е. О., Мирошников А. Ю., Коссова С. А., Флинт М. В. Численная оценка степени модификации опресненных морских вод на примере шельфа моря Лаптевых. *Доклады Академии наук*. — 2019. — том 484. — №3. — С. 352-357.
4. Ostlund H.G., Hut G. (1984) Arctic Ocean Water Mass Balance From Isotope Data. *J. Geophys. Res.* 89, 6373-6381.
5. Aagard K. (1989) The Role of Sea Ice and Other Fresh Water in the Arctic Circulation. *J. Geophys. Res.* 94 (10), 14485-14498.
6. Bauch D., Hölemann J., Nikitina A., Wegner C., Janout M., Timokhov L.A., Kassens H. (2013) Correlation of river water and local sea-ice melting on the Laptev Sea shelf (Siberian Arctic). *J. Geophys. Res.* 118, 550-561.
7. Bauch D., Cherniavskaya E., Timokhov L. (2016) Shelf basin exchange along the Siberian continental margin: Modification of Atlantic Water and Lower Halocline Water. *Deep-Sea Res.* 115, 188-198.

УДК 502.55

Кузнецов В.А., Беднова О.В., Полтавский Е.А.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВ НА СОСТОЯНИЕ КАШТАНА КОНСКОГО И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ К МИНИРУЮЩЕЙ МОЛИ-ПЕСТРЯНКЕ (*cameraria ohridella*)

Кузнецов Владимир Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры ЮНЕСКО “Зеленая химия для устойчивого развития”

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

д.т.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, vakuz@inbox.ru

Беднова Ольга Викторовна, к.б.н., доцент МГТУ им. Э. Баумана, oliabednova@rambler.ru .

Полтавский Евгений Алексеевич, магистрант РХТУ им. Д.И. Менделеева, poltavskiyevgen@yandex.ru

*Данная статья связана с решением вопросов сохранения природно-антропогенных экосистем и озелененных участков в городах и является одной из проблем требующих решения для устойчивого развития городов и населенных пунктов. На примере насаждений каштана конского в Парке Победы на Поклонной горе в Москве, показано влияние загрязнения приземного слоя воздуха и свойств почв на состояние деревьев и их устойчивость к повреждению фитофагом – каштановой минирующей молью (*Cameraria ohridella*).*

Ключевые слова: загрязнение воздушной среды, метод сухого осаждения, мониторинг состояния городских насаждений, каштан конский; каштановая минирующая моль

ESTIMATION OF THE INFLUENCE OF QUALITY OF ATMOSPHERIC AIR AND SOILS ON THE STATE OF KONSKI'S CHESTNUT AND ITS RESISTANCE TO MINING MOTHER-MOTHER (*Cameraria ohridella*)

1. Kuznetsov Vladimir Alekseevich, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

2. Bednova Olga Viktorovna, MSTU. E. Bauman.,

3. Poltavsky Evgeny Alekseevich, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article is related to the solution of the issues of conservation of natural ecosystems and green areas in cities, is one of the problems that need to be addressed for the sustainable development of cities and settlements. On the example of horse chestnut plantations in the Victory Park in Moscow, the effect of pollution of the surface air layer and soil properties on its condition and resistance to moth moths is shown.

Key words: air pollution, dry deposition method, monitoring the condition of urban plantations, horse chestnut; chestnut mining moth

Каштановая минирующая моль или охридский минёр (*Cameraria ohridella* Deschka & Dimic, 1986) – инвазивный вид бабочек из семейства молей-пестрянок (*Gracillariidae*), массово повреждающий листву каштана конского обыкновенного (*Aesculus hippocastanum*) на освоенных территориях. Впервые сильное повреждение каштановых насаждений этим фитофагом было зафиксировано в 1982 году в Македонии. Далее вредитель начал взрывное распространение на запад, колонизируя искусственные насаждения каштана конского всей Центральной, Западной и Восточной Европы [1]. В 2005 году исследователи зафиксировали появление каштановой минирующей моли на территории Москвы и Подмосковья, где к настоящему времени образовался островной вторичный ареал вредителя, изолированный от непрерывного европейского ареала [2]. Всё это – результат многослойного процесса распространения *C. ohridella* на большие расстояния в связи с антропогенным переносом в сочетании с диффузией особей на короткие

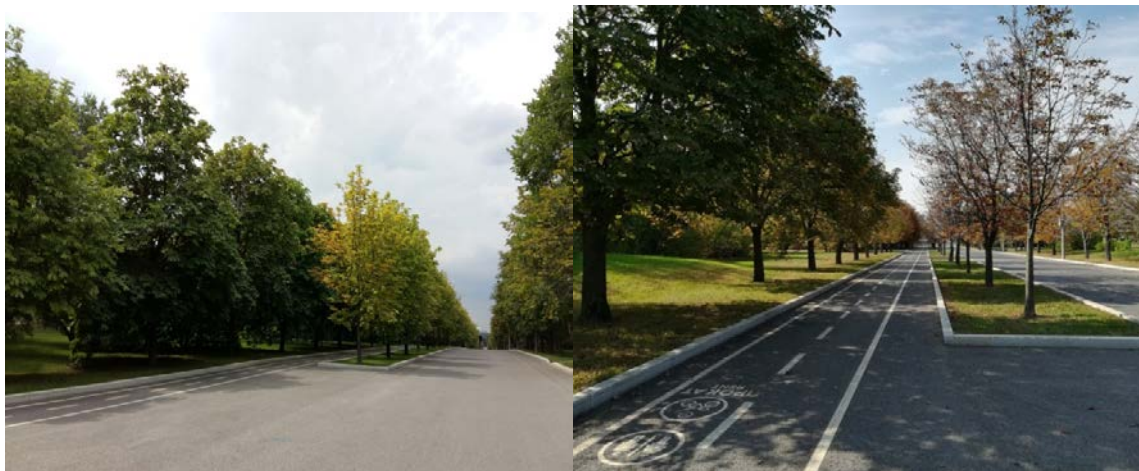
расстояния посредством перелёта имаго. Во всех регионах присутствия каштановый минёр поддерживает высокую популяционную плотность, нанося серьёзный эстетический ущерб и нарушая экологические функции насаждений каштана конского. Повреждение листьев каштановой минирующей молью значительно снижает декоративные свойства отдельных деревьев и экологические функции насаждений в целом (рис.1). Основное внимание исследователей в настоящее время уделено поисками возможностей биологического контроля численности каштановой минирующей моли. Однако практически не затронут вопрос об особенностях взаимодействия каштановой минирующей моли и её растения-хозяина, связанных с абиотическими условиями в местах роста пораженных молью деревьев.



Рис.1. Повреждение листьев каштана конского минирующей молью

В Парке Победы на Поклонной горе в Москве насаждения каштана конского располагаются вдоль Аллеи Мира и представлены насаждениями двух категорий – линейные посадки по газону и посадки по рабаткам (рис. 2). Фактически, это два различных биотопа, отличающихся режимом абиотических факторов воздействия на растения [3]. Различия в условиях произрастания растения-хозяина могут существенно повлиять на развитие фитофагов, в данном случае – на особенности освоения листьев каштана конского охридским минёром.

Каштаны, растущие в рабатках, находятся в стрессовых условиях, свидетельством чего является ежегодное появление краевого неинфекционного некроза листьев. Первые признаки некроза становятся заметными уже к началу июля (рис. 3), а далее отмирание листовой поверхности приводит к преждевременному листопаду (рис.2).



а.

б.

Рис. 2. Посадки каштана конского в Парке Победы на Поклонной горе (левый ряд посадки на газонах; справа – в рабатках. (а. – июль; б. – сентябрь 2019)

Для определения степени различия условий произрастания деревьев, нами было проведено специальное исследование загрязнения воздуха и почв в рабатках и на газонах парка параллельно с оценкой популяционной плотности фитофага.

Как известно, в Москве одной из первых мест по возможному влиянию на развитие растений и массе выбросов в атмосферу занимают оксиды азота, среди которых особенно опасен диоксид азота [3]. Поэтому, на данном этапе исследований внимание было уделено контролю, за концентрацией этого газа в различных участках Парка Победы и расположенной в этом районе города жилой зоне.

Определение содержания диоксида азота в воздухе проводили в соответствии с разработанным ранее в РХТУ имени Д.И. Менделеева интегральным методом определения качества атмосферного воздуха [4]. Поглотители для определения интенсивности поглощения примесей методом пассивной дозиметрии в течение 30 дней в октябре 2019 года экспонировались в различных участках Парка Победы и в жилой зоне (Мичуринский

проспект). В этот же период времени в контрольной точке, расположенной в жилой зоне проводилось определение концентрации диоксида азота динамическим методом. Это позволило оценить среднюю за период экспозиции концентрацию NO_2 в воздухе на различных участках Парка Победы. Средние за период экспозиции значения концентраций диоксида азота в воздухе над рабатками составили $46 \pm 0,4$ мкг/м³. Над газоном воздух был в среднем на 15% чище, чем над рабатками. Однако необходимо отметить, что эти значения превышали содержание NO_2 в лесной зоне парка, равное 29 мкг/м³, в 1,3 раза.

Определение механического состава почв, проведенное мокрым методом, показало, что в рабатках и на фоновой территории (лесной участок на территории Парка Победы) почвы песчаные. На газонах почвы глинистые или относятся к суглинкам. В водной вытяжке из почв, отобранных на газонах, содержание нитрат иона практически в два раза превышало, концентрацию этих ионов в вытяжках,

полученных из почв, отобранных в рабатках и в фоновой зоне.

В период вегетации каштанов была определена плотность мин вредителя (таблица 1) в различных посадках. В условиях рабатов уровень освоения листвы ниже, показатели более вариабельны. Плотность второго поколения возрастает и на каштанах в рабатках, но она существенно ниже, чем в посадках по газону. Таким образом, находящиеся в стрессовых условиях деревья, менее привлекательны для фитофага.



а) листья каштана на рабатках; б) листья каштана на газонах.

Рис. 3. Различия в повреждениях листьев каштана конского из различных биотопов (1-я генерация моли, 16.07. 2019)

Таблица 1. Плотность каштановой минирующей моли в насаждениях Парка Победы

Место произрастания деревьев	1-е поколение		2-е поколение		Степень увеличения плотности n_2/n_1
	Средняя плотность шт. мин/ лист	Дисперсия	Средняя плотность, шт. мин/ лист	Дисперсия	
Рабатки	0,97± 0,15	31,8	2,80 ±0,27	2,3	2,9
Газон	6,83± 0,56	2,3	4,56±0,44	19,8	0,7

Данная работа непосредственно связана с достижением 11 Цели - «Обеспечение открытости, безопасности, жизнестойкости и экологической устойчивости городов и населенных пунктов», итогового документа «Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года» принятого ООН в 2015 году.

Список использованной литературы:

1. Lees D.C., Lack H.W., Rougerie R., Hernandez-Lopez A., Raus T., Avtzis N.D., Augustin S, Vaamonde ЗС. 2011. *Frontiers in Ecology and the Environment (Front Ecol Environ)*. PP. 322–328.

2. Голосова, М.А. Каштановый минер *Cameraria ohridella* – опасный карантинный вредитель на объектах городского озеленения. / М.А. Голосова, Ю.И. Гниненко, Е.И. Голосова // М.: ВПРСМОББ, МГУЛ, ВНИИЛМ. –Москва, 2008. – С. 26.

3. Беднова О.В. К установлению начала периода и причин ослабления насаждений методом дендрохронологического анализа / О.В. Беднова // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. М.: МГУЛ, 2000, № 6 (15).– С. 68-70.

4. Bednova O.V., Kuznetsov V.A, Tarasova N.P. Eutrophication of an Urban Forest Ecosystem: causes and effect. *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 478, part 1, pp. 124–128.

УДК 546.49;121 546.492

Федосеев А.Н., Макарова А.С.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ В ТЕХНОГЕННЫХ И КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ ОТХОДАХ

Федосеев Андрей Николаевич, студент 1 курса магистратуры института химии и проблем устойчивого развития;

e-mail: andrew7080@yandex.ru

Макарова Анна Сергеевна, д.т.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития». Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье представлена разработка технологии по химической иммобилизации ртутьсодержащих отходов, с учётом принципов зелёной химии. Рассматривается процесс обезвреживания отходов до достижения предельно-допустимой концентрации ртути в почве.

Ключевые слова: вибрационная мельница, зелёная химия, иммобилизация, ртутьсодержащие отходы, ртуть, шаровая мельница.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF IMMOBILIZATION OF MERCURY IN TECHNOGENIC AND MUNICIPAL WASTE

Fedoseev Andrey Nikolaevich, Makarova Anna Sergeevna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article presents the development of technology for the chemical immobilization of mercury-containing wastes, taking into account the principles of green chemistry. The process of waste neutralization to the maximum permissible concentration of mercury in the soil is considered.

Keywords: vibration mill, green chemistry, immobilization, mercury-containing waste, mercury, ball mill.

Ртуть находится в центре внимания многих тяжелых металлов благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая токсичность, летучесть и способность к биоаккумуляции. На сегодняшний день Минаматская конвенция о ртути обязывает стороны конвенции обращаться с ртутными отходами экологически обоснованным образом, принимая во внимание руководящие принципы, разработанные согласно Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением.

В качестве подхода для снижения нагрузки на окружающую среду предлагается использовать технологию иммобилизации ртути в отходах, основанную на принципах зелёной химии и переводе ртути и ее соединений в отходах в сульфид ртути.

Основные технологические операции предлагаемого способа иммобилизации ртути и ее соединений из коммунально-бытовых и техногенных отходов можно описать следующими ступенями:

1. измельчение в шаровой или вибрационной мельнице загрязнённых отходов вместе с порошкообразной элементной серой (или серосодержащими соединениями такими как сульфид железа, пирит) для диспергирования металлической ртути и иммобилизации основной массы металлической ртути и оксида ртути (до 95%);
2. приготовление гомогенизирующей среды с применением бентонита и воды необходимой для слива образовавшейся реакционной массы из мельницы и других аппаратов;
3. дообработка измельченных изделий в присутствии гомогенизирующей среды с добавлением раствором окисляющих реактивов (сульфида железа,

перманганата калия или пероксида) для иммобилизации остаточной массы металлической ртути до достижения 2.1 мг/кг, за исключением сульфида ртути;

4. сушка полученного осадка.

Поскольку при реакции ртути с серой на поверхности ртути достаточно быстро, но при этом образуется сульфидная пленка, которая препятствует дальнейшему протеканию реакции, то необходимо обеспечить постоянное разрушение этой пленки за счет постоянного обновления поверхности контакта фаз. Для обеспечения постоянного обновления поверхности контакта фаз в качестве реактора предложено использовать шаровую и/или вибрационную мельницы. В мельницы также добавляется до 30% от веса реакционной массы, так как существуют исследования энергоэффективности мокрого помола по сравнению с сухим в том числе и для шаровых мельниц. Проведенные исследования показали отсутствие отрицательного влияния небольшого количества воды на степень иммобилизации ртути с серой [1].

Проведенные ранее эксперименты показали, что наиболее полно реакция металлической ртути в ртутьсодержащих отходах протекает с элементной серой и при избытке серы. Реакции с другими серосодержащими соединениями в определенных нами условиях, такими как пирит и/или сульфид железа, идут существенно медленнее. Было установлено, что оптимальным является соотношение $Hg:S = 1:3$ (рис.1) по массе при котором за 90 минут в вибрационной мельнице достигается иммобилизация до 98% содержащейся в отходах металлической ртути. Также было

установлено, что дальнейшее увеличение количества добавляемой в систему серы не приводит к существенному увеличению полноты реакции, так как зависимость степени иммобилизации металлической ртути от количества добавляемой серы носит логарифмический характер.

Необходимо отметить, что для достижения более полной иммобилизации ртути в отходах ряд исследователей разрабатывает специальные устройства типа вращающегося шарообразного реактора, проводит реакции в течение 24 часов и использует повышенные температуры [2].

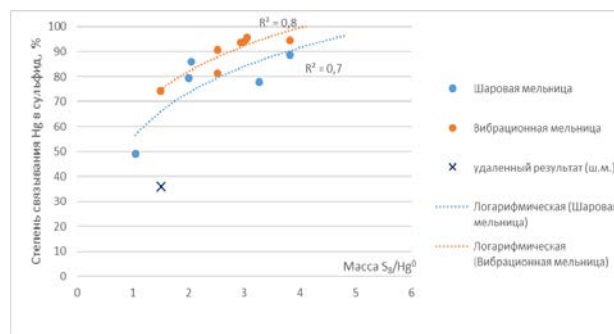


Рис. 1. Степень связывания ртути в зависимости от соотношения сера-ртуть

Результаты иммобилизации оксида ртути с серой представлены на рисунке 2.

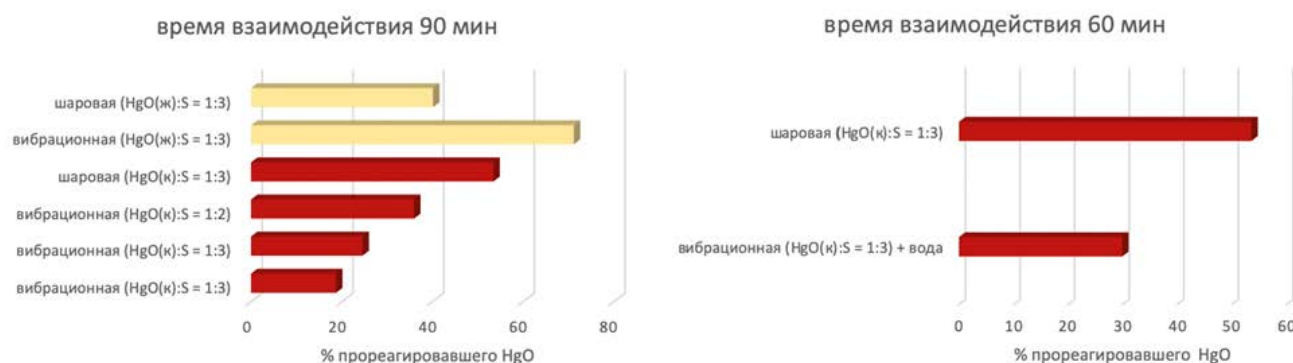


Рис. 2. Результаты иммобилизации оксида ртути (II) различной дисперсности в шаровой и вибрационной мельницах при различных условиях

В результате проведенных экспериментов было установлено, что оксид ртути вступает в взаимодействие с серой при тех же условиях, что и металлическая ртуть, однако % его иммобилизации при тех же условиях за 1,5 часа ниже в 2-3 раза.

На скорость иммобилизации оксида ртути (II) в первую очередь влияет дисперсность оксида ртути: иммобилизация желтого оксида ртути дает больший % за тот же промежуток времени чем красного. Также реакция лучше протекает в шаровой мельнице, что возможно также обусловлено дополнительным помолотом реакционной массы и увеличением дисперсности HgO . Однозначной зависимости % иммобилизации ртути от количества серы в проведенных экспериментах установлено не было (% прореагировавшего HgO при соотношении $HgO:S = 1:2$ и $1:3$ не показал значимых различий), также не было отмечено существенной разницы при проведении реакции в течение 90 минут и 60 минут. Добавление незначительного количества воды также не привело к существенному изменению ситуации.

Для слива получившихся реакционных масс из мельницы в качестве гомогенизирующей среды предлагается использовать бентонит или буровые растворы на основе бентонита. В данной работе проводились исследования для бентонита марки ГНБ-30. Бентонит данной марки производится из бентонитового сырья с низким содержанием песка, не более 1%. Бентонит ГНБ-30 включает в себя добавки: кальцинированную сода и полимер. Кроме того, были проведены исследования для бентонита

марки ПБМА, представляющего собой активированный кальцинированной содой бентонит. Для подбора оптимального соотношения массы бентонита к массе стекла и массы воды по отношению к общей массе твердой фазы, в работе было проведено исследование условной вязкости (вязкости по Маршу) системы бентонит-стекло (рис. 3).

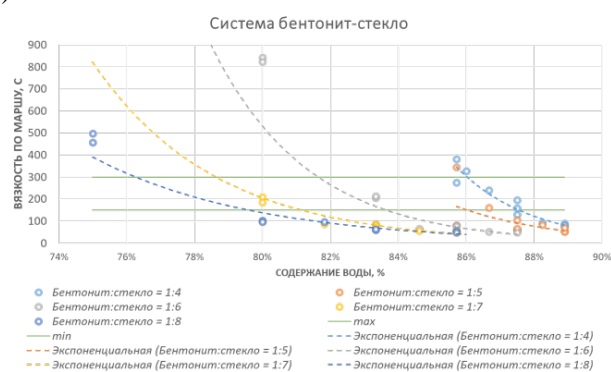


Рис. 3. Результаты испытаний по реологии при использовании бентонита марки ГНБ-30

Таким образом, было установлено, что при условии использования минимума воды (энергоэффективность и бессточность технологии) требуемая вязкость в 300 – 150 с, достигается при добавлении 10-15% бентонита (соотношением массы бентонита к массе стекла 1 к 7 или 1 к 8) и соотношении общей массы твердой фазы к массе воды равным 1:4 (масса воды составляет 80%).

Визуально оцененный в этих условиях слив из шаровой мельницы – хороший на стенках спустя сутки отстаивания остаётся около 6 граммов смеси), интенсивного оседания на дно не наблюдается.

Добавление серы в исследуемую систему (рис.4) не привело к изменению характера зависимости, но приводит к снижению вязкости на 10 – 15%. Таким образом при добавлении около 10% бентонита к смеси, содержащей стекло-сера в соотношении 3:1 (соотношение массы бентонита к массе стекла равно 1:8) показывает сходную зависимость что и без серы.

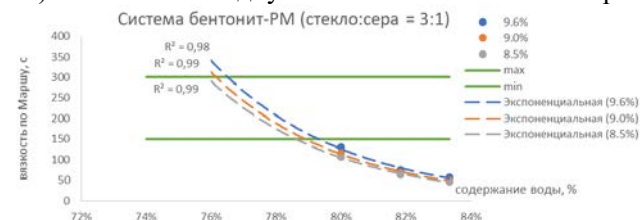


Рис. 4. Результаты испытаний по реологии системы бентонит (марки ГНБ-30)-стекло-сера-вода

Таким образом в ходе выполнения данного исследования был разработан способ иммобилизации ртути из твердых отходов и с учетом принципов зеленой химии, таких как: минимизация образования отходов и энергоресурсосбережение подобран ряд параметров для проведения данного процесса для отходов, содержащих до 10% элементной ртути:

- на первой стадии в течение 90 – 120 минут в шаровой или вибрационной мельницах производится иммобилизация ртути и ее соединений с серой, в присутствии небольшого (до 30% по массе) количества воды, при этом иммобилизации подвергается до 95% элементной ртути и до 30% оксида ртути;

- на второй стадии иммобилизация остаточных количеств ртути предлагается производить с помощью стандартных окисляющих агентов: FeCl_3 ,

перманганат калия или пероксид водорода, а для осаждения получившейся двухвалентной ртути и образования сульфида ртути предполагается дополнительно вводить в систему сульфид железа, пирит или полисульфид кальция (детальные параметры данной стадии процесса не были исследованы и подлежат изучению в дальнейших работах);

- для слива образующихся масс из мельниц и других аппаратов, предлагается использовать гомогенизирующую среду на основе водного раствора бентонита или буровых растворов на основе бентонита.

В результате реологических исследований с бентонитом марки ГНБ-30 было установлено, что системы с соотношениями (мгв.) к массе воды (мж.) менее, чем 1:5 плохо гомогенизируются и не стабильны. Таким образом, оптимальное количество воды 80 и более %. По результатам эксперимента по Маршу при таком количестве воды оптимальным соотношением бентонита к стеклу является 1:7 или 1:6. Добавление серы в исследуемую систему не приводит к изменению характера зависимости, но снижает вязкость на 10 – 15%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-29-24212).

Список используемой литературы

1. Makarova, A., Fedoseev, A., and Liubov, Y. Research on green technologies for immobilizing mercury in waste to minimize chemical footprint // Pure and Applied Chemistry. — 2019. DOI: 10.1515/pac-2019-0813.
2. Способ стабилизации металлической ртути с использованием серы. / – Пер. пат.: Riviere-Huc Christelle, Huc Vincent, Bosse Emilie. – 2006. WO2006016076.

УДК 66.067.8.09

Багнычев И.П., Кузнецов В.А.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИНИМИЗАЦИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЛОКАЛЬНЫХ СТАНЦИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Багнычев Иван Петрович, магистрант 2-го года обучения, u.w.family@yandex.ru

Кузнецов Владимир Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры ЮНЕСКО “Зеленая химия для устойчивого развития”, vakuz@inbox.ru. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Данная статья посвящена актуальной проблеме, а именно получению качественной питьевой воды на локальных станциях водоподготовки и совершенствованию процессов очистки сточных вод при минимизации воздействия на окружающую среду. Многие методы очистки воды не соответствуют принципам зеленой химии, и оказывают отрицательное воздействие на состояние окружающей среды. Анализ литературных источников показал, что уменьшить воздействие на состояние окружающей среды позволяют электрохимические методы очистки воды. Как показали наши исследования для достижения необходимой степени очистки воды, при минимальном воздействии на состояние окружающей среды, следует совместить процессы электрокоагуляции и электрофлотации.

Ключевые слова: электрокоагуляция; электролиз; электрохимия; очистка; зеленая химия; минимизация воздействия, окружающая среда.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF MINIMIZING THE IMPACT ON THE ENVIRONMENT AT LOCAL WATER TREATMENT STATIONS

Bagnychev Ivan Petrovich, Kuznetsov Vladimir Alekseevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article is devoted to an urgent problem, namely obtaining high-quality drinking water at local water treatment plants and improving wastewater treatment processes while minimizing environmental impact. Many methods of water purification do not comply with the principles of green chemistry, and have a negative impact on the environment. As shown by the analysis of literary sources, electrochemical methods of water purification allow reducing the environmental impact. As our studies have shown, in order to achieve the required degree of water purification, with minimal impact on the environment, it is possible with the simultaneous use of electrocoagulation and electroflotation processes.

Keywords: electrocoagulation; electrolysis; electrochemistry; cleaning; green chemistry; waste-free technologies.

В настоящее время одним из важнейших вопросов требующих решения для устойчивого развития является обеспечение всех людей качественной питьевой водой. Процессы получения воды питьевого качества, обычно являются многостадийными и протекают, с использованием различных методов очистки вод [1]. Во многих случаях эти процессы не отвечают основным принципам зеленой химии, при их использовании образуются отходы представляющие опасность для окружающей среды. Так, например, применение мембранных и сорбционных методов неизбежно приводит к образованию сильно концентрированных вод, которые часто являются источниками загрязнения окружающей среды.

Широко известные физико-химические методы, основанные на использовании реагентов - коагулянтов и флокулянтов, приводят к образованию осадков, которые, часто не находят применения и переходят в отходы. Помимо этого данный метод водоподготовки требует организации производства коагулянтов и флокулянтов, что неизбежно вызывает дополнительное воздействие на окружающую среду, вследствие потребления электроэнергии и образования отходов.

К методам лишенных этих недостатков, позволяющих минимизировать воздействие на состояние окружающей среды, следует отнести электрохимические методы очистки природных и сточных вод. Среди, них следует выделить методы электрокоагуляции и электрофлотации. Эти методы, использующие процессы прямого преобразования электрической энергии в химическую энергию, находят свое применение в различных процессах водоподготовки. Они основаны на протекании химических процессов на электродах при пропускании через воду постоянного электрического тока [2].

Очистка воды от загрязняющих примесей в процессе электрокоагуляции, осуществляется при использовании электролизеров с растворимыми электродами. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят, в зависимости от материала электродов катионы железа или алюминия. При этом в воде образуются преимущественно гидроксиды алюминия или железа с высокоразвитой поверхностью, которые сорбируют примеси, коагулируют и удаляются в дальнейшем в процессе отстаивания или фильтрации. Гидроксиды железа и алюминия, как известно, хорошие сорбенты. Они сорбируют на

поверхности своих частиц бактерии, гуминовые вещества и некоторые растворенные соединения, например, ионы тяжелых металлов [3].

В процессе электрофлотации в электролизерах используются нерастворимые электроды. В этом случае удаление примесей происходит при их захвате образующимися в процессе электролиза пузырьками газа и совместном подъеме на поверхность. На аноде образуются пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. Поднимаясь к поверхности воды, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы. [4].

Электрохимические методы отлично подходят для локальных установок по очистки вод подземных источников водоснабжения. Плюсами являются относительная дешевизна по сравнению с другими методами, простота установки, высокая эффективность и снижение негативного влияния на

окружающую среду, отсутствие необходимости доставки и хранения реагентов.

Как показали наши исследования, наиболее перспективным способом, который бы отвечал принципам зеленой химии и безотходным технологиям является совмещение методов электрокоагуляции и электрофлотации. При этом, использование в процессе на стадии электрокоагуляции растворимых железных электродов позволяет минимизировать воздействие на окружающую среду. Образующиеся при этом твердые отходы могут быть использованы при получении чугуна и стали [5]. В качестве примера в таблице 1 представлены результаты очистки речной воды (река Кума). В таблице 2 представлены результаты очистки ливневых сточных вод, образовавшихся на территории бывшего завода ЗИЛ.

Таблица 1. Основные показатели качества воды реки Кума после очистки.

Основные показатели качества воды	Требования Сан.Пин 2.1.4.559-96	Конечная вода
Железо	0,3мг/л	0,003 мг/л
Медь	1 мг/л	0,01 мг/л
Свинец	0,03 мг/л	0,0011 мг/л
Марганец	0,1 мг/л	0,001 мг/л
Перманганатная окисляемость	5 мг/л	2 мг/л
Жесткость	7 ммоль/л	5 ммоль/л
Ионы хлорида	350 мг/л	67,6 мг/л
Взвешенные частицы	3,5 мг/л	3 мг/л
Запах	3 балла	0 баллов

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в ливневых сточных водах до и после очистки.

Примеси	Исходная вода, мг/л	Вода после очистки, мг/л	Требования для воды рыбохозяйственных водоемов, мг/л
Железо	0,484	0,005	0,1
Марганец	1,996	0,0001	0,01
Медь	0,011	не обнаружено	0,001
Никель	0,284	0,009	0,01
Цинк	0,033	0,004	0,01
Хром	0,097	0,006	0,07
Кобальт	0,003	не обнаружено	0,01
Свинец	не обнаружено	-	0,006

Данная работа непосредственно связана с решением проблемы обеспечения населения качественной питьевой водой и полностью соответствует 6 Цели устойчивого развития принятой Генеральной ассамблеей ООН в 2015 году («Чистая вода и санитария»).

Список использованной литературы

1. В.А. Филимонова. Водоснабжение и водоотведение промышленных предприятий. - М.: Проспект, 2016. С. 10-12.
2. Нико Исомаки, Концентрация элементов в промышленных сливах воды. Электронный ресурс: <https://www.outotec.ru/products-and-services/newsletters/minerva/minerva-vypusk-2-->

[2018/elektrohimicheskaya-ochistka-vody/](https://www.outotec.ru/products-and-services/newsletters/minerva/minerva-vypusk-2--2018/elektrohimicheskaya-ochistka-vody/). Дата обращения 4.04.2020.

Дата

3. И. В. Николаенко, С. Ф. Катышев. Электрокоагуляционная очистка сточных вод. Электронный текстовый ресурс. <https://study.urfu.ru/>. Дата обращения 4.04.2020.

4. Когановский А. М. Очистка и использование промышленных сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. М.: Химия, 1983. 287 с.

5. Станкевич К.С., Усова Н.Т., Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки Томского водозабора // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2016. –№ 3. – С. 12–15.

УДК 504.064.4

Мустафин Д.И., Кошелев А.В.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ САНАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Мустафин Дмитрий Исхакович, д. х. н., профессор кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева;
e-mail: dim.moscow@gmail.com

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
125047, Москва, Миусская пл.,9

Кошелев Алексей Васильевич, к.т.н., старший научный сотрудник
ФГУП «ГосНИИОХТ», Москва, Россия

В статье представлена комплексная технология очистки техногенных территорий, загрязненных тяжелыми металлами, мышьяком и органическими поллютантами, включающая в себя методы термообезвреживания и выщелачивания. Комплексная технология соответствует стандартам охраны окружающей среды и энергосбережения Российской Федерации.

Ключевые слова: загрязнение окружающей среды; накопленный экологический ущерб; почвы техногенных территорий; технология санации.

A COMPLEX TECHNOLOGY FOR SANATION OF TECHNOGENIC OBJECTS

Mustafin Dmitry Iskhakovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Koshelev Aleksej Vasil'evich

FSUE GosNIIOKhT

A complex technology for sanation of technogenic territories soils contaminated by heavy metals, arsenic and organic substances based on combination of thermo destruction and leaching methods is proposed. The complex technology fully meets the standards of environmental friendliness and energy efficiency adopted in the Russian Federation.

Keyword: environmental contamination; past environmental damage; soil of technogenic territories; sanation technology.

К объектам накопленного в прошлом экологического ущерба (далее - ОНЭУ) можно отнести загрязненные территории бывших химических производств, предприятий топливно-энергетического и горно-металлургического комплексов, заброшенные полигоны захоронения промышленных и бытовых отходов, склады пришедших в негодность ядохимикатов и т.п. [1] По разным оценкам площади загрязненных производственных территорий в РФ составляют сотни тысяч гектаров. Как правило, эти территории загрязнены токсичными химическими веществами и являются источником негативного воздействия на окружающую природную среду и здоровье населения. Земли, здания и сооружения, химико-технологическое оборудование на ряде предприятий, ранее производивших опасные химические вещества ОХВ (в том числе, токсичные химикаты), являются источниками химической опасности и создают реальную угрозу для населения и окружающей среды. С течением времени эти химикаты способны выщелачиваться в грунтовые воды, попадать в атмосферный воздух в результате ветровой эрозии и распространяться на значительные расстояния, что может привести к дальнейшему ухудшению экологической ситуации [2]. На рис. 1 представлена схема предприятия как объекта накопленного экологического ущерба.

Выделены основные элементы ОНЭУ: зараженные почвы и грунты; грунтовые воды; здания и сооружения; основное и вспомогательное оборудование; коммуникации, склады с ОХВ; свалки производственных и бытовых отходов; шламохранилища.

В результате выполненных лабораторных и модельных исследований, проведенных работ по рекультивации различных объектов накопленного экологического ущерба, предложена технология санации (очистки) загрязненных элементов ОНЭУ. Согласно законодательству РФ [3-4], при рекультивации территории предприятия загрязненные почвы и строительные материалы подлежат вывозу на полигоны захоронения. Однако объем загрязненных отходов может составлять десятки и сотни тысяч тонн, что заставляет искать решение задачи их очистки на месте [5]. Причем, на крупных техногенных объектах эта задача осложняется наличием как органических (например, бензапирен, пестициды, нефть и нефтепродукты, совтол), так и неорганических (тяжелые металлы, мышьяк) загрязнителей одновременно. Нами предложена комплексная технология санации, которая основана на сочетании методов термообезвреживания и выщелачивания, схематично представленная на рисунках 2 и 3.

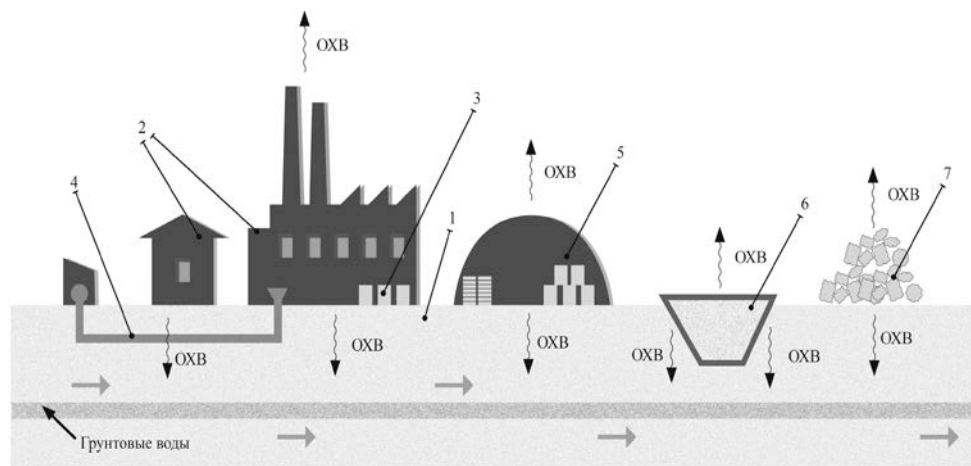


Рис. 1. Схема промышленного предприятия как объекта накопленного экологического ущерба:

1 – техногенные почвы и грунты; 2 – здания и сооружения; 3 – оборудование; 4 – коммуникации; 5 – склады; 6 – шламонакопители; 7 – свалка бытовых и промышленных отходов.

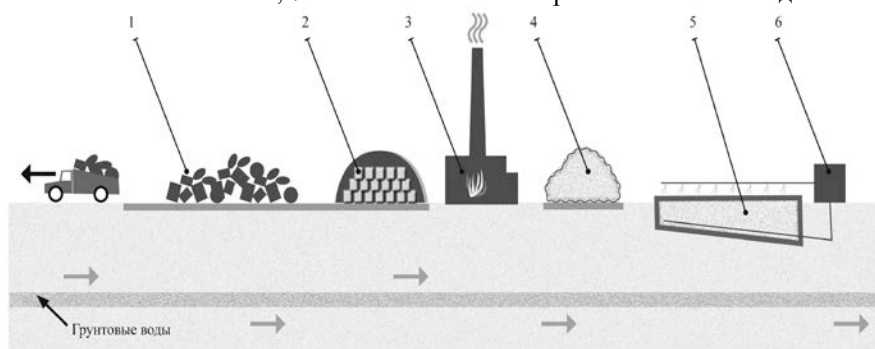


Рис.2. Схема объекта накопленного экологического ущерба на стадии технического этапа рекультивации:

1 – щебень из очищенных вторичных строительных материалов, 2 – временный склад с затаренными отходами; 3 – установка термообезвреживания; 4 – очищенный грунт; 5 – полигон выщелачивания; 6 – станция водоочистки.

Полигон выщелачивания представляет собой производственный участок, в состав которого входят: гидроизолированный котлован с заданным наклоном дна в сторону приемника сточных (производственных) вод; приемник сточных вод (приемный колодец); дренажная система со сбором сточных вод в приемном колодце; система орошения почвогрунтов; станция водоочистки (с фильтрами и отстойником), в которой готовится раствор для выщелачивания, а также осуществляется очистка сточных вод. Загрязненная почва послойно укладывается в гидроизолированный котлован, при этом высота ее слоя определяется фильтрующими свойствами почвы, зависящими от природы и гранулометрического состава. Собирается система орошения, которая должна обеспечивать равномерное увлажнение почвы. Станция водоочистки размещается рядом с котлованом во временном строении

На рис. 3 представлена схема санации почв и грунтов. Аналогично очищаются и загрязненные измельченные строительные материалы. На установку термообезвреживания подается почва, загрязненная органическими загрязнителями (Грунт 1) или смесью органических и неорганических (Грунт 2) веществ. После термообезвреживания очищенная почва (Грунт 1-ТО) может быть возвращена на место изъятия, а термообработанная

почва Грунт 2-ТО поступает на полигон выщелачивания вместе с почвой (Грунт 3), загрязненной неорганическими соединениями. Образующиеся отходящие газы проходят очистку на санитарной колонне и электрофильтре. Промывные воды со стадии абсорбции и очистки на электрофильтре поступают на станцию водоочистки участка выщелачивания, а после очистки направляются на повторное использование. Очищенная от загрязнителей почва восстанавливается путем обработки растворами солей гуминовых кислот и возвращается на место изъятия для проведения биологического этапа рекультивации ОНЭУ [6].

Предложенная технология санации загрязненного грунта, строительных материалов и отходов полностью отвечает стандартам экологичности и энергоэффективности, принятым в Российской Федерации, за счет следующего комплекса мер:

- исключение операций по вывозу загрязненных земель и заводу чистых почв.
- минимизация затрат на нагрев рабочих сред за счет введения технологии выщелачивания.
- рециклирование раствора-выщелачивателя в основном технологическом процессе санации почв за счет стадии очистки и корректировки состава на станции водоочистки и водоподготовки.

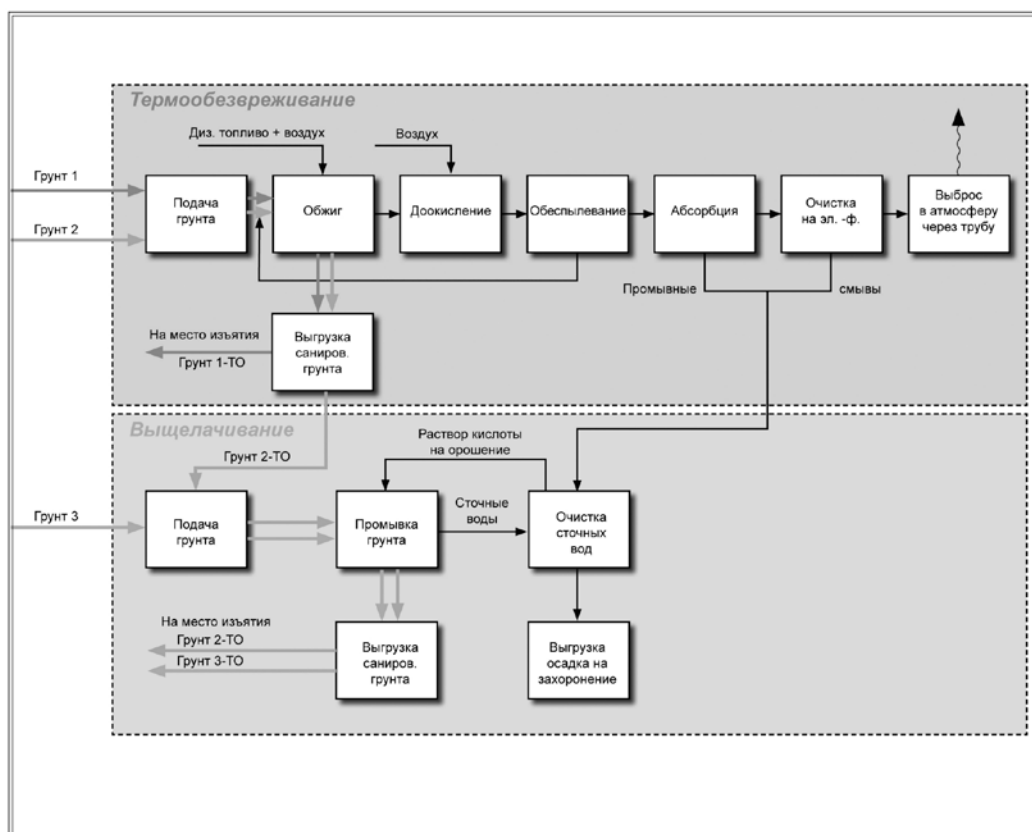


Рис. 3. Схема санации почвы и грунта на участках термического обезвреживания и выщелачивания:
 Грунт 1 и Грунт 1-ТО – почва, загрязненная органическими соединениями, и соответствующая ей очищенная почва;

Грунт 2 и Грунт 2-ТО – почва, загрязненная смесью органических и неорганических веществ, и соответствующая ей очищенная почва;

Грунт 3 и Грунт 3-ТО – почва, загрязненная неорганическими соединениями, и соответствующая ей очищенная почва.

Предложенная в статье комплексная технология ликвидации объекта накопленного экологического ущерба соответствует 15 цели устойчивого развития по сохранению экосистем суши.

Список литературы

1. Методические рекомендации по проведению инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба // Утверждены Приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 25 апреля 2012 г. № 193 - М.: 2012 - 16 с.
2. Кошелев А.В. Тихомирова Е.И., Вакараева М.М. Ликвидация объектов накопленного экологического ущерба // Вестник ЧГУ. - 2017. - № 2 (26). - С. 113-116.

3. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России. 2004 - 16 с.
4. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест: Методические указания. - М.: Минздрав России. 1999. – 43 с.
5. Мустафин Д.И., Кошелев А.В., Головков В.Ф., Елеев Ю.А., Глухан Е.Н. Химико-технологические аспекты санации техногенных почв // Химия и технология органических веществ. – 2018. - № 4. - С. 32-43.
6. Головков В.Ф., Кошелев А.В., Афанасьев В.В., Козлов В.В., Елеев Ю.А. Применение солей гуминовых кислот при рекультивации загрязненных территорий // Химия и технология органических веществ. - 2017. № 2. - С. 64-69.

УДК 541.9(09)

Санатко М.Д., Мустафин Д.И.

ШОТЛАНДСКИЙ ВРАЧ РОБЕРТ ЭРСКИН – РУКОВОДИТЕЛЬ ВСЕХ МЕДИЦИНСКИХ СТРУКТУР XVIII ВЕКА В РОССИИ

Мустафин Дмитрий Исхакович, д.х.н., профессор кафедры Юнеско «Зеленая химия для устойчивого развития» Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: dim.moscow@gmail.com

Санатко Мария Дмитриевна, врач Лечебно-диагностического центра Министерства обороны РФ, г. Москва.

Одним из ярких представителей европейской науки, оказавший значительное влияние на становление российского естествознания был Роберт Эрскин - врач, алхимик и ятрофизик из старинного аристократического шотландского клана. Нам удалось разыскать, перевести на современный английский, а затем на русский язык и проанализировать Договор Эрскина, заключенный с известным Эдинбургским аптекарем и хирургом Хью Паттерсоном, который оказал очень сильное влияние на становление Роберта Эрскина.

Ключевые слова: Роберт Эрскин, Хью Паттерсон, правила поведения ученика и учителя, ятрохимия, алхимия.

SCOTTISH DOCTOR ROBERT ERSKIN - HEAD OF ALL MEDICAL STRUCTURES IN RUSSIA IN THE XVIII CENTURY

Mustafin Dmitry Ishakovich, Sanatko Maria Dmitrievna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Robert Erskine - the doctor, alchemist and yatrochemist from ancient aristocratic Scottish clan was one of the bright representatives of the European science, that had a considerable impact on formation of the Russian natural sciences. We managed to find, translate into modern English, and then into Russian and to analyze Erskine's Contract signed with the famous Edinburgh druggist and the surgeon Hugh Paterson who had very strong impact on Robert Erskine's formation.

Keywords: Robert Erskine, Hugh Paterson, rules of conduct of the pupil and the master, yatrochemistry, alchemy.

Многие историки науки отрицают наличие алхимического и ятрохимического периода в становлении российского естествознания, между тем, нам удалось найти неопровержимые доказательства того, что и в России существовали серьезные алхимические и ятрохимические практики [1-5]. Конечно же, на развитие естествознания в нашем отечестве оказали влияние иностранные естествоиспытатели, среди которых в соответствующие эпохи преобладали алхимики, ятрохимики и ятрофизики [6, 7, 8]. Одним из ярких представителей европейской науки, оказавший значительное влияние на становление российского естествознания был Роберт Эрскин - врач, алхимик, ятрохимик и ятрофизик из старинного аристократического шотландского клана. Царь, высоко оценивший профессиональные и человеческие качества Эрскина, сделал всё возможное, чтобы карьера этого талантливого и честного естествоиспытателя начала стремительный полет: в 1706 году Эрскин был назначен Главой Аптекарского приказа, в 1713 - главным врачом царя, и в 1716 - архиятром или начальником всех медицинских учреждений в России. [9]. Так в начале XVIII века Роберт Эрскин становится чрезвычайно влиятельным организатором медицинского дела в России, и, в том числе, медицины военной [10,11].

Разрозненные данные о жизни и деятельности этого выдающегося естествоиспытателя-энциклопедиста говорят о высокой нравственности в выполнении профессиональных обязанностей, о подлинном благородстве Эрскина в служении больным и страждущим людям [13].

Трудовая профессиональная деятельность этого шотландского аристократа началась достаточно рано. Благополучные, венценосные родители определили его к Эдинбургскому аптекарю, алхимику и хирургу Хью Патерсону. Нам удалось разыскать, перевести на современный английский, а затем и на русский язык Договор Эрскина, заключенный с Хью Паттерсоном, который оказал очень сильное влияние на становление будущего выдающегося естествоиспытателя, ученого, алхимика и врача Роберта Эрскина.

В настоящей работе на основе исследования уникальных рукописей из архивов, частных коллекций и библиотек Великобритании, связанных с жизнью и деятельностью Роберта Эрскина, рассмотрены историко-химические аспекты становления глобальной цели по обеспечению хорошего здоровья и благополучия, Цель № 3, а также Цели № 4 по связанной с обеспечением качественного образования.

Список литературы

1. Санатко М.Д., Мустафин Д.И. Ятрохимические исследования в контексте концепции устойчивого развития // В кн.: Образование и наука для устойчивого развития. Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов: тезисы докладов. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева. - 2014. - С. 21.
2. Санатко М.Д., Мустафин Д.И. Ятрохимия в поисках устойчивого развития. // Успехи химии и химической технологии. – 2014. -Т.18. - № 4. – С.91-94
3. Санатко М.Д., Мустафин Д.И. Ятрохимические воззрения и идеи устойчивого развития в древнерусских лечебниках и травниках. // В кн.: Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции. - Ч.1: - Рациональное природопользование для устойчивого развития. – М.: РХТУ имени Д. И. Менделеева. - 2015. – С. 72-75.
4. Санатко М.Д., Мустафин Д.И. Идеи устойчивого развития и ятрохимические идеи в Российском естествознании XVI-XVIII веков // Успехи химии и химической технологии. – 2015. Т.19. - № 9. - С. 16-17
5. Майков Л.Н. Рассказы Нартова о Петре Великом // Записки Императорской Академии наук, 1891. – Т. 67. - Прил. № 6. - С. I- XX, 1-138/
6. Тарасова Н.П., Мустафин Д.И. Санатко М.Д. Из истории российско-британских научных контактов //Химия в интересах устойчивого развития. - 2015. – Т. 23. - № 6. - С. 701-709 .
7. Тарасова Н.П., Мустафин Д.И. Санатко М.Д. Из истории становления российско-британского научного сотрудничества. Два манускрипта начала XVIII в. из архива Лондонского Королевского // Вопросы истории естествознания и техники. - 2017. - №2. – С. 340-350.
8. Тарасова Н.П., Мустафин Д.И. Санатко М.Д. К вопросу об истории российско-британской научной дипломатии // В кн.: Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции. Рациональное природопользование для устойчивого развития. – М.: РХТУ имени Д. И. Менделеева, 2015. – 187 с. – С. 30-40.
9. Чистович Я.А. История первых медицинских школ в России. Издательство: Тип. Якова Трея. Место издания: СПб. 1883. 1040 С.
10. Royal Society, Council Mins., (Council Minutes of the Royal Society) vol. 2, pp. 259 and 260.
11. J.H. Appleby, British doctors in Russia, 1657-1807 (Unpublished Ph. D. Thesis, University of East Anglia June 1979), National Library of Scotland, S8.79.510. p.41. Chapter 2: Robert Erskine (1677-1718) Scanned at the National Library of Scotland, 1st February 2018.
12. Мирский М.Б. Доктор Роберт Эрскин – первый российский архиатр // Отечественная история, № 2, 1995 С. 135-145.
13. Санатко М.Д., Мустафин Д.И., Clive Wright, Iain McDonald, Хротский А.С. Ньютоновские принципы натуральной философии в диссертации российского ятрофизика и алхимика Роберта Эрскина // //Образование и наука для устойчивого развития. X научно-практическая конференция: материалы конференции: в 2 ч. – М.: РХТУ имени Д.И.Менделеева, 2018. – ч.1. –С.53-58.
14. Rev. Robert Paul. Letters and documents relating to Robert Erskine, physician to the Czar of Russia, 1677-1720, Miscellany of Scottish History Society. - - 44.- P. 372-430. National Library of Scotland, MS 5163.
15. Арескин // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
16. J.H. Appleby, British doctors in Russia, 1657-1807 (Unpublished Ph. D. Thesis, 1979), National Library of Scotland, S8.79.510.

УДК 544.421.081.7

Сайгина Е.А., Морозов И.И.

АТМОСФЕРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МАЛЫХ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ

Сайгина Екатерина Александровна, студентка 1 курса магистратуры, кафедра ЮНЕСКО "Зелёная химия для устойчивого развития" РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, e-mail: saiginak@mail.ru

Морозов Игорь Иллриодорович, д.ф.-м.н. профессор Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье говорится о малых токсичных примесей (хлорбензоле) производстве и применении. А также о методе конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии на примере реакции атомарного фтора с хлорбензолом. В роли вещества сравнения был использован циклогексан.

Ключевые слова: хлорбензол, методом конкурирующих реакций, циклогексан, константа скорости реакции.

ATMOSPHERIC TRANSFORMATION OF SMALL TOXIC GAS IMPURITIES

Saigina Ekaterina Alexandrovna and Morozov Igor Illiodorovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

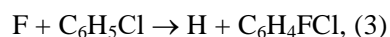
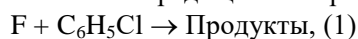
In this article deals with the production and use of small toxic impurities (chlorobenzene). And also about the method of competing reactions using molecular beam mass spectrometry on the example of the reaction of atomic fluorine with chlorobenzene. Cyclohexane was used as a comparison substance.

Keywords: chlorobenzene, the method of competing reactions, cyclohexane, the rate constant of the reaction.

Хлорбензол (фенилхлорид) — ароматическое органическое соединение, имеющее формулу C_6H_5Cl , бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Является веществом малотоксичным (ПДК = 0,05 мг/л, класс опасности II) [2].

Способ получения хлорбензола путем непрерывного каталитического хлорирования бензола хлором, отмывкой образовавшегося хлорбензола-сырца от катализатора, азеотропной осушкой хлорбензола-сырца с последующим выделением товарного хлорбензола ректификацией. Производство и использование в качестве промежуточного химического вещества, растворителя и теплоносителя может приводить к выбросу в окружающую среду. Известно так же что хлорбензол является токсикантом, кроме того, хлорбензол является важным органическим растворителем, и он применяется в синтезе пестицидов. Также применяется в производстве фенола. Информация о трансформации в атмосфере практически отсутствует. Поэтому важно знать через какие промежуточные продукты происходит его окисление кислородом воздуха.

Реакции хлорбензола изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций хлорбензола были выполнены в газовой фазе. Поэтому установление его реакционной способности в газовой среде целесообразно.



Ранее было установлено, что реакция атомов фтора с хлорбензолом имеет два канала - канал с отрывом атома водорода от молекулы с образованием радикала и канал замещения атома водорода атомом фтора. Анализируя инфракрасные эмиссионные спектры продуктов этих каналов, была проведена оценка отношения сечений каналов. Для тестирования методики предложено исследовать реакцию атомов фтора с хлорбензолом. Эта реакция нужна для получения радикалов $C_6H_4Cl^*$. Радикалы $C_6H_4Cl^*$ в атмосфере получают в реакции атмосферного гидроксильного радикала OH с хлорбензолом, но так как реакцию радикалов OH в лаборатории трудно реализовать, то реакция атомов фтора с хлорбензолом используется для получения этих радикалов. В дальнейшем эти радикалы в атмосфере вступают в реакцию с молекулярным кислородом воздуха. Это наиболее важная реакция в атмосферной химии до сих пор не изучена.

В работе использовался метод конкурирующих реакций, применялся проточный реактор низкого давления, в качестве детектора использовался квадрупольный масс-спектрометр с напуском смеси реагентов в виде молекулярного пучка [3]. Была изучена кинетика реакций атомарного фтора с

хлорбензолом. В роли вещества сравнения был использован циклогексан [1].

Метод конкурирующих реакций. Метод основан на том, что одна и та же активная частица (в данной работе это атомарный фтор) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов.

Метод позволяет вычислять абсолютные значения констант скорости быстрых реакций, оценивать реакционную способность различных атомных групп в молекуле [4].

Была определена константа скорости реакции хлорбензола с атомарным фтором при комнатной температуре, которая составила $k = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Основными продуктами данной реакции являются фторбензол и фенил. Это дает возможность моделировать процесс трансформации циклогексана в атмосфере.

Эта работа очень важна для понимания процессов климатических изменений, которая относится к 13

цели устойчивого развития, борьба с изменением климата.

Список используемой литературы

1. E. S. Vasiliev, I. I. Morozov, G. V. Karpov, Rate constant for the reaction of F-atoms with trichloroacetic acid, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2019, 51(12), 909-917.
2. ГОСТ 646-84. "Хлорбензол технический. Технические условия".
3. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. №. 9. P. 898. DOI:10.1021/j100524a019.
4. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.Gg. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. V. 93. №. 5. P. 619. DOI:10.1002/bbpc.19890930520.

УДК 541.9(09)

Мустафин Д.И.

В ПОИСКАХ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мустафин Дмитрий Исхакович, доктор химических наук, профессор кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

e-mail: dmustafin@hotmail.com

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье рассматриваются вопросы классификации химических элементов от тех времен, когда химия еще не появилась как наука, но появились первые ученые – философы. Затрагиваются вопросы отношения научного мира к открытию Д.И. Менделеевым Периодической системы химических элементов.

Ключевые слова: классификации и систематизации химических элементов, Дмитрий Иванович Менделеев, Периодическая таблица химических элементов.

SEARCHING FOR A SYSTEM OF CHEMICAL ELEMENTS

Mustafin Dmitry Ishakovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article discusses the classification of chemical elements from those times when chemistry had not yet appeared as a science, but the first scientists, philosophers, appeared. The questions of the attitude of the scientific world towards the discovery of the Periodic system of chemical elements by D. I. Mendeleev are discussed/

Keywords: classification and systematization of chemical elements, Dmitry Ivanovich Mendeleev, Periodical table of chemical elements.

История классификации элементов берет своё начало в древнем мире, когда химия, как наука еще не появилась, но уже появились первые научные работники, вернее, философы - любители мудрости. Они то и начали заниматься классификацией элементов мироздания, которые их окружали [1]. Можно сказать, что первыми классификациями элементов были классификации Фалеса (624—517 гг. до Р.Х.), Анаксимена (585-525 гг. до РХ), Гераклита, Эмпидокла (490-430 до РХ), Платона, Аристотеля (384—322 до до Р.Х.), Левкиппа (ок. 450 г. до Р.Х.), Демокрита (ок. 470-360 гг. до Р.Х.), Эпикура (ок. 342— 270 гг.до Р.Х.), Лукреция (ок. 95- 55 гг. до Р.Х.), Плиния (23-79 гг.), Зосимы (ок.350 – 400 гг.), Ар-Рази (865 – 925 гг.), Авиценны (980—1036 гг.), Бойля (17 в.) и других исследователей [2]. Затем появились Закон триад Дёберейнера и Ленсена, «Земная спираль» Шанкуртуа, Закон октав Ньюлендса, классификация элементов Олдинга и Мейера [3].

Основываясь на работах предшественников 150 лет тому назад, в 1869 году, великий русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев опубликовал свою первую схему Периодической таблицы в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов» в журнале Русского химического общества [4]. А до этого в феврале 1869 года им было разослано научное извещение об этом важнейшем открытии ведущим химикам мира.

Екатерина Дмитриевна Каменская-Менделеева, внучка великого ученого, рассказывала мне, с чего началось построение Периодической таблицы химических элементов [5]. В 1867 году Д.И.

Менделеев возглавил кафедру общей химии в Петербургском университете. Он очень нервничал и ругался, готовя новый для него курс лекций. Он был крайне неудовлетворен теми учебниками, которые рекомендовались для постижения неорганической химии. Сам ученый впоследствии вспоминал: «Писать начал, когда стал после Воскресенского читать неорганическую химию в университете и когда, перебрав все книги, не нашел, что следует рекомендовать студентам». Итак, Менделеев решил подготовить свой собственный учебник. При этом он понимал, что нужно придумать новый подход, который поможет студентам легко и быстро освоить неорганическую химию. Для этого нужно придумать универсальную шпаргалку. И вот именно такой универсальной, легальной и официально разрешенной шпаргалкой и стала Периодическая таблица химических элементов, которая легла в основу его замечательного учебника «Основы химии». Ученый начал работать над учебником в 1867 г., а закончил – в 1871 г. Книга выходила отдельными выпусками, первый появился в конце мая – начале июня 1868 г. В процессе работы над 2-й частью «Основ химии», Менделеев постепенно переходил от группировки элементов по валентности к их расположению по сходству свойств и атомному весу. В середине февраля 1869 года Менделеев, продолжая обдумывать структуру последующих разделов книги, вплотную подошел к проблеме создания рациональной системы химических элементов. Периодический закон и «Основы химии» открыли новую эпоху не только в химии, но и во всём

естествознании [6]. По мнению авторитетных исследователей за всю печатную историю человечества менделеевские «Основы Химии» вошли в число 100 великих книг всех времен и народов. К прижизненным изданиям Д. И. Менделеева интерес не ослабевает и в настоящее время. В 2002 году первое издание труда «Основы Химии» было продано на аукционе «Сотбис» за 47000 долларов.

Но при жизни ученого многие известные химики отнеслись к сообщению Д.И.Менделеева об открытии Периодического закона и создании Периодической таблицы химических элементов с напыщенным равнодушием. Знаменитый Роберт Вильгельм Бунзен (1811-1899) в письме Менделееву ругался: «Да оставьте вы меня в покое с этими догадками! Такие правильности вы найдете и между числами биржевого листка!» [7]

Мировое научное сообщество в разных частях света по-разному восприняло систему Д.И.Менделеева, но всегда либо негативно, либо равнодушно.

В 1875 г. никому неизвестный 38-летний французский химик Лекок де Буабодран, исследуя спектр цинковой обманки, открыл новый химический элемент, названный галлий в честь Франции (Галлия — ее латинское название). Это сообщение прочел Д. И. Менделеев и узнал в галлии предсказанный им пятью годами раньше экаалюминий. Менделеев тут же написал в Париж. «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как экаалюминий», — говорилось в его письме. Затем он повторял предсказанные для этого элемента свойства. Более того, никогда не держа в руках крупинки галлия, не видя его в глаза, русский химик утверждал, что первооткрыватель элемента ошибся, что плотность нового металла не может быть равна 4,7, как писал Лекок де Буабодран, она должна быть больше, примерно 5,9—6,0 г/см³. Француз ничего не знал о существовании Периодического закона. Он даже возмутился, когда Менделеев сообщил о его ошибке в определении плотности. Чтобы посрамить самоуверенного русского «предсказателя», он повторил опыт с определением плотности Ga. Но опыт показал, что Буабодран ошибся, т.к. сначала он недостаточно очистил полученный Ga. Позже он писал: «Не нужно, я думаю, указывать на исключительное значение, которое имеет плотность нового элемента в отношении подтверждения теоретических взглядов Менделеева». Почти точно совпали с данными опыта и другие предсказанные Менделеевым свойства галлия [8]. «Предсказания Менделеева оправдались с незначительными отклонениями: экаалюминий превратился в галлий». Так характеризует это событие Энгельс в «Диалектике природы» [9].

Нужно ли говорить, что открытие первого из предсказанных Менделеевым элементов значительно укрепило позиции периодического закона.

Можно ли открытие Менделеевым периодического закона можно считать подвигом? Безусловно! Ведь Менделеев предсказывал неизвестные элементы, рисковал самым дорогим, что есть у ученого, — своим именем. Что было бы, если бы Менделеев был не прав?

В Швеции Периодический закон не входил в образовательные пособия по химии вплоть до XX века. Это особенно обидно, ведь именно в Швеции, в конце XIX века, т.е. после открытия Менделеевым Периодического закона, были впервые получены новые химические элементы: тулий (1879 г.), гольмий (1879 г.), скандий (1879 г.), который Менделеев предсказал и описал как «экабор». Тем более несправедливо и обидно, что Нильсон, открывший скандий, не упоминает о приоритете Менделеева в описании скандия, замалчивая результаты его исследований. Шведские химики знали об открытии Менделеева, но они не соотносили открытые ими элементы с Периодической таблицей Менделеева [7].

В Норвегии Периодическая система долгое время даже не упоминалась в научных журнальных публикациях. В учебный процесс в Норвегии Периодическая система была введена как педагогический инструмент в университетах только в 1940 году, а в норвежских гимназиях информации о Периодической системе не имелось вплоть до начала 1970-х годов. В Германии Периодический закон вошел в немецкие учебники только после появления квантовой химии [3].

К сожалению, и в России великий Менделеев был недооценен. С ним вели активную борьбу самые богатые люди Российской империи — нефтяные и угольные монополисты. Он резко критиковал то, что сегодня мы называем олигархия и коррупция. Он предупреждал, что нельзя создавать крупные нефтяные, угольные, газовые и любые другие монополии. Он предупреждал, что монополизм в ресурсодобывающей промышленности приведет к краху национальной экономики. Его критика монополий и сегодня звучат невероятно актуально. Вот поэтому монополисты и коррумпированное ими общество вели непримиримую и, увы, успешную борьбу с Менделеевым, а точнее его травлю, унижая его, доказывая, что великим ученым он не является, и труд по классификации химических элементов нельзя называть серьезным научным открытием [10, 11]. К сожалению нефтяным и угольным магнатам поддакивали члены Петербургской академии наук, которые «прокатили» его при выборах в члены академии наук. Российские ни разу не выдвигала Д.И.Менделеева на Нобелевскую премию по химии. В 1905, 1906 и 1907 годах русского профессора выдвигали иностранные учёные, но соотечественники никогда [12].

Работа связана с достижением Цели устойчивого развития №4 по качественному образованию.

Список использованной литературы:

1. Брамбо Р. Философы Древней Греции. М.: Издательство Центрполиграф. – 2010. – 283с.
2. Мамардашвили М.К. Лекции по античной философии. М.: Издательство Азбука, Азбука-Аттикус.- 2018.-304с.
3. Мустафин Д.И. Д.И.Менделеев и идеи устойчивого развития //Образование и наука для устойчивого развития. X научно-практическая конференция: материалы конференции: в 2 ч. – М.: РХТУ имени Д.И.Менделеева. - 2018. – ч.1. – С.6-12.
4. Менделеев Д. И. Соотношение свойств с атомным весом элементов // Журнал Русского химического общества. — 1869. — Т. I. — С. 60—77.
5. Mustafin D.I. Dear granddaughters of Mendeleev. // Bull. Chem. Technol. Macedonia, 25, (2), 2006, p.40-53
6. Русанова Т.Ю., Мустафин Д.И. Наука, ставшая судьбой. // Вопросы истории естествознания и техники. - 2018. №1. – С. 207-213.
7. Мустафин Д.И. Международный год Периодической таблицы химических элементов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – Тамбов. - 2018. - №2 (68). - С.173-179.
8. Кедров Б.М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. Неизвестные элементы. М.: Атомиздат. – 1977. – 264с.
9. Энгельс Фридрих Диалектика природы. Серия Институт марксизма-ленинизма при ЦК КПСС. М.: Издательство политической литературы. 1975. – 360с.
10. Tarasova N.P., Mustafin D.I. Unknown Mendeleev // Journal of the Bulgarian Academy of Sciences. - 2014. – Volume 3. - P.41-48.
11. Тарасова Н.П., Мустафин Д.И. Д.И.Менделеев и проблемы устойчивого развития России // Химия в России. – 2009. - № 2. - март-апрель. - С. 3-6.
12. Тарасова Н.П., Мустафин Д.И. Наука, образование и проблемы устойчивого развития. //Д.И.Менделеев и его вклад в развитие мировой науки. Международная научная конференция. – М.: Граница, 2009. – С. 114-121.

Секция

**«ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО
РАЗВИТИЯ»**

Сопредседатели секции – профессора Травень В.Ф., Цирельсон В.Г., Штильман М.И.,

Секретари секции – профессор Межуев Я.О., доцент А.Н. Егорова.

УДК 541.571.9

Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А., Венер М.В.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА УСИЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОДИМЕРАХ

Артоболевский Сергей Владимирович, студент 2 курса факультета естественных наук;e-mail: sergey.artobolevskiy@mail.ru**Махров Денис Евгеньевич**, студент 2 курса факультета естественных наук;**Алаторцев Олег Александрович**, студент 2 курса факультета естественных наук;**Венер Михаил Владимирович**, профессор кафедры квантовой химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия.

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе представлены результаты исследования взаимного влияния внутри- и межмолекулярных водородных связей (Н-связи) в гетеродимерах «лекарственное соединение - коформер». Охарактеризованы относительные стабильности этих систем и энергии внутри- и межмолекулярных Н-связей. Найденные эффекты объяснены в рамках электронно-плотностных характеристик Н-связей.

Ключевые слова: Лекарственные средства; водородные связи; электронная плотность; гетеродимеры; энергия нековалентных взаимодействий

INTERMOLECULAR NON-COVALENT INTERACTION: DISCOVERY OF THE EFFECT OF STRENGTHENING OF THE H-BOND IN VARIOUS HETERODIMERS

Artobolevskiy Sergey Vladimirovich, Makhrov Denis Evgen'evich, Alatorstev Oleg Aleksandrovich, Vener Mikhail Vladimirovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The work presents the results of a study of the relative influence of intra- and intermolecular hydrogen bonds (H-bonds) in drug - coformer heterodimers. The relative stability of these systems and the energy of intramolecular and intermolecular H-bonds have been characterized. The found effects have been explained in the framework of electron-density characteristics of H-bonds.

Keywords: Drug molecules; hydrogen bonds; electron density; heterodimers; energy of non-covalent interactions

В настоящее время прогресс в области биохимии, тонкого органического синтеза и биотехнологии привел к появлению значительного числа новых лекарственных препаратов. Многие из них являются крайне эффективными в лечении различных заболеваний. Несмотря на это, активное применение некоторых из них затруднено вследствие малой растворимости в воде и спиртах, что неприемлемо для приема больными с широким спектром заболеваний. Такими примерами могут служить: «Рилутек» – препарат против бокового амиотрофического склероза, фунгицид «Карбендазим», «Низонид» – сильное противовирусное средство, рассматривающееся как основа лекарства против новой коронавирусной инфекции SARS-CoV-2.

Одним из способов повышения растворимости лекарственных соединений является введение коформеров – веществ, повышающих растворимость лекарственного соединения посредством ингибирования образования связей «лекарственное средство – растворитель» [1].

Нами были изучены гетеродимеры «карбендазим – коформер», сформированные различными активными центрами – группами, образующими межмолекулярные водородные связи (Н-связи). Наиболее устойчивыми оказались структуры, в которых две Н-связи образуют восьмичленный цикл (рис. 1).

В качестве коформеров рассматривались вещества, принадлежащие следующим классам органических соединений: карбоновые кислоты (одно- и многоосновные), оксикислоты и амиды карбоновых кислот, а также отдельные соединения из классов оксокислот и аминокислот. Ниже приведены расчетные значения некоторых параметров межмолекулярной связи N...H...O в гетеродимерах карбендазима с рядом коформеров (табл. 1).

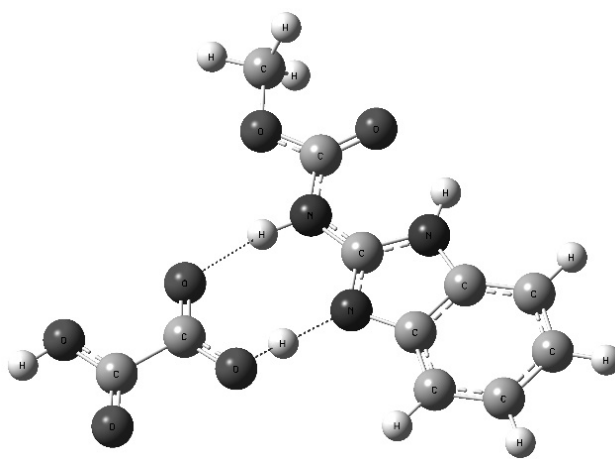


Рисунок 1. Восьмичленный цикл с двумя Н-связями в гетеродимере «карбендазим – щавелевая кислота»

Таблица 1. Параметры межмолекулярной связи N...Н-О в гетеродимерах карбендазима с некоторыми коформерами и энергия Н-связи, E^{a)}.

Коформер	R (N...H), Å	E, кДж/моль	Коформер	R (N...H), Å	E, кДж/моль
Малеиновая кислота	1.42	59	Глутаровая кислота	1.54	51
Фумаровая кислота	1.59	47	Никотинамид	1.62	41
Малоновая кислота	1.58	47	δ-лактам	1.60	43

^{a)} Энергия Н-связи рассчитывалась по формуле (1).

В данной работе энергия межмолекулярной Н-связи, E, рассчитывалась по формуле [2]:

$$E = G_b \cdot 1124, (1)$$

где G_b – положительно определенная локальная плотность кинетической энергии в критической точке Н-связи, а.е.

Как видно из таблицы 1, в случае малеиновой и глутаровой кислот энергии межмолекулярной Н-связи значительно превышают таковые для других коформеров. Подобное повышение энергии межмолекулярной Н-связи имеет место в тех структурах, где в коформере образуется

внутримолекулярная Н-связь. Продемонстрируем данный эффект на примере гетеродимера «карбендазим–дигидроксибензойные кислоты». В качестве последних использовались: 3,4-дигидроксибензойная (3,4-ДБК), 2,3-дигидроксибензойная (2,3-ДБК) и 2,6-дигидроксибензойная (2,6-ДБК) кислоты – структуры с 0, 1 и 2 внутримолекулярными Н-связями, соответственно. Параметры межмолекулярной Н-связи N...H-О этих гетеродимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры межмолекулярной Н-связи O...H...N

Коформер	Кол-во Н-связей ^{a)}	R (N...H), Å	E, кДж/моль	$\Delta\rho$, ^{b)} а.е.	L_1 , а.е.	L_2 , а.е.	L_3 , а.е.	L_1/L_3
3,4-ДБК	0	1.63	43	0.108	-0.12	-0.11	0.34	-0.35
2,3-ДБК	1	1.57	48	0.098	-0.15	-0.14	0.39	-0.38
2,6-ДБК	2	1.06	52	-1.54	-1.22	-1.19	0.87	-1.40

^{a)} Кол-во Н-связей – число внутримолекулярных Н-связей в коформере;

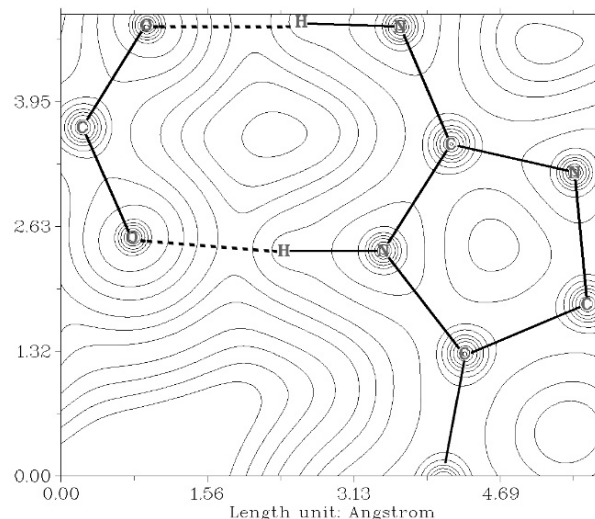
^{b)} $\Delta\rho$ – лапласиан электронной плотности в критической точке связи N...H, для него справедливо соотношение:

$$\Delta\rho = \text{Tr}(H(\rho)) = L_1 + L_2 + L_3$$

где $H(\rho)$ – гессиан электронной плотности в критической точке связи; L_1, L_2, L_3 – его собственные числа – главные компоненты кривизны электронной плотности.

Результаты моделирования показали, что стабильность систем «карбендазим - коформер» монотонно возрастает от структуры 3,4-ДБК к структуре 2,6-ДБК. В последнем случае имеет место полный перенос протона от карбоксильной группы коформера к атому азота карбендазима (рис.2).

Нами была предпринята попытка теоретического обоснования данного эффекта. В первую очередь был исследован профиль электронной плотности в окрестности «гидроксильного» атома кислорода коформера. Графические данные показали, что увеличение числа внутримолекулярных Н-связей приводит к существенной деформации электронной плотности, ее «растяжению» по оси внутримолекулярной Н-связи. Данный эффект продемонстрирован на примере коформеров 3,4-ДБК и 2,6-ДБК (рис. 3 и 4, соответственно).

**Рисунок 2. Перенос протона в гетеродимере «карбендазим – 2,6-дигидроксибензойная кислота»**

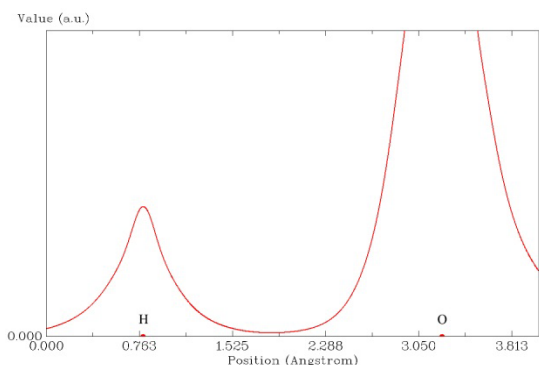


Рисунок 3. Электронная плотность вблизи атома кислорода

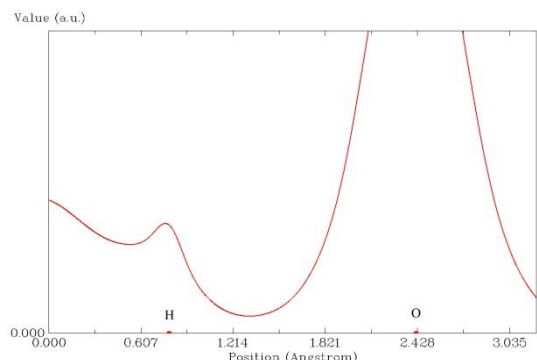


Рисунок 4. Деформация электронной плотности из-за внутримолекулярной Н-связи

Как утверждалось выше, наличие внутримолекулярной Н-связи заметно изменяет профиль электронной плотности вблизи «карбонильного» атома кислорода. Данный факт находит следующее очевидное отражение в геометрии связи $O-H...N/O...H-N+$. Изменение лапласиана связи $O-H/O...H$ связано с изменениями значений главных компонентов кривизны электронной плотности, L_1 , L_2 и L_3 (табл. 2). Из таблицы видно, что по мере увеличения числа внутримолекулярных водородных связей неуклонно растет отношение первого и третьего собственных значений гессиана. Как показано в работе [3], данный факт имеет следующий физический смысл: домен вытягивается в сторону ближайшего ядра, что приводит к общему нарастанию положительной кривизны электронной плотности, что особенно явно проявляется в изменении параметра L_2 . Так как электронная плотность быстрее уменьшается вдоль направления наибольшей кривизны, в критической точке связи $O-H$ происходит разрежение электронной плотности, что и обуславливает усиление межмолекулярной водородной связи либо полный перенос протона.

Создание эскизов всех представленных систем «лекарственное соединение – коформер» выполнялось с помощью графического редактора ChemCraft [4]. Расчёт структур выполнялся с помощью программы Gaussian09 [5]. Структуры гетеродимеров, в которых были обнаружены межмолекулярные водородные связи, вычислялись в приближении B3LYP 6-31G** в газовой фазе и в воде (приближение PCM). Результаты моделирования визуализировались с помощью программного пакета GaussView 6.0 [5]. Непосредственным итогом стало получение значений относительных энергий систем, а также значения их дипольных моментов.

Таким образом, усиление межмолекулярной Н-связи – закономерный итог деформации распределения

электронной плотности вдоль связи $O-H/O...H$, вызванной изменением профиля электронной плотности на атоме кислорода, образующем внутримолекулярную Н-связь.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Выполненные расчеты являются ценным дополнением к экспериментальным исследованиям, которые проводятся в рамках гранта РФФ № 19-73-10005 «Совместное применение экспериментальных подходов и методов молекулярного моделирования», руководитель – Суров А.О. (ИХР РАН).

Список литературы

1. Barua H., Gunnam A., Yadav B., An ab initio molecular dynamics method for cocrystal prediction: validation of the approach // CrystEngComm. – 2019. – №21. – С. 7233.
2. Medvedev A. G., Shishkina A. V., Prikhodchenko P. V., Lev O., Vener M. V., The applicability of the dimeric heterosynthon concept to molecules with equivalent binding sites. A DFT study of crystalline urea–H₂O₂ // RSC advances. – 2015. – Т.5, С. 29601- 29608
3. Маджидов, Т.И. Топология распределения лапласиана электронной плотности в молекулах селеноорганических молекул и их комплексах с метанолом / Т.И. Маджидов, Г.А. Чмута // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки - 2010. - Т. 152, кн. 3. - С. 78-90.
4. <https://www.chemcraftprog.com/> (дата обращения 11.04.2017)
5. <https://gaussian.com/> (дата обращения 06.07.2017)

УДК 546.41.654.32

Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Егорова А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$, $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ И $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ **Бушуев Николай Николаевич**, д.т.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, e-mail: nbushuev@muctr.ru;**Тюльбенджян Гарик Саркисович**, магистр кафедры общей и неорганической химии;**Егорова Анна Николаевна**, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия. 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Показано, что взаимодействия в безводных системах $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ и $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ не приводят к образованию новых соединений и твердых растворов, в то время как в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ установлено существование областей твердых растворов на основе гексагональной и впервые обнаруженной ромбической модификации $SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$.

Ключевые слова: кристаллогидраты; сульфат стронция; сульфат кальция; двойной сульфат калия и лантана; термогравиметрический, рентгенофазовый и микроскопический анализы.

INVESTIGATION of INTERACTIONS IN $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$, $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ and $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ SYSTEMS

Bushuev Nikolay Nikolaevich, Tulibengan Garik Sarkisovich, Egorova Anna Nikolaevna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

It is shown that interactions in anhydrous systems $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ and $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ do not lead to the formation of new compounds and solid solutions, while in the system $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ the existence of solid solution regions based on the hexagonal and first discovered rhombic modifier $SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ is established.

Keywords: crystalline; strontium sulfate; calcium sulfate; a double sulphate of potassium and lanthanum; thermogravimetric, x-ray diffraction and microscopic analyses.

Известно, что взаимодействия в системах $NaLn(SO_4)_2 - CaSO_4$, $Ln = La, Ce, Nd$ приводит к образованию достаточно широких областей гомогенности на основе структуры $CaSO_4$ [1-5]. Образование твердых растворов на основе структуры сульфата кальция в этих системах объясняется гетеровалентным замещением двух ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ и Ln^{3+} , имеющих близкие ионные радиусы – 1,02 Å. Что касается систем с участием $KLn(SO_4)_2$, то в литературе отсутствуют сведения о наличии гетеровалентного замещения по схеме $K^+ + Ln^{3+} = 2Ca^{2+}$ и $K^+ + Ln^{3+} = 2Sr^{2+}$ в кристаллических структурах безводных $CaSO_4$ и $SrSO_4$.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействий в системах $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$, $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ и $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в широком концентрационном и температурном интервалах для определения возможности гетеровалентного замещения по схеме $K^+ + Ln^{3+} = 2Ca^{2+}$ и $K^+ + Ln^{3+} = 2Sr^{2+}$ в кристаллических структурах безводных $CaSO_4$ и $SrSO_4$, а так же полугидрата $SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$.

Двойной сульфат калия и лантана был синтезирован из сульфатов K_2SO_4 (чда) и $La_2(SO_4)_3$ (чда) методом твердофазных реакций. В результате был синтезирован двойной сульфат калия и лантана состава 1:1 $KLa(SO_4)_2$ с параметрами триклинной элементарной ячейки: $a = 7,027 \text{ Å}$, $b = 8,498 \text{ Å}$, $c = 5,434 \text{ Å}$, $\alpha = 91,76^\circ$, $\beta = 91,34^\circ$, $\gamma = 86,57^\circ$, $V = 322,8 \text{ Å}^3$. Однофазность синтезированного соединения

подтверждена рентгенографическим методом индирования линий рентгенограммы.

С целью исследования возможного образования кристаллогидратных форм в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0,5H_2O$ образцы готовили исходя из 1 - молярных растворов нитратов калия и лантана, с одной стороны, и 1 - молярного раствора нитрата стронция – с другой стороны. Осаждение сульфатных осадков осуществлялось внесением эквивалентного количества 1 - молярной серной кислоты в нитратные смеси растворов. Все образцы в исследованных системах готовили с шагом 10 мол. %.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием высокочувствительной прецизионной фокусирующей камеры-монокроматора G-670 (Cu- $K\alpha_1$ - излучение). Термогравиметрический анализ выполнен с использованием аппарата Netzsch STA 409 PC (скорость нагревания 10 град/мин.).

Методом рентгенографического анализа в безводных системах $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ и $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ не установлено какого-либо взаимодействия реагентов. Все образцы с различными стехиометрическими составами, отожженные ниже температуры 970°C, содержали фазы исходных компонентов, без видимого смещения линий на соответствующих рентгенограммах. Во всем концентрационном интервале при температуре 970°C в безводных системах наблюдается разложение $KLa(SO_4)_2$. Ниже температуры разложения промежуточные соединения и области твердых растворов не образуются, что исключает возможность включения ионов лантана и

калия в структуру CaSO_4 или в структуру SrSO_4 по схеме гетеровалентного замещения. Важно отметить, что нами как в *безводных* системах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) [5-7], так и в кристаллогидратных системах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [8] установлено наличие широких областей твердых растворов как на основе структуры безводного CaSO_4 , так и на основе структуры кристаллогидратной формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, нами показано, что гетеровалентное замещение ионов по схеме $2\text{Ca}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ (в отличие от систем с участием ионов Na^+) в *безводных* системах $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ и $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ не происходит. Это может быть вызвано достаточно большим отличием в радиусах иона K^+ (1,30 Å) и ионов Na^+ , La^{3+} и Ca^{2+} (1,00 - 1,02 Å). Присутствие ионов Na^+ (в отличие от ионов K^+) способствует сорбции Ln^{3+} в кристаллическую решетку CaSO_4 .

В системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в концентрационной области 10-70 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ установлено существование твердого раствора на основе гексагональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а в концентрационной области 85-100 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - твердого раствора на основе ромбической структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Параметры и объем гексагональной и ромбической элементарных ячеек в соответствующих концентрационных интервалах закономерно возрастают, что согласуется

с увеличением доли гетеровалентного замещения двух ионов Sr^{2+} (1,2 Å) на более крупный ион K^+ (1,35 Å) и La^{3+} (1,02 Å) по схеме $2\text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$.

Микроскопическое исследование, проведенное в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, оснащенного камерой X-max 20 mm, показало, что кристаллы твердого раствора состава 33,3 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 66,6$ мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеют игольчатый вид, характерный для гексагональной формы. По результатам индиферирования линий рентгенограммы этих кристаллов (табл. 1) определены параметры гексагональной элементарной ячейки, которые составляют: $a = 7,208$ Å, $c = 6,637$ Å, $V = 298,5$ Å³ (гексагональный тип структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Существование гексагональной модификации с близкими параметрами отмечалось нами в работах [9-12].

Микроскопическое исследование кристаллов твердого раствора состава 11 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 89$ мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ показало, что они имеют ромбическую форму. По результатам индиферирования линий рентгенограммы этих кристаллов (табл. 1) определены параметры ромбической элементарной ячейки указанного состава: $a = 8,389$ Å, $b = 5,364$ Å, $c = 6,879$ Å, $V = 310$ Å³.

Таблица 1. Результаты индиферирования линий рентгенограммы образцов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Состав образцов, мол. %											
33,3 $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 66,6$ $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$						11 $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 89$ $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$					
D	2Theta	I(rel)	H	K	L	D	2Theta	I(rel)	H	K	L
6.2147	14.24	52.71	1	0	0	5.3160	16.66	0.95	1	0	1
4.5325	19.57	16.47	1	0	1	4.2248	21.01	7.22	0	1	1
3.5951	24.74	63.92	1	1	0	4.1876	21.20	4.12	2	0	0
3.1572	28.24	2.54	1	1	1	3.7725	23.56	29.91	1	1	1
3.1145	28.64	99.42	2	0	0	3.5761	24.88	1.94	2	0	1
2.9245	30.54	100.00	1	0	2	3.4354	25.91	25.45	0	0	2
2.4374	36.85	14.87	1	1	2	3.3007	26.99	90.15	2	1	0
2.3552	38.18	10.51	2	1	0	3.1794	28.04	52.03	1	0	2
2.2698	39.68	5.98	2	0	2	2.9759	30.00	100.00	2	1	1
2.2190	40.62	41.76	2	1	1	2.7347	32.72	62.68	1	1	2
2.2072	40.85	10.76	0	0	3	2.6802	33.40	45.51	0	2	0
2.0825	43.42	2.32	1	0	3	2.6592	33.68	1.20	2	0	2
1.9826	45.73	13.03	3	0	1	2.5878	34.63	6.24	3	0	1
1.9204	47.30	55.59	2	1	2	2.4743	36.28	0.47	3	1	0
1.8830	48.29	3.51	1	1	3	2.3934	37.55	4.58	1	2	1
1.8057	50.50	3.54	2	0	3	2.3809	37.75	15.97	2	1	2
1.8004	50.66	11.62	2	2	0	2.2583	39.89	14.17	2	2	0
1.7615	51.86	19.76	3	0	2	2.2102	40.79	4.83	1	0	3
1.7380	52.62	1.74	2	2	1	2.1683	41.62	7.83	3	0	2
1.7295	52.90	17.93	3	1	0	2.1455	42.08	25.67	2	2	1
1.6733	54.82	2.71	3	1	1	2.1129	42.76	0.69	0	2	2
1.6132	57.04	1.16	2	1	3	2.0958	43.13	1.53	4	0	0
1.6012	57.51	4.14	1	0	4	2.0499	44.14	49.77	1	2	2
1.5820	58.27	4.47	2	2	2	2.0435	44.29	40.53	1	1	3
1.5595	59.20	1.15	4	0	0	2.0103	45.06	38.31	3	1	2
1.5335	60.30	5.24	3	1	2	2.0047	45.19	43.63	4	0	1
1.5174	61.01	1.69	4	0	1	1.9523	46.48	15.50	4	1	0
						1.8877	48.16	0.94	2	2	2
						1.8625	48.86	6.09	3	2	1

Следует отметить, что гексагональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ очень неустойчива и существует в чистом виде при обычных условиях в течение 2-4 часов [11]. Предлагаемая стабилизация гексагональной и впервые обнаруженной нами ромбической модификаций $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивается за счет гетеровалентного замещения части атомов стронция на атомы лантана и калия. Дегидратация и разложение этих твердых растворов происходит при температуре 230-250°C с разделением на индивидуальные безводные фазы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 . Растворимость $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ в 50-100 раз выше растворимости SrSO_4 , что предполагает использование кристаллогидратных форм сульфата стронция в качестве перспективного абсорбента лантаноидов за счет установленного нами гетеровалентного замещения с последующим их разделением в результате термической обработки. Таким образом, нами показано, что при взаимодействиях в безводных системах $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ и $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ образования твердых растворов, обусловленного гетеровалентным замещением ионов по схеме $2\text{Ca}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$, вследствие большого отличия в радиусах иона K^+ , Na^+ , La^{3+} и Ca^{2+} не происходит. В системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ установлено образование твердых растворов на основе гексагональной и ромбической модификаций $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Образование этих твердых растворов происходит вследствие гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы лантана и калия по схеме $2\text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$, что предполагает использование кристаллогидратных форм сульфата стронция в качестве перспективного абсорбента лантаноидов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии извлечения лантаноидов и стронция из промышленных отходов многих предприятий.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.

Список литературы

1. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. – Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 36 С.
2. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. – Сер.

Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 31 С.

3. Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Babaev S.N., Egorova A.N. // Russ. J. of Inorg. Chemistry. -1989. V. 34, № 1, p. 100-103. (Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н. Исследование системы $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34. № 3. – С. 179-183).
4. Bushuev N.N., Efremov O.I., Tavrovskaya A.Ya. // Russ. J. of Inorg. Chemistry. -1988. V. 33, № 3, p. 418-420. (Бушуев Н.Н., Ефремов О.И., Тавровская А.Я. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 3. – С. 743-746).
5. Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Zaitsev P.M. // Russ. J. of Inorg. Chemistry. -1988. V. 33, № 9, p. 1384- 1385. (Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. Система $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 9. – С. 2420-2422).
6. Дегтярев П.А. Исследование двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия: дис. кан. хим. наук. – М. 1977.
7. Bushuev N.N., Zinin D.S. // Russ. J. of Inorg. Chemistry. - 2016. V. 61, № 2, p.161-167. (Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61. №2. – С. 173-179).
8. Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovskiy I.A., Smirnova I.S. // Russ. J. of Appl. Chemistry. – 1988, v.61, № 10, p.1973-1977. (Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуре кристаллогидратов сульфата кальция. //ЖПХ. – 1988. – Т.61. №10. – С. 2153-2158).
9. Бушуев Н.Н., Набиев А. Пределы изоморфного замещения Ca и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 11. – С. 2962-2964.
10. Бушуев Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В. Система $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 531-534.
11. Takahashi S., Seki M., Setoyama K. Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in an $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System and Its Solid Solution in a $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1993. – V. 66. – № 8. – P. 2219-2224.
12. Pina C.M., Tamayo A. Crystallisation of strontium sulphates from Si-bearing aqueous solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 92. – P. 220-232.

УДК 544.773.32+546.22

Занин А. А., Соболев П. С., Дубина А. П.

ПОВЕДЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Занин Алексей Андреевич, к. х. н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», e-mail: alexey.zanin@gmail.com;

Соболев Павел Сергеевич, ассистент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»;

Дубина Александра Петровна, студентка 2-го курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия. 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В связи со значительным негативным влиянием соединений серы на окружающую среду особую актуальность имеет научное направление, связанное с разработкой методов трансформации серы в серосодержащие соединения с полезными потребительскими свойствами. Для синтеза полимеров зачастую используется такой метод, как эмульсионная полимеризация, а в целях повышения эффективности активации химических процессов применяют микроволновую активацию. В работе представлены результаты исследования процессов, протекающих при сочетании данных методов.

Ключевые слова: сера; поверхностно-активные вещества; эмульсия; микроволновая химия; зелёная химия.

MICROWAVE ACTIVATION AS A METHOD OF TRANSFORMATION OF SULFUR-CONTAINING EMULSIONS

Zanin Alexey Andreevich, Sobolev Pavel Sergeevich, Dubina Alexandra Petrovna
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Due to the significant negative impact of sulfur compounds on the environment, the scientific area of the development of methods for the transformation of sulfur into sulfur-containing compounds with useful consumer properties is of particular relevance. For the synthesis of polymers, a method such as emulsion polymerization is often used, and in order to increase the efficiency of activation of chemical processes, microwave activation is used. The paper presents the results of a study of the processes occurring when these methods are combined.

Keywords: sulfur; surfactants; emulsion; microwave chemistry; green chemistry

Для создания ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий применение микроволнового излучения представляется одним из перспективных технологических направлений. Нагрев микроволновым излучением отличается высокой скоростью и большой эффективностью. Применение энергии микроволн вместо используемых в настоящее время в большинстве промышленных установок теплоносителей позволяет значительно упростить технологическую схему, исключив все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также значительно сократить количество вредных выбросов в атмосферу. Микроволновое излучение как источник энергии позволяет значительно ускорить протекание большинства процессов, повысить производительность, селективность процессов, сократить затраты энергии на производство продукции. До недавнего времени широкое использование микроволн в промышленном производстве сдерживалось высокой стоимостью генераторов микроволнового поля. Значительные успехи в технике и технологии последних лет позволили преодолеть это препятствие[1,2].

В результате воздействия микроволнового излучения в некоторых случаях может происходить разрушение молекул и образование в веществе свободных радикалов. Это позволяет интенсифицировать химические процессы, протекающие с участием этих радикалов. Если подобные реакции невозможно осуществить без микроволнового излучения, то их протекание под действием микроволнового поля называют микроволновым катализом [3]. Тепло, образуемое микроволновым облучением, производит эффективный внутренний нагрев прямым воздействием микроволнового излучения на полярные или ионные молекулы, которые присутствуют в реакционной смеси. Поэтому микроволновое облучение является хорошей альтернативой традиционным методам нагревания. Применение технологий контролируемого микроволнового нагрева дает следующие преимущества:

- существенное сокращение времени реакции, зачастую увеличение выхода и чистоты продукта;
- можно выбирать растворители, не ориентируясь на их температуру кипения, это не только значительно расширяет круг возможных растворителей, но и позволяет проводить реакции в

растворителях с разными свойствами, но при одной температуре;

- полярность растворителя можно регулировать добавлением небольших количеств ионных жидкостей;
- контроль за реакционными параметрами повышает воспроизводимость процессов (сохраняются выход и чистота продукта);
- возможность четко задавать температуру и время реакции, быстрота экспериментов облегчает процесс оптимизации условий реакции.

Для иницирования процессов полимеризации можно использовать ионизирующее излучение, которое обладает несколькими важными преимуществами. Так, из-за отсутствия

вещественных инициаторов можно получить полимер, не содержащих фрагментов инициатора, присутствие которых в готовом продукте может снизить свето- и термостойкость, ухудшение эксплуатационных характеристик, химическую стойкость.

В работе были исследованы водные эмульсии растворов серы в бензоле на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы (анионогенные и неионогенные). В качестве анионогенного ПАВ использован додецилсульфат натрия (ДДСН), в качестве неионогенных – Тритон X-100 и Тритон X-305. Способы приготовления эмульсий указаны в таблице 1.

Таблица 1. Исследованные эмульсии

№	ПАВ	Способ приготовления
1	Тритон X-305	Ультразвуковое диспергирование + механическое диспергирование
2	ДДСН	Ультразвуковое диспергирование + механическое диспергирование
3	Тритон X-100	Ультразвуковое диспергирование

Проводили облучение эмульсии в аппарате для микроволнового синтеза Biotage Initiator+ в виале объемом 4 мл при температуре 433 К и давлении $8 \cdot 10^5$ Па в течение 30 мин, также эксперимент с данными условиями был проведен в течение 60 и 120 мин. После облучения пробирки вскрывали, раствор фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре.

Одним из условий проведения процесса в микроволновом реакторе является герметичность реакционного сосуда. В случае ее нарушения процесс автоматически завершается. Нарушение герметичности сосуда связано с резким скачком давления в реакционной смеси. Последний может быть обусловлен переходом смеси в газообразное состояние, а также образованием локальных очагов перегрева смеси вследствие низкой теплопроводности бензола, уменьшающейся с ростом температуры. Неизвестная температура кипения смеси и неоднозначность влияния теплопроводности обуславливают необходимость экспериментального установления температурной зависимости процесса.

Была предпринята попытка определить пределы возможного использования микроволнового излучения для нагрева серосодержащих эмульсий. Для этого при заданной температуре определялось максимальное давление, при котором не происходило нарушение герметичности реакционного сосуда. Исследования проводились для начальной температуры 433 К (температура полимеризации серы) с дальнейшим увеличением температуры процесса с шагом 5 К. Полученная температурная зависимость для исследованных серосодержащих эмульсий представлена на рис. 1. Следует отметить, что полученная температурная зависимость имеет невысокую степень

аппроксимации при температурах выше 450 К и давлениях выше $13 \cdot 10^5$ Па, что связано со значительным разбросом экспериментальных данных. Это может быть связано с тем, что при указанных условиях исследуемые дисперсные системы находятся в метастабильном состоянии, в связи с чем возможно возникновение локальных точек перегрева и вскипание реакционной смеси из-за любых случайных флуктуаций с последующим нарушением герметичности реакционного сосуда. Детальное исследование температурной зависимости в пределах указанных условий ограничено техническими возможностями используемой аппаратуры, т. к. микроволновый реактор задавать давление с шагом $1 \cdot 10^5$ Па (1 бар).

Микроволновый нагрев эмульсий с неионогенным ПАВ Тритон X-305 при температуре 433 К и давлении $8 \cdot 10^5$ Па стабильно приводит к образованию лимонно-жёлтых капель циклооктасеры на дне виала, стабильных при температурах 363,15–323,15 К. При дальнейшем остывании виала возможно укрупнение капель циклооктасеры, которые затем превращаются в непрозрачные жёлтые гранулы диаметром 0,5–2,0 мм. Предположительно, размер получающихся капель коррелирует с размером мицелл в эмульсии. Масса крупных гранул составляет порядка 6 мг.

При варьировании времени проведения реакции (15 мин, 30 мин, 60 мин, 120 мин) значимых изменений в объёме выпадающего осадка не наблюдается, что свидетельствует о том, что реакция происходит быстро. Повторный микроволновый нагрев смеси также не приводит к увеличению объёма осадка и каким-либо иным изменениям реакционной смеси. Изменение температуры и давления при проведении реакции не оказывает видимых изменений на количество осадка, его внешний вид. Предположительно, для получения

полимерной серы необходимо резкое охлаждение, как и в методе получения с помощью конвекционного теплопереноса. Достижение данного этапа не представляется возможным, так как реактор для микроволнового синтеза предполагает равномерное нагревание и охлаждение, а при изъятии пробирки с максимально возможной температурой (373,15 К) и последующем ее охлаждении процесс не является эффективным.

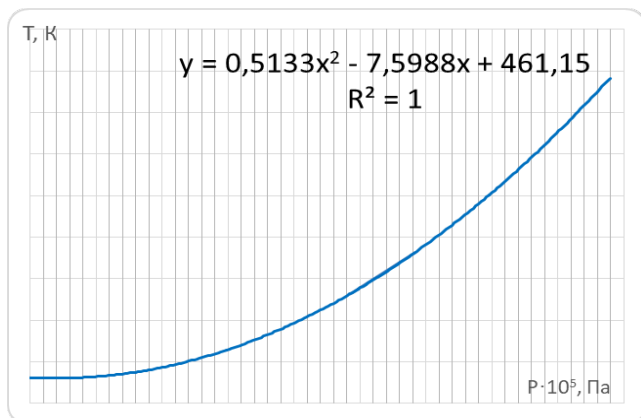


Рисунок 1. Температурная зависимость процесса микроволнового нагрева серосодержащих эмульсий

Помимо выпадения осадка после окончания процесса наблюдается расслоение эмульсии на органическую и водную фазы, причём на поверхности органической фазы образуется неустойчивая тонкая чёрная пленка, точный химический состав которой не удалось установить из-за малого объёма реакционной смеси, однако, предположительно, в её составе могут находиться различные сераорганические соединения.

После серии экспериментов микроволнового нагрева эмульсий с ДДСН были получены сходные результаты, установлено, что на дне виала наблюдается осадок в виде гранул жёлтого цвета, сохраняющих свою форму после просушки.

Микроволновый нагрев эмульсий с Тритон Х-100 приводит к расслоению эмульсии по окончании реакции. При проведении ряда экспериментов с варьированием продолжительности процесса было установлено, что образование осадка при 433 К, $8 \cdot 10^5$ Па не происходит. Также образование осадка отсутствует и при повторном микроволновом облучении одной и той же эмульсии.

Таким образом, температурная зависимость описывается сочетанием температуры кипения всех элементов смеси и показателя теплопроводности бензола. Для исследуемых систем экспериментально возможно установление зависимости в пределах 433–448 К, при установлении как недостаточного, так и избыточного давления наблюдается разгерметизация реакционного сосуда и остановка процесса. Образования продуктов с высокой степенью полимеризации не наблюдается, по-видимому, ввиду градиентного охлаждения. Эмульсии на основе Тритон Х-305 после облучения расслаиваются, в них наблюдается наличие лимонно-жёлтых капель циклооктасеры, застывающих в виде гранул различного диаметра, а также образование тонкой чёрной пленки на поверхности жидкости. В эмульсии на основе ДДСН наблюдается расслоение и осадок, а в эмульсии Тритон Х-100 наблюдается только расслоение без образования осадка.

Данная работа связана с достижением одной из Целей устойчивого развития – Цель 12: Обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований коллективу Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева и сотрудникам кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева к. х. н., доценту Н. Н. Гавриловой и к. х. н., доценту И. А. Беловой.

Список использованной литературы

1. Т. С. Полищук, Г. В. Череватюк, О. В. Патрушева. Использование микроволнового излучения в нефтехимии // Молодой учёный. – 2017. – № 2-1 (136). – С. 23–27.
2. Е. М. Петрова, Л. М. Юнусова, Т. М. Богачева, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Лиакумович. Эффект микроволнового излучения в химических реакциях // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 3. – С. 28–32.
3. М. А. Молодцова, Ю. В. Севастьянова. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности // Лесной журнал. – 2017. – № 2. – С. 173–187.

УДК 544.773.32+546.22

Занин А.А., Соболев П.С., Морозов А.Д., Таратутин Н.С.

УСТОЙЧИВОСТЬ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Занин Алексей Андреевич, к. х. н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», e-mail: alexey.zanin@gmail.com;

Соболев Павел Сергеевич, ассистент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»;

Морозов Александр Дмитриевич, студент 2-го курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»;

Таратутин Никита Сергеевич, студент 2-го курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зеленная химия для устойчивого развития»; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия.
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Одно из первых мест по отрицательному воздействию на окружающую среду занимают выбросы соединений серы, в связи с чем актуальным является расширение областей применения серы и разработка новых методов трансформации её отходов в различные серосодержащие соединения, обладающие рядом ценных свойств. В работе представлены результаты исследования стабильности серосодержащих эмульсий, которые в перспективе можно использовать для эмульсионной трансформации элементной серы.

Ключевые слова: сера; поверхностно-активные вещества; эмульсия; зелёная химия

STABILITY OF SULFUR-CONTAINING EMULSIONS OBTAINED USING SURFACTANTS OF VARIOUS NATURE

Zanin Alexey Andreevich, Sobolev Pavel Sergeevich, Morozov Alexander Dmitrievich, Taratutin Nikita Sergeevich
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Emission of sulfur compounds is on the one of the first places by a negative impact on the environment, therefore, it is important to expand the areas of sulfur application and to develop new methods of sulfur waste transformation into various sulfur-containing compounds with a number of valuable properties. The paper presents the results of a study of the stability of sulfur-containing emulsions, which in future can be used for emulsion transformation of elemental sulfur.

Keywords: sulfur; surfactants; emulsion; green chemistry

Ситуация по отношению к сере сильно изменилась в результате жёстких экологических требований минимизации выбросов серы и её производных в окружающую среду. Многие химические элементы имеют глобальный цикл, но для серы он является самым активным из-за вкладов как естественных, так и антропогенных источников. Антропогенная эмиссия серы связана со сжиганием угля и нефтепродуктов, с металлургической промышленностью и нефтеочисткой, а также за счёт автотранспорта [1,2]. Технология хранения, используемая ведущими нефтедобывающими компаниями такова, что очищенная сера, охлаждаясь, превращается в твердую и в виде блоков хранится на открытых оборудованных площадках – серных картах. Поэтому, в целях защиты окружающей среды, следует найти оптимальное решение для переработки отходов серы и ее производных. Особое внимание стоит обратить на производство полимерных форм серы, обладающих ценными практическими свойствами [1,2].

Одним из распространенных промышленных способов получения полимеров является эмульсионная полимеризация, осуществляемая в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами [4]. Целью

данной работы является получение множественных эмульсий серы в воде и исследование их устойчивости для определения параметров проведения эмульсионной трансформации элементной серы. В качестве эмульгатора были выбраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы: анионоактивное (лаурилсульфат натрия), неионогенное (лаурет-2, октилфенолэтоксилаты Triton X-100 и Triton X-305), амфотерное (кокамидопропилбетаин), по соображениям выбора наиболее инертной среды в качестве растворителя серы был использован бензол. Водный раствор ПАВ с органической составляющей, в которой находилась растворенная сера, подвергали диспергированию в течение 10 мин при помощи ультразвуковой установки УЗДН-1 и мешалки. Таким образом, были получены устойчивые серосодержащие эмульсии различного состава, которые в дальнейшем подвергались дисперсионному анализу методом оптической микроскопии.

На основании полученных микрофотографий были определены количества и размеры частиц для каждой исследуемой системы. Была выявлена зависимость изменения размеров частиц во времени для каждой исследуемой системы (рис. 1).

При помощи ультразвукового диспергирования получены частицы размером 0,5–2 мкм. Результаты дисперсионного анализа показали, что в изучаемой системе природа ПАВ практически не влияет на размер полученных частиц, вероятнее всего, его определяющим фактором является способ диспергирования.

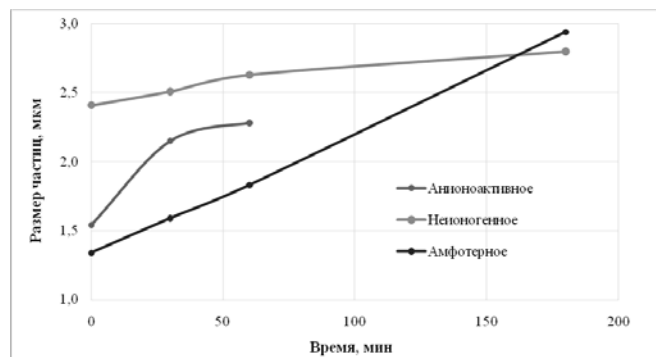


Рисунок 1. График изменения размера частиц эмульсий во времени.

Наиболее стабильные эмульсии получены на основе неионогенных ПАВ: при наличии в исследуемой системе эмульгаторов данной природы увеличение размеров частиц во времени происходит с наименьшей скоростью, а значит, практически не происходит слипания частиц.

Исходя из полученных результатов первичного дисперсионного анализа в качестве основного эмульгатора в дальнейшем использовались неионогенные ПАВ из группы октилфенолэтоксилатов Triton X-100 и Triton X-305. Впоследствии эмульсии подвергались дисперсионному анализу методом оптической микроскопии (рис. 2,3).

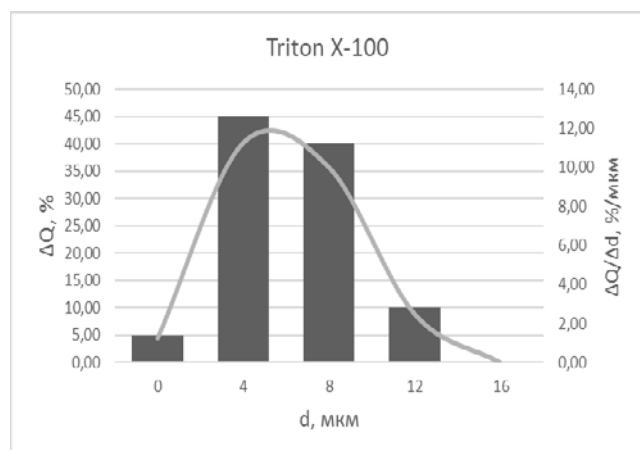


Рисунок 2. Результаты дисперсионного анализа эмульсий с Triton X-100.

Анализ графиков распределения частиц по размерам, определенных методом оптической микроскопии, показал, что структура исследованных ПАВ оказывает незначительное влияние на размер частиц: 2–10 мкм и 2–13 мкм для Triton X-100 и Triton X-305, соответственно.

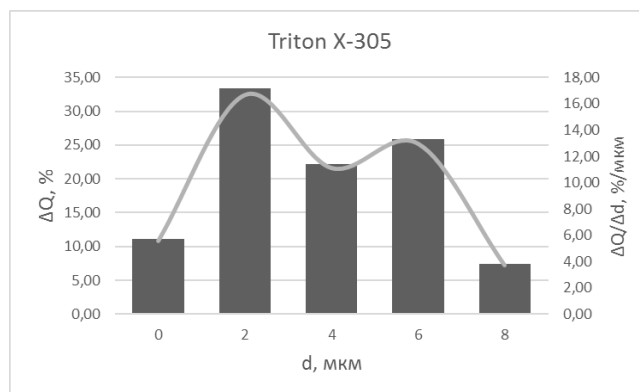


Рисунок 3. Результаты дисперсионного анализа эмульсий с Triton X-305.

Эмульсии, полученные с использованием Triton X-100 и Triton X-305, показали примерно одинаковый уровень стабильности. В течение 2 ч не наблюдалось расслоение эмульсии как по внешним признакам, так и по размерам частиц.

Предложенный метод соответствует принципам зеленой химии: отсутствие отходов (использованные ПАВ являются биоразлагаемыми); малая энергозатратность; приготовление эмульсий проводится при комнатной температуре.

Данная работа связана с достижением одной из Целей устойчивого развития – Цель 12: Обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований коллективу Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева и сотрудникам кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева к. х. н., доценту Н. Н. Гавриловой и к. х. н., доценту И. А. Беловой.

Список использованной литературы

1. Б. Н. Середин, Н. А. Страхова, А. А. Эльмурзаев, Л. П. Кортовенко. Производство и использование модифицированной серы в композиционных материалах // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – Т. 45. – № 64. – С. 67–75.
2. J. E. Mark, B. Erman, M. Roland. Recycling of rubber vulcanizates / The Science and Technology of Rubber. Fourth Edition. – Oxford: Academic Press. – 2013. – P. 700.
3. M. J. H. Worthington, R. L. Kucera, J. M. Chalker. Green chemistry and polymers made from sulfur // Green Chem. – 2017. – V. 19. – №. 12. – P. 2748–2761.
4. S. Gwon, S. Y. Oh, M. Shin. Strength and microstructural characteristics of sulfur polymer composites containing binary cement and waste rubber // Constr. Build. Mater. – 2018. – V. 181. – P. 276–286.

УДК 339.138:628.477.6

Ивановская Е.В., Серегина Т.С., Мендруль В.В., Деревнин И. А., Лусс А.Л.

МЕТОД СВЕТОРАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НАНОКОРПУСКУЛЯРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЦИАНАКРИЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ

Ивановская Екатерина Владиславовна бакалавр 2 курса кафедры химической технологии пластических масс; email: kivanovskaia27@gmail.com;

Серегина Татьяна Сергеевна бакалавр 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Деревнин Игорь Алексеевич бакалавр 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Мендруль Виктория Васильевна магистр 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Лусс Анна Леонидовна к.х.н., ассистент кафедры биоматериалов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Методами динамического светорассеяния (DLS) и статического светорассеяния (SLS) изучено спонтанное образование ниосом из амфифильного эндкепированного поливинилпирролидона и временных поверхностно-активных цианакрилатных мономеров, образующих поли-2-цианакрилатные ниосомы после мицеллообразования и полимеризации внешней стенки в результате элиминирования жирного спирта. Обнаружено, что метод статического светорассеяния в водных средах мало пригоден для изучения мдр амфифильных полимеров. Синтезированные полимеросомы, содержащие внутри протионамид, используются в качестве модельного лекарства.

Ключевые слова: амфифильный эндкепированный поливинилпирролидон; нанокорпускулярные носители; поли-2-цианакрилатные полимеросомы; инкапсулированный протионамид; статическое светорассеяние; динамическое светорассеяние.

THE METHOD OF LIGHT SCATTERING IN THE STUDY OF NANOCARRIERS OF DRUGS SYNTHESIZED ON THE BASIS OF NEW CYANOACRYLATE MONOMERS

Ivanovskaya Ekaterina Vladislavovna, Seregina Tatiana Sergeevna, Mendrul Victoria Vasil'evna, Derevnin Igor Alekseevich, Luss Anna Leonidovna

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

By methods of dynamic light scattering and static light scattering studied spontaneous formation of niosomes obtained from amphiphilic end-capped polyvinylpyrrolidone and temporal surface-active cyanoacrylate monomers, forming poly-2-cyanoacrylate niosomes after micellization and polymerization of outer layer as a result of the elimination of alcohol. It was found that the method of static light scattering in aqueous medium is not very suitable for studying mmd of amphiphilic polymers. Synthesized polymerosomes with prothionamide inside are used as a model drug.

Keywords: amphiphilic end-capped polyvinylpyrrolidone; nanocarriers; poly-2-cyanoacrylate polymerosomes; encapsulated prothionamide; static light scattering; dynamic light scattering.

Ниосомы (полимеросомы), синтезируемые из поверхностно-активных мономеров и амфифильных полимеров, получили широкое распространение в качестве носителей лекарственных средств при терапии тяжелых форм онкологических и генетически обусловленных заболеваний. Цианоакрилатные мономеры обладают рядом уникальных свойств, которые вызвали повышенный интерес к этим мономерам в качестве основы полимеров медицинского назначения. Главным является, их способность к полимеризации, в отсутствие радикальных инициаторов, с образованием полимеров, способных к биодegradации внутри организма. Это позволяет применять их в качестве основы эндопротезов и носителей лекарств без риска вызвать осложнения, связанные с блокадой клубочковой фильтрации почек высокомолекулярными фракциями полимеров. Полицианоакрилаты являются наиболее безопасным типом акриловых полимеров медицинского назначения. Их используют в качестве основы

клеевых композиций для склеивания костей, кожи, мягких тканей, а также паринхемы печени в тех случаях, когда использование шовного материала нежелательно или невозможно. Амфифильные полимеры на основе поливинилпирролидона также являются перспективными соединениями для получения нанокорпускулярных носителей. Однако их использование требует тщательного контроля молекулярной массы, поскольку пвп не является деградирующим элементом. В настоящей работе изучена применимость методов динамического и статического многоугольного светорассеяния для исследования молекулярно-массовых характеристик и размеров нанокорпускулярных носителей, полученных на основе поверхностно-активных мономеров и полимеров.

В настоящей работе использовались полимеросомы, полученные из амфифильных сополимеров поливинилпирролидона (схема 1),

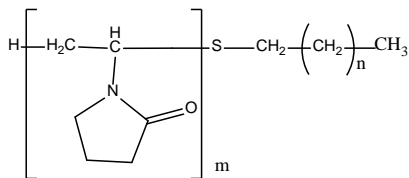


Схема 1. Структура поливинилпирролидона

а также из поверхностно-активных 2-цианакрилатных мономеров с «временной» амфифильностью (схема 2).

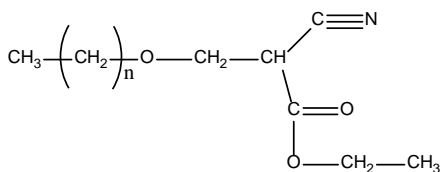


Схема 2. Структура 2-цианакрилатных мономеров

Из указанных амфифильных веществ сформировали полимеросомы по схемам 3 и 4.

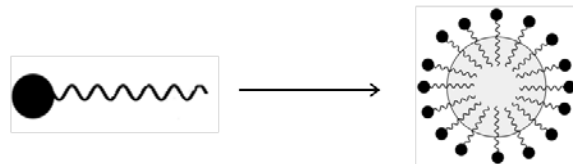


Схема 3. Образование мицеллы из поливинилпирролидона

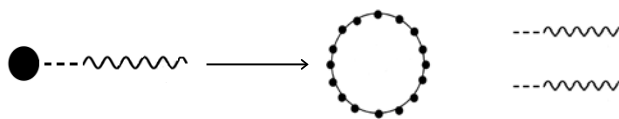
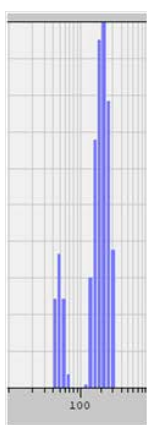
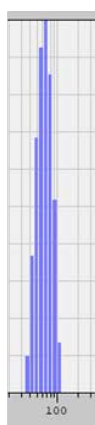


Схема 4. Образование полимеросомы из 2-цианакрилатных мономеров

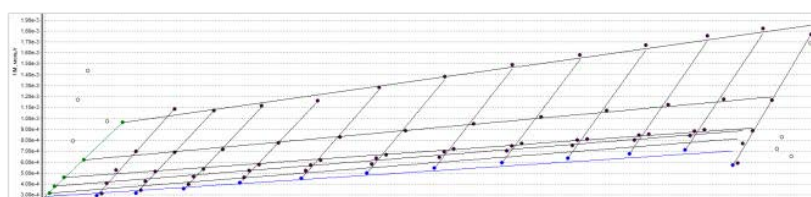
Методами статического и динамического светорассеяния изучили влияние молекулярно-массовых характеристик на формирование мицелл. Исследовали 4 вида полимеросом, сформированных из поверхностно-активных полимеров и мономеров: 1) пустые полимеросомы на основе амфифильного эндкепированного поливинилпирролидон (PVP), 2) полимеросомы на основе PVP с протионамидом внутри (PVP*) (рис. 1), 3) пустые полицианакрилатные ниосомы (PCA), 4) полицианакрилатные ниосомы с протионамидом (PCA*) (рис.2). Полученные результаты измерений представлены в таблице 1.



а)



б)



в)

Рисунок 1: а) DLS спектр пустых полимеросом из поливинилпирролидона 6 кДа; б) DLS спектр полимеросом из поливинилпирролидона с протионамидом; в) SLS спектр амфифильного поливинилпирролидона по Вергу

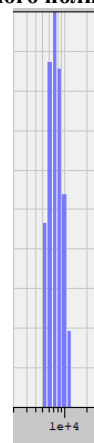
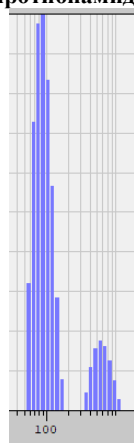


Рисунок 2: а) DLS спектр пустых ниосом из полицианакрилата; б) DLS спектр ниосом из полицианакрилата с протионамидом

Таблица 1. Результаты измерений молекулярной массы полимеров методом SLS и размера пустых полимеросом, полученных на основе амфифильного эндкепированного поливинилпирролидона и полицианакрилатных полимеров, а также полимеросом, содержащих протионамид внутри, методом DLS.

№	Вещество	Метод анализа				
		DLS, нм		SLS		
				Zimm	Berry	Guinier
1	PVP	48	206	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^3$
2	PVP*	65		$1,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^3$
3	PCA	90	586	-	-	-
4	PCA*	7586		-	-	-

Выводы:

1. Метод статического светорассеяния SLS непригоден для определения молекулярно-массовых характеристик в средах, в которых полимер образует мицеллы. Для определения молекулярной массы требуется дополнительно исследовать мицеллообразование в органических растворителях и в присутствии халотропных реагентов, с независимым контролем агрегации полимеров методом гель-проникающей хроматографии.
2. Спонтанная самоорганизация поверхностно-активных полимеров приводит к образованию пустых бислойных полимеросом размером около 200 нм.
3. Инкапсулирование нерастворимого в воде лекарства, протионамида, методом осаждения из раствора в непрерывную фазу, содержащую амфифильные полимеросомы, приводит к образованию ниосом, с частицами протионамида внутри, диаметром около 600 нм. Специальные

методики позволяют получать капсулы большого размера, около 7000 нм, с протионамидом внутри.

Данная работа направлена на достижение третьей цели устойчивого развития «Хорошее здоровье и благополучие».

Список литературы

1. Dyatlov V.A., Maleev V.I. Intermediates for the preparation of poly(2-cyanoacrylates) and applications of the poly(2-cyanoacrylates) so prepared // Int. Application No PCT/IE 94/000018. – 1994, Int. Publication No WO95/026371. – 1995.
2. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof // Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590. – 1994.

УДК 544.18

Иванькова Ю.И., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.

СИЛЫ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ КОМПЛЕКСА ДИМЕТИЛФОСФАТ АНИОН $^-S_8$ В ОБЛАСТИ КОВАЛЕНТНЫХ И НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**Иванькова Юлия Игоревна**, студентка 1 курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;**Егорова Анна Николаевна**, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии, e-mail: anegor@muctr.ru;**Цирельсон Владимир Григорьевич**, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия.

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*Совместным использованием квантово-топологического анализа электронной плотности и анализа сил в электронной подсистеме охарактеризованы внутримолекулярные взаимодействия в комплексе $DMF^{-1}+S_8$.***Ключевые слова:** ионные жидкости; диметилфосфат-анион; молекула S_8 ; метод Кона-Шэма; электронная плотность; сила, действующая на электрон в системе.**FORCES IN THE ELECTRONIC SUBSYSTEM OF THE DIMETHYLPHOSPHATE ANION - S_8 COMPLEX IN THE FIELD OF COVALENT AND NON-COVALENT INTERACTIONS**

Ivan'kova Yuliya Igorevna, Egorova Anna Nikolaevna, Tsirelson Vladimir Grigoryevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Intramolecular interactions in the $DMF^{-1}+S_8$ complex are characterized by the combined use of quantum-topological analysis of electron density and analysis of forces in the electronic subsystem.***Key words:** ionic liquids; dimethylphosphate anion; S_8 molecule; Kohn-Sham method; electronic density; internal electronic force.

Зеленые растворители – ионные жидкости (ИЖ) формируются объемными органическими катионами в сочетании с неорганическими или органическими анионами. Одним из перспективных направлений применения ИЖ является уменьшение содержания серы в дизельном топливе, что указывает на активность ИЖ по отношению к элементной сере. Исследования показали, что в результате реакции серы и ионных жидкостей, имеющих в своем составе нуклеофил диметилфосфат-анион, происходит раскрытие цикла S_8 в результате реакции с диметилфосфат-анионом [1].

Цель данной работы – квантово-химическая характеристика внутримолекулярных атомных взаимодействий в комплексе диметилфосфат анион $^-S_8$ ($DMF^{-1}+S_8$), в том числе - анализ сил, действующих в электронной подсистеме.

Геометрия модельного комплекса $DMF^{-1}+S_8$ получена методом РМЗ, а затем оптимизировалась методом Кона-Шэма с функционалом V3LYP на уровнях V3LYP/STO-3G и MP2/6-311+G* (программа Firefly, version 8.2.0 [2]). Все расчеты проводили для синглетного состояния. Полученные многоэлектронные волновые функции использовали для расчета теоретической электронной плотности (ЭП) и ее характеристик. Расчеты характеристик атомных взаимодействий провели при помощи программ AIMPAC [3] и Multiwfn [4].

При оптимизации геометрии комплекса на уровне V3LYP/STO-3G *серное кольцо в комплексе*

раскрывается (рис. 1, а), а расстояние между атомами кислорода DMF^{-1} и серы кольца (R_{O-S}) несколько увеличивается с 1.717 (в модельном комплексе) до 1.788 Å.

Переход к оптимизации на уровне MP2/6-311+G* геометрии комплекса с раскрытым серным кольцом не приводит к его закрытию, в то время как расстояние R_{O-S} сокращается до 1.736 Å. Расстояние между *формально несвязанными* атомами серы серного кольца S15-S14 и S15-S16 в полученном комплексе составляют 2.370 и 2.392 Å, соответственно (рис. 1, б). Межатомные расстояния между *связанными* атомами в серном кольце остаются сравнимыми с характерными для них в молекуле S_8 (2.064 - 2.094 Å в комплексе $DMF^{-1}+S_8$ и 2.073 Å в молекуле S_8).

В квантово-топологическом анализе ЭП (QTAIMC) [5] взаимодействия между атомами в молекулах отождествляют со связевыми путями в ЭП и седловыми критическими точками (КТ). Анализировались количественные характеристики КТ (3, -1), которые лежат на линиях максимальной ЭП, соединяющей некоторые ядра молекулы. Эти линии называют линиями межатомных взаимодействий или линиями связей, а соответствующие критические точки называют КТ связей. Этим методом нами идентифицированы внутримолекулярные взаимодействия в исследованной системе. Между атомами кислорода DMF^{-1} (O11) и серы (S15) серного кольца устойчиво определяется КТ связи (3, -1) (рис.2). Значения ЭП в

точке связи составляют $\rho_b = 0.139$ и 0.158 ат. ед., а значения лапласиана ЭП $\nabla^2 \rho_b$ отрицательны и составляют -0.054 и -0.051 ат. ед. (B3LYP/STO-3G и MP2/6-311+G*, соответственно). Эти данные позволяют классифицировать связь между атомами кислорода ДМФ⁻¹ и серы серного кольца как ковалентную.

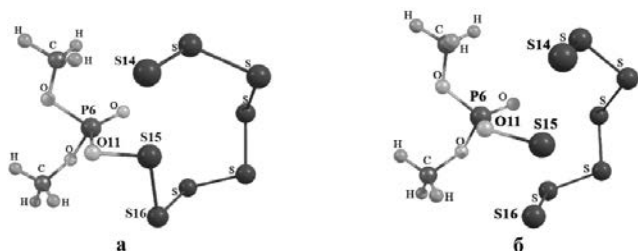


Рисунок 1. Комплексы ДМФ⁻¹+S₈, полученные при оптимизации геометрии:
а - метод B3LYP/STO-3G; б - метод MP2/6-311+G*.

Между формально несвязанными атомами серы раскрытого серного кольца в комплексах ДМФ⁻¹+S₈ найдены КТ связи с низким значением ρ_b и положительным значением лапласиана ЭП $\nabla^2 \rho_b$. Так, в комплексе, полученном оптимизацией по методу B3LYP/STO-3G критическая точка связи между атомами S15 и S14 (рис. 1, а и 2, а) характеризуется значениями $\rho_b = 0.057$ ат. ед. и $\nabla^2 \rho_b = 0.130$ ат. ед. При оптимизации геометрии этого комплекса на уровне MP2/6-311+G* в парах формально несвязанных атомов S15-S14 и S15-S16 (рис. 1, б и 2, б) значения ρ_b и $\nabla^2 \rho_b$ в КТ связи между атомами составляют: $\rho_b = 0.074$ ат. ед., $\nabla^2 \rho_b = 0.047$ и $\rho_b = 0.081$ ат. ед., $\nabla^2 \rho_b = 0.040$ ат. ед., соответственно. Энергии внутримолекулярных взаимодействий S15-S14 и S15-S16, оцененные из соотношения $E_{\text{взаим.}} = \frac{1}{2} v_b$ [6], очень близки и составляют 25 и 22 кДж/моль, соответственно (v_b - плотность потенциальной энергии электронов). Совокупность этих данных говорит о возможности слабых нековалентных взаимодействий в указанных парах атомов, реализация которых определяется фактическими условиями существования исследуемых комплексов.

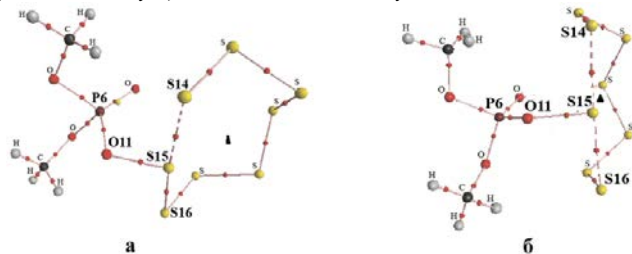


Рисунок 2. Молекулярные графы комплекса ДМФ⁻¹+S₈:
а - оптимизация геометрии методом B3LYP/STO-3G; б - оптимизация геометрии методом MP2/6-311+G*.

Показаны исследуемые взаимодействия: сплошные линии – ковалентные, пунктир – нековалентные. Кружки – критические точки связи (3, -1), треугольники – циклические критические точки (3, +1).

Для дополнительного анализа связывания между ДМФ⁻¹ и S₈, а также между формально несвязанными атомами серы в серном кольце в исследуемом комплексе, нами построены поля сил (рис. 3), порождаемых потенциалом, действующим на каждый электрон в молекуле (РАЕМ [7]) в точке r :

$$V_{\text{РАЕМ}}(r) = -V_{\text{ESP}}(r) + V_{\text{XC}}(r),$$

где V_{ESP} – молекулярный электростатический потенциал, действующий на электрон в системе; V_{XC} – обменно-корреляционный потенциал.

Электростатические силы в комплексе приводят к доминирующему притяжению электронов к ядрам. Квантовый эффект обмена устанавливает детали этого процесса. Формируется неоднородное электронное распределение во внутри- и межмолекулярных фрагментах, включающих пары атомов, связанных ковалентными и нековалентными взаимодействиями. Силы образуют атомные бассейны, границы которых отвечают связанным атомам, находящимся в механическом равновесии.

Между атомом кислорода O11 диметилфосфата⁻¹ и атомом серы S15 серного кольца на линии O11 - S15 граница бассейна (где наблюдается смена направления сил РАЕМ) несколько смещена к атому O11, в то время как КТ связи (3, -1) в распределении ЭП смещена к атому S15. КТ связи смещена к атому S15 на 0.259 \AA по отношению к положению максимального отрицательного значения РАЕМ в межатомном пространстве, которое составляет -1.570 ат.ед. (рис. 3). Силы формируемые атомом S15, «прижимают» его к атому O11.

На линиях S15 - S14 и S15 - S16 границы бассейнов сил РАЕМ атомов практически совпадают с таковыми в электронной плотности; то есть взаимодействия S15 - S14 и и S15 - S16 заметно слабее, чем в случае O11 - S15. Эти внутримолекулярные взаимодействия можно охарактеризовать как нековалентные. Смещение положения КТ связи для этих взаимодействий по отношению к положению максимального отрицательного значения РАЕМ происходит в сторону атома S15 и составляет для атома S14 0.070 и для атома S16 0.073 \AA (рис. 3). Максимальное отрицательное значение РАЕМ для взаимодействия S15 - S14 составляет -0.908 ат. ед., для взаимодействия S15 - S16 – -0.884 ат. ед. Уменьшение значения РАЕМ при переходе от взаимодействия атома S15 с атомом S14 к его взаимодействию с атомом S16 согласуется с ростом межатомного расстояния с 2.370 для S15 – S14 до 2.392 \AA для S15 – S16.

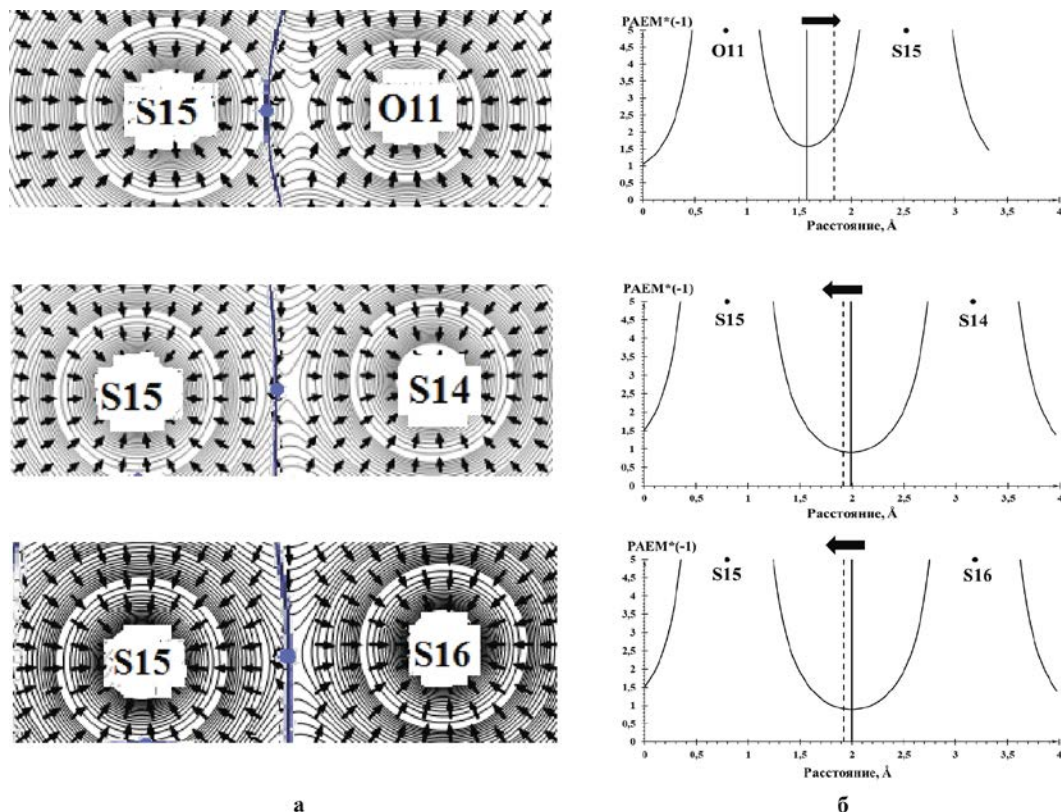


Рисунок 3. Фрагменты O11-S15, S15-S14 и S15-S16 в комплексе ДМФ⁻¹+S₈: а – суперпозиция полей градиента ЭП и сил РАЕМ (круглыми точками показаны КТ связи); б – распределение РАЕМ в парах атомов. Вертикальные линии на б показывают положение: сплошная – максимального отрицательного значения РАЕМ в межатомном пространстве, пунктир – КТ (3,-1). Стрелка указывает направление смещения КТ (3,-1) по отношению к положению максимального отрицательного значения РАЕМ.

Таким образом, совместное использование квантово-топологического анализа электронной плотности и анализа сил в электронной подсистеме позволило охарактеризовать внутримолекулярные взаимодействия в комплексе ДМФ⁻¹+S₈. Взаимодействие между атомом O11 диметилфосфата⁻¹ и атомом S15 серного кольца может рассматриваться как ковалентное, а взаимодействия S15 - S14 и S15 - S16 как нековалентные. Причем наличие сходных нековалентных взаимодействий S15 - S14 и S15 - S16 может определяться фактическими условиями существования исследуемого комплекса.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 19-03-00141 а).

Список литературы

1. Тарасова Н.П., Межуев Я.О., Занин А.А., Кривобородов Е.Г. О взаимодействии ионных жидкостей с серой // Доклады Академии Наук. – 2019. – Том 484. – №2. – С. 167-171.
2. A.A.Granovsky, Firefly, ver, 8 <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly> (дата обращения: 27.09.2019).
3. www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/imagemap/imagemap.htm (дата обращения: 18.11.2019).
4. <http://multiwfn.codeplex.com> (дата обращения 06.02.2020).
5. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. New York, Oxford University Press (1990).
6. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170-173
7. Zhao D.X., Yang Z.Z. Investigation of the distinction between van der Waals interaction and chemical bonding based on the PAEM-MO diagram // J. Comput. Chem. – 2014. – Vol. 35. – P. 965-977.

УДК 544.18

Кривицкая А.В., Цирельсон В.Г.

НОВЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Кривицкая Александра Вячеславовна, студентка 2 курса магистратуры факультета естественных наук; e-mail: al.krivickaya@mail.ru

Цирельсон Владимир Григорьевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия. 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В данной работе рассматриваются потенциал, действующий на один электрон в молекуле (РАЕМ), и электростатический потенциал на изоповерхности электронной плотности ряда замещенных связанных комплексов метанол-имидазол в газовой фазе и растворе. Анализ этих характеристик позволил идентифицировать σ - и π -дырки в РАЕМ, а также проследить их динамику при введении заместителя в комплекс и смены среды.

Ключевые слова: РАЕМ; ЭСП; σ -дырка; π -дырка.

THE NEW QUANTUM-CHEMICAL TOOL FOR IDENTIFICATION OF ELECTRONIC EFFECTS IN MOLECULAR COMPLEXES

Krivitskaya Alexandra Vyacheslavovna, Tsirelson Vladimir Grigorievich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This paper reports study of the potential acting on an electron in a molecule (PAEM) and the electrostatic potential on the electron density isosurfaces in a set of substituted complexes of methanol-imidazole in the gas phase and solution. The PAEM identifies the σ - and π -holes and detects their dynamics with addition of substitutes and changing the environment.

Keywords: PAEM; ESP; σ -hole; π -hole.

Анализ электростатического потенциала (ЭСП) на замкнутой изоповерхности электронной плотности вокруг молекул является часто используемым инструментом для выявления электронных эффектов соединений при образовании молекулярных комплексов и предсказания их реакционной способности. Однако при образовании связанных равновесных молекулярных комплексов происходит перераспределение электронной плотности между молекулами и возникает задача выявления электронных эффектов и оценки реакционных характеристик этих систем.

Электростатический потенциал характеризует энергию кулоновского взаимодействия между

молекулярным распределением заряда и положительным бесконечно малым зарядом $q = +1$, расположенным в точке r вне молекулы [1]. В атомной системе единиц он равен:

$$V_{\text{ЭСП}}(r) = \sum_a \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2, \quad V_{\text{ЭСП}}(\infty) = 0, \quad (1)$$

где Z_a – заряд атома, R_a – радиус атома, $\rho(r)$ – электронная плотность.

Потенциал, действующий на один электрон в молекуле, определяется как энергия взаимодействия произвольного электрона, который принадлежит молекуле, с остальной частью молекулы, то есть с ядрами и другими электронами [2].

$$V_{\text{РАЕМ}}(r) = -\sum_a \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + \frac{1}{\rho(r_1)} \int \frac{\rho_{\text{XC}}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 = -V_{\text{ЭСП}}(r) + V_{\text{XC}}(r), \quad (2)$$

где ρ_{XC} – обменно-корреляционная электронная плотность.

Различие между молекулярным ЭСП и потенциалом, действующим на один электрон в молекуле, заключается в том, что $V_{\text{РАЕМ}}(r) < 0$ содержит вклад обменного взаимодействия рассматриваемого электрона с оставшимися электронами с таким же спином: он описывается членом $V_{\text{XC}}(r)$ в (2).

В функции ЭСП можно выделить участки более положительного потенциала. Такие участки, расположенные на продолжении ковалентной связи позади электроотрицательных атомов, называются σ -дырками, а расположенные перпендикулярно

каркасу молекулы, – π -дырками [3]. Зачастую в терминах σ - и π -дырок оценивают характеристики центров электронной атаки. В данной работе мы рассмотрим, как эти эффекты проявляются в функции – РАЕМ: действительно, чем меньше значение $-V_{\text{РАЕМ}}$ в точке r , тем ниже реакционный барьер для атакующего электрона.

Ниже представлены результаты исследования набора модельных систем замещенных комплексов метанол-имидазол в газовой фазе и растворе. Расчет равновесных геометрий всех систем в газовой фазе произведен методом DFT/PBE0/6-31G**, а в

растворе - комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики, где квантовая часть описывалась методом DFT/PBE0/6-31G**, а молекулы воды молекулярно-механической части силовым полем ТРЗР. Далее для КМ-части рассчитаны трехмерные графики электронной плотности и потенциалов в программном пакете Multiwfn [4], визуализация результатов реализована в программе MolIso [5]. Для удобства совместного анализа потенциалов, РАЕМ рассматривается с обратным знаком.

Картина распределения потенциалов оказалось существенно разной. Распределение -РАЕМ (рис. 1. а, с) показывает менее положительные значения в молекулярных комплексах в области контакта О-Н...N (σ -дырка) и возле атома F, чем ЭСП (рис. 1. b, d). Интересно, что при замещении протона в молекуле метанола вторым электроотрицательным атомом, распределение ЭСП имидазола остаётся неизменным, тогда как -РАЕМ показывает смещение неподелённых пар фтора и кислорода к углероду метанола и одновременно с этим изменение размера π -дырки имидазола.

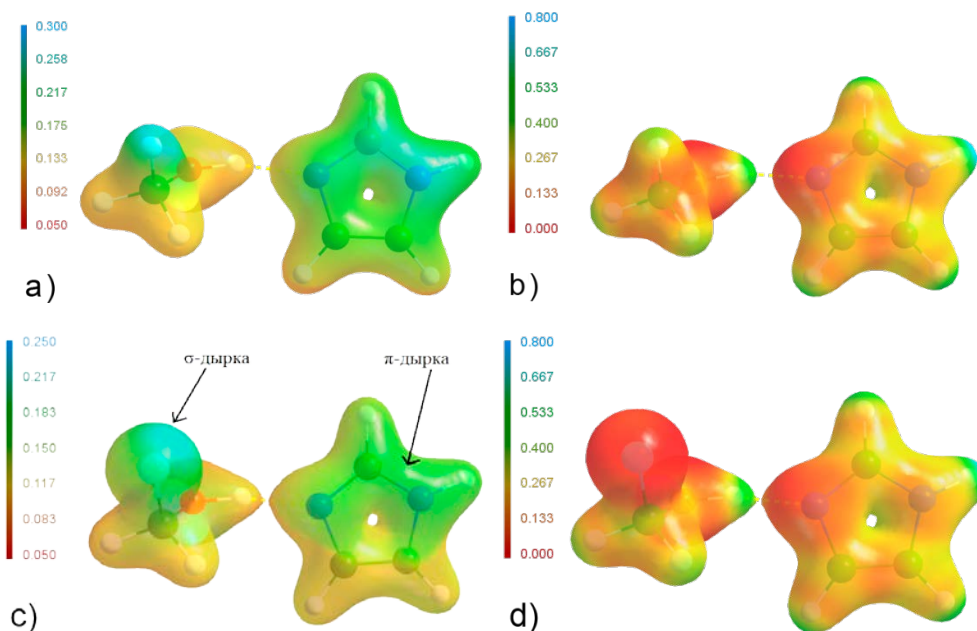


Рисунок 1. -РАЕМ (а, с) и ЭСП (b, d) на изоповерхности электронной плотности $\rho = 0,065$ а.е. комплексов метанол-имидазол и фторметанол-имидазол в растворе

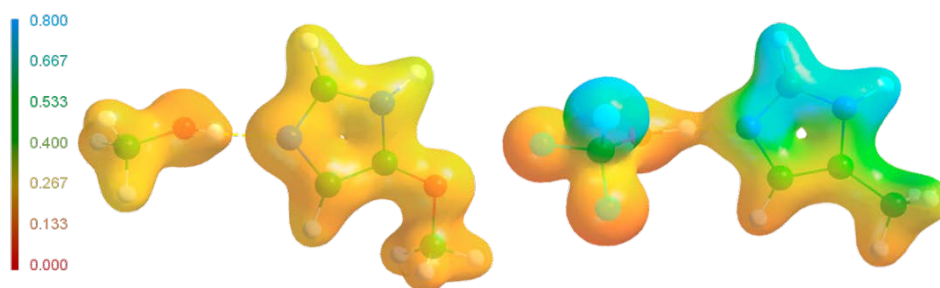


Рисунок 2. -РАЕМ метанол-5-метоксимидазола и трифторметанол-5-метилимидазола в растворе

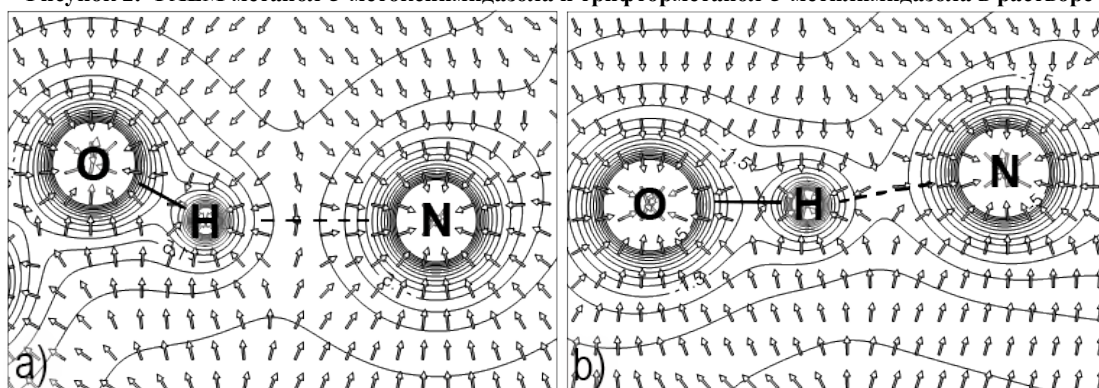


Рисунок 3. Силы, действующие со стороны РАЕМ на электрон: а) метанол-5-метоксимидазола и б) трифторметанол-5-метилимидазола в растворе

Функция $-PAEM$ рассмотрена для набора соединений, в которой сила водородной связи N-H, рассчитанная нами согласно [6], варьируется в пределах 7 - 17 ккал/моль. Это приводит к разному распределению сил, порождаемых PAEM в области водородной связи: мостик электронной плотности вдоль этой связи создает для электрона, притягиваемого к ядрам связанных атомов, барьеры разной высоты (рис. 3). В комплексах с более сильными N-связями $-PAEM$ в областях σ - и π -дырок выше (рис. 2). Однако корреляции между этими характеристиками слабые. Наилучшая связь обнаружена между значениями частоты колебаний донора связи O-H...N и значениями $-PAEM$ в π -дырке у протонированного азота в имидазоле (рис. 4).

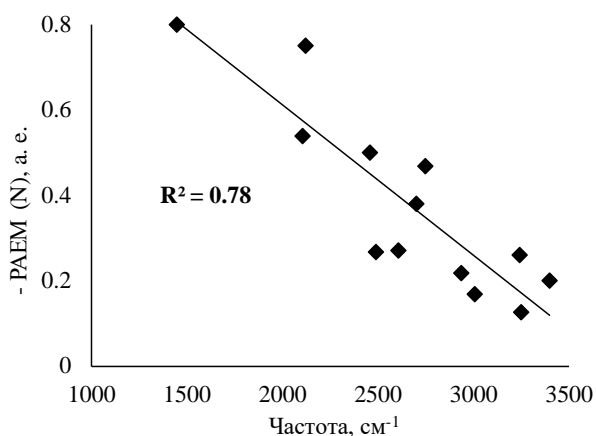


Рисунок 4. Взаимосвязь между частотой колебания O-H и значением $-PAEM$ протонированного азота в π -дырке

Сравнительный анализ потенциала одного электрона между комплексами в растворе и в газовой фазе (рис. 5.) показал, что окружение имеет сильное влияние на распределение потенциала. Таким образом, результаты расчетов для молекулярного кластера нельзя перенести на поведение рассмотренных комплексов в растворе.

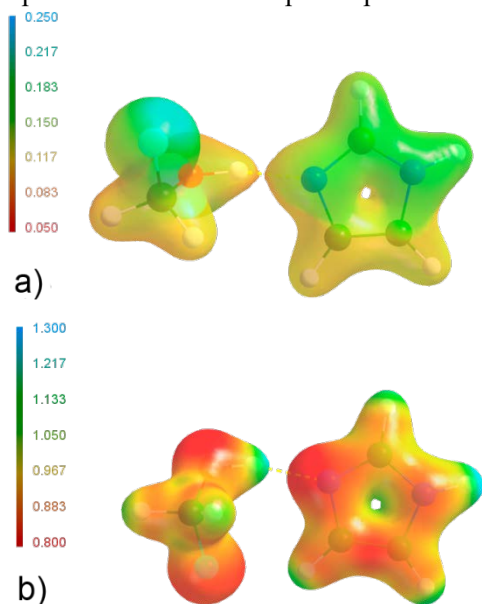


Рисунок 5. $-PAEM$ комплекса фторметанол-имидазол а) в растворе, б) газовая фаза

Можно заключить, что функциональный дескриптор PAEM ввиду учета обменной корреляции электронов охватывает более полную картину электронных эффектов при образовании равновесных молекулярных комплексов. ЭСП менее чувствительный индикатор. При сравнении характеристик PAEM одних и тех же соединений в разном окружении обнаружено, что они несопоставимы. Окружение имеет сильное влияние на потенциалы и использование данных, полученных в одном окружении, для другого, меняет картину. Эти наблюдения позволяют нам рекомендовать PAEM на изоповерхности вокруг молекулярных комплексов в качестве нового инструмента предсказания реакционной способности этих образований.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана РФФИ (проект № 19-03-00141).

Список литературы

1. Politzer P. Laurence P. R., Jayasuriya K. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena // Environmental Health Perspectives. — 1985. — P. 191-202.
2. Zhao D-X. Gong L-D., Yang Z-Z. The Relations of Bond Length and Force Constant with the Potential Acting on an Electron in a Molecule // Tje Journal of Physics Chemistry. — 2005. — P. 10121-10128.
3. Murray J. S., Lane P., Clark T., Riley E. K., Politzer P. σ -Hole, π -hole and electrostatically-driven interactions // Journal of Molecular Modeling. — 2012. — P. 541-548.
4. Lu T. Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // Journal of Computational Chemistry. — 2012. — P. 580-592.
5. Hubschle B. Dittrich B. MoleCoolQt - a molecule viewer for charge-density research // Journal of Applied Crystallography. — 2010. — P. 238-240.
6. Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // Journal of Computational Chemistry. — 2012. — Vol. 33, №. 29. — P. 2303-2309.

УДК 541.64

Плющий И.В., Межуев Я.О.

О ВЛИЯНИИ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИПИРРОЛА

Плющий Иван Владимирович, аспирант кафедры биоматериалов, e-mail: 12345bob@mail.ru;

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, профессор кафедры биоматериалов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Рассмотрены возможные побочные реакции в условиях окислительной полимеризации пиррола, приводящие к введению химических дефектов, нарушающих сопряжение в цепи полипиррола. Высказано предположение, что энергия активации электрической проводимости должна в значительной мере зависеть от содержания кислорода в цепи полипиррола и положения таутомерного равновесия между 3-гидроксилированными остатками цепи полипиррола и 3-карбонилированными звеньями. Обсуждается принципиальная возможность разработки нового теоретического подхода для описания температурной зависимости электрической проводимости полисопряженных систем. В основу теоретического подхода предложено положить функцию распределения числа дефектов по величине энергий активации электрической проводимости. Подчеркивается взаимосвязь химической неоднородности цепей и структурной неоднородности.

Ключевые слова: пиррол; полипиррол; электрическая проводимость; дефекты полимерной цепи; теория; энергия активации электрической проводимости.

ABOUT INFLUENCE OF ADVERSE REACTIONS UNDER CONDITIONS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF PYRROLE ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYPYRROL

Plyushchii Ivan Vladimirovich, Mezhuiev Yaroslav Olegovich

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Possible adverse reactions under the conditions of oxidative polymerization of pyrrole are considered, leading to the introduction of chemical defects that disrupt conjugation in the polypyrrole chain. It has been suggested that the activation energy of electrical conductivity should largely depend on the oxygen content in the polypyrrole chain and the position of the tautomeric equilibrium between the 3-hydroxylated residues of the polypyrrole chain and 3-carbonylated units. The fundamental possibility of developing a new theoretical approach for describing the temperature dependence of the electrical conductivity of polyconjugated systems is discussed. It is proposed that the theoretical approach be based on the distribution function of the number of defects over the activation energies of electrical conductivity. The relationship of chemical heterogeneity of chains and structural heterogeneity is emphasized.

Keywords: pyrrole; polypyrrole; electrical conductivity; defects in the polymer chain; theory; activation energy of electrical conductivity.

Введение. Полипиррол представляет электропроводящий полимер, обладающий сквозной системой сопряженных связей по длине цепи. В зависимости от уровня окисления цепи, электрическая проводимость полипиррола может варьироваться в широких пределах от значений характерных для диэлектриков до значений, свойственных типичным полупроводникам. Полипиррол образуется в результате полимеризации пиррола под действием ряда окислителей, а также при окислении пиррола на аноде (рис. 1) [1]. Примечательно, что даже небольшие изменения условий проведения синтеза могут приводить к

изменению электрической проводимости на несколько порядков. Данная особенность окислительной полимеризации пиррола широко освещается в литературе [1]. Объяснение колебаний электрической проводимости полипиррола в широких пределах, составляет известные трудности, и требует детального рассмотрения возможных побочных процессов, относительно природы и механизма которых, в литературе имеются различные представления. Поэтому целью данной работы, является выделение побочных реакций, вносящих наибольший вклад в уменьшение электрической проводимости полипиррола.

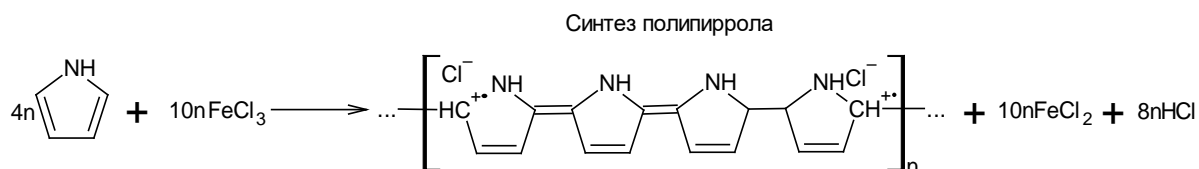


Рисунок 1. Окислительная полимеризация пиррола

Обсуждение результатов

Как правило, побочные реакции при синтезе полипиррола сводят к рассмотрению присоединения к цепи нуклеофилов или прямого окисления цепи. Реализация этих побочных реакций приводит к введению в реакционную систему кислорода. Однако состояние кислорода в цепи носит дискуссионный характер. Как правило, предполагают, что кислород в цепи полипиррола существует в виде гидроксильных групп и кето-групп или приписывают, все включенные в цепь атомы кислорода исключительно кето-группе (рис. 2) [2, 3]. Однако, при обсуждении вопросов связанных с природой кислородсодержащих групп в полимерной цепи игнорируется наличие кето-енольной таутомерии. В данной работе мы предполагаем, что электрическая проводимость цепей полипиррола, по крайней мере частично, контролируется положением кето-енольного таутомерного равновесия (рис. 3).

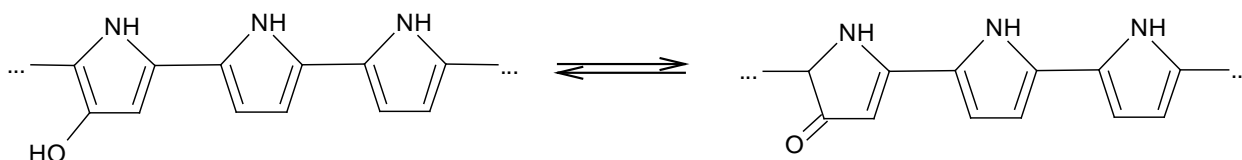


Рисунок 2. Введение кислородсодержащих функциональных групп в цепь полипиррола

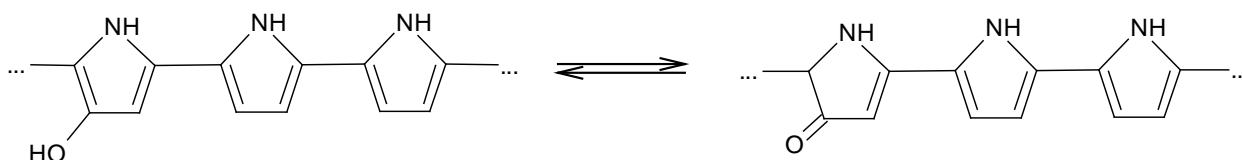


Рисунок 3. Кето-енольная таутомерия остатков в цепи полипиррола

Как видно, смещение равновесия в сторону кето-группы должно неизбежно приводить к разрыву сквозного сопряжения. Последнее означает возникновение серии внутрицепных барьеров транспорту электрона. Наличие гидроксильной группы, не нарушает сопряжения по цепи и даже способствует накачке электронной плотности в цепь. Таким образом, чем большая доля атомов кислорода в цепи пребывает в составе гидроксильной группы, тем большей электрической проводимости можно ожидать. Однако, известно, что 2-гидрокси- и 3-гидрокси-пирролы преимущественно находятся в форме пирролин-2-она и пирролин-3-она соответственно [4]. Поэтому в целом увеличение количества кислорода в цепи приводит к снижению электрической проводимости. Следует ожидать, что в случае полипиррола равновесное количество звеньев, прибывающих в 3-гидроксиформе будет несколько больше, чем равновесное количество 3-гидрокси-пиррола в смеси.

Мы предполагаем, что увеличение степени окисления цепи, приводящее к развитию электронного дефицита, может способствовать смещению кето-енольного равновесия в сторону увеличения равновесной концентрации 3-гидроксиформы полипиррольных звеньев. К этому же результату должно приводить одновременное введение двух кислородсодержащих функциональных групп в одно звено.

По всей видимости, в случаях, когда сообщается о большой электрической проводимости полипиррола, реакция на рисунке 2 сведена к минимуму или среди ее продуктов преобладают звенья, содержащие

одновременно две кислородсодержащие функциональные группы. По крайней мере, наличие структурной неоднородности в цепи полипиррола может служить объяснением многим аномалиям температурной зависимости электрической проводимости полипиррола, а также значительной широте разброса значений электрической проводимости при малом изменении условий проведения синтеза. Вероятно, этим объясняется часто наблюдаемая невоспроизводимость значений электрической проводимости полипиррола.

Другой причиной, которая может приводить к разрыву сопряжения в цепи полипиррола, является кислотно-катализируемая олигомеризация пиррола. По всей видимости, эта побочная реакция приобретает наибольшее значение для цепи полипиррола в сильноокислых средах (рис. 4). Приведенные на рисунке 4 тримеры пиррола, способны к окислительной сополимеризации с пирролом, что сопровождается включением в цепь звеньев, разрывающих сопряжение.

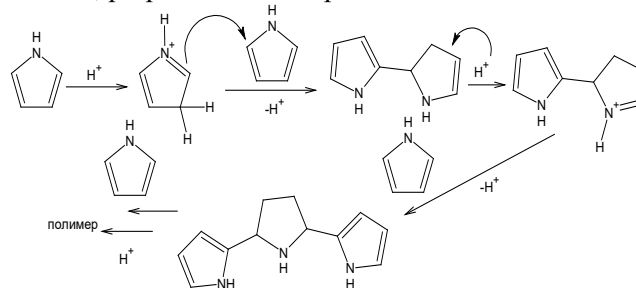


Рисунок 4. Кето-енольная таутомерия остатков в цепи полипиррола

Однако какая ни была бы причина возникновения химических неоднородностей в цепи, они неизбежно влекут развитие структурной неоднородности, что также приводит к уменьшению электрической проводимости. В любом случае для полипиррола будет существовать определенное распределение энергетических барьеров транспорту электрона по их числу. Число дефектов в цепи и величина энергетического барьера транспорту электрона могут быть связаны. Таким образом имеется некоторое распределение энергий активации электрических проводимостей по числу дефектов. В целом определение вида этой функции может служить альтернативой применению моделей Аррениуса, Мотта, Кивельсона или других [5].

В данной работе анонсируется создание новой математической модели, направленной на описание температурной зависимости электрической проводимости полисопряженных систем, пригодной для значительного интервала температур. В основу модели будут положены различные формы распределений энергий активации электрической проводимости по числу дефектов. При этом справедливость базового уравнения Аррениуса будет сохранена.

Данная работа направлена на достижение двенадцатой цели устойчивого развития «Ответственное потребление и производство».

Список литературы

1. Le T.-H., Kim Y., Yoon H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers // *Polymers*. – 2017. – V. 9. – № 12. – P. 150.
2. Mansouri J., Burford R. P. *Characterization of PVDF-PPy composite membranes* // *Polymer*. – 1997. – V. 38. – N 24. – P. 6055-6069.
3. Novak P. Limitations of polypyrrole synthesis in water and their causes // *Electrochim. Acta*. – 1992. – V. 37. – N 7. – P. 1227-1230.
4. Bocchi V., Chierici L., Gardini G. P., Mondelli R. *On pyrrole oxidation with hydrogen peroxide* // *Tetrahedron*. – 1970. – V. 26. – № 17. – P. 4073–4082. doi:10.1016/s0040-4020(01)93048-0
5. Taunk M., Kapil A., Chand S. Chemical synthesis and low temperature electrical transport in polypyrrole doped with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2010. – V. 22. – № 2. – P. 136–142.

УДК 541.1

Терехова Е.О., Сташ. А.И., Цирельсон В.Г.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛ В ПЕРОВСКИТЕ KNiF_3 Терехова Екатерина Олеговна, аспирант 3 года обучения кафедры квантовой химии, e-mail: terekhovakate@muctr.ru;

Сташ Адам Игаркович, к.ф.-м.н., ведущий программист кафедры квантовой химии;

Цирельсон Владимир Григорьевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия.

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*В данной работе по результатам прецизионного рентгенодифракционного эксперимента для кристалла перовскита KNiF_3 исследованы компоненты внутрикристаллических сил и получены карты их распределения.***Ключевые слова:** структурная модель кристалла; электронная плотность; силы в молекулах; рентгеноструктурный анализFEATURES OF DISTRIBUTION OF INNER-CRYSTALLINE FORCES IN KNiF_3 PEROVSKITE

Terekhova Ekaterina Olegovna, Stash Adam Igarkovich, Tsirelson Vladimir Grigorievich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*In this paper based on the results of a precision x-ray diffraction experiment for perovskite crystals KNiF_3 , components of inner-crystalline forces are studied and maps of their distributions are obtained.***Keywords:** crystal structural model; electron density; forces in molecules; x-ray structural analysis.

KNiF_3 относится к перовскитам типа ABO_3 , которые обладают такими свойствами, как сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество, ферромагнетизм, сверхпроводимость и др. [1]. Внутрикристаллические силы, определяющие строение и свойства перовскитов, представляют интерес для более глубокого понимания природы этих свойств. В данной работе реализован подход к изучению этих сил, опирающийся на экспериментальную электронную плотность, измеренную в [2]

Потенциальная энергия притяжения электронов и ядер определяет тенденцию системы к достижению состояния максимальной структурной однородности. Этому мешают силы квантовой природы. Итоговая картина распределения сил в молекулах и кристаллах уравнивается за счет взаимного влияния друг на друга химически связанных атомов и молекул. Баланс сил в стабильной системе обусловлен суперпозицией электростатических сил, волновыми свойствами электронов, принципом неопределенности Гейзенберга и принципом Паули; в каждой точке системы кинетические силы уравнивают потенциальные:

$$F_{\text{kin}}(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) = F_p(\mathbf{r}) + F_w(\mathbf{r}) - F_{\text{esp}}(\mathbf{r}) + F_x(\mathbf{r}) + F_c(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

В терминах электронной плотности и ее производных на основе теории функционала плотности были найдены аналитические выражения, описывающие все компоненты внутреннего силового поля. Начнем с уравнения Эйлера теории функционала плотности

$$\mu[\rho] + v_s[\rho] = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \quad (2)$$

и выразим его члены через потенциалы

$$v_{\text{kin}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} = \frac{\delta T_w}{\delta \rho} + \frac{\delta T_p}{\delta \rho} = v_p(\mathbf{r}) + v_w(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$v_{\text{paem}}(\mathbf{r}) = -v_{\text{esp}}(\mathbf{r}) + v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Здесь v_p и v_w – кинетические потенциалы Паули и Вайцзеккера соответственно, v_{esp} – электростатический потенциал, порождаемый ядерной и электронной составляющей зарядовой плотности, а потенциалы $v_x(\mathbf{r}) < 0$ и $v_c(\mathbf{r}) < 0$ – обменный и корреляционный потенциалы, соответственно; $v_{\text{paem}}(\mathbf{r})$ – потенциал, действующий на электрон в молекуле (potential acting on an electron in a molecule). Тогда

$$\mu(\mathbf{r}) = v_{\text{kin}}(\mathbf{r}) + v_{\text{paem}}(\mathbf{r}) = v_p(\mathbf{r}) + v_w(\mathbf{r}) - v_{\text{esp}}(\mathbf{r}) + v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) \quad (5)$$

 $\mu(\mathbf{r})$ – химический потенциал.

Сила, действующая на электрон в молекуле или кристалле в точке \mathbf{r} равна $F(\mathbf{r}) = -\nabla\mu(\mathbf{r})$. Хим. потенциал для любой стабильной системы константа, тогда $\nabla\mu(\mathbf{r}) = 0$, а результирующая сила состоит из компонентов различной природы:

$$F(\mathbf{r}) = -\nabla\mu(\mathbf{r}) = -\nabla v_{\text{kin}}(\mathbf{r}) - \nabla v_{\text{paem}}(\mathbf{r}) = F_{\text{kin}}(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) = 0. \quad (6)$$

$$F_{\text{kin}}(\mathbf{r}) = F_p(\mathbf{r}) + F_w(\mathbf{r}); \quad F(\mathbf{r}) = -F_{\text{esp}}(\mathbf{r}) + F_x(\mathbf{r}) + F_c(\mathbf{r})$$

Таким образом можно определить среднее поле сил, действующих на один электрон в молекуле, и объяснить его физическую природу в терминах отдельных составляющих. Все компоненты (6)

выражаются через электронную плотность и ее производные. В итоге, представленный выше подход применим как для квантово-химического анализа электронной структуры молекул, так для трактовки данных, полученных из прецизионного рентгеноструктурного эксперимента. В данной работе он реализован на примере перовскита KNiF_3 , с использованием данных прецизионного рентгеноструктурного эксперимента при 293 К [2]. Для расчета распределения сил в кристалле по экспериментальной электронной плотности с помощью мультипольной структурной модели, использовались программы WinXPRO (ver. 3.4.27) [3] и 3DPlot (ver 2.5. 15).

Рассмотрим скалярное поле $\nu_{\text{раем}}(\mathbf{r})$ и векторное поле $-\nabla \nu_{\text{раем}}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r})$. Точки, в которых сила $\mathbf{F}(\mathbf{r})$

обращается в ноль, представляют собой критические точки РАЕМ [4]. Несмотря на сходство с топологическим анализом по Бейдеру [5] важно отметить, что $\nu_{\text{раем}}(\mathbf{r})$, в отличие от электронной плотности, принимает отрицательные значения во всей области пространства молекулы или кристалла, за исключением позиции ядер, на которых локализованы критические точки (3;+3), отвечающие локальным минимумам векторного поля $\mathbf{F}(\mathbf{r})$. В равновесии системы критические точки $\nu_{\text{раем}}(\mathbf{r})$ и $\nu_{\text{кин}}(\mathbf{r})$ могут быть идентифицированы как точки Лагранжа [6] – точки, в которых $\mathbf{F}_{\text{кин}}(\mathbf{r})=0$ и $\mathbf{F}(\mathbf{r})=0$. Для обоих потенциалов они взаимосвязаны (Табл. 1). На рис. 1 показаны позиции критических точек РАЕМ в кристалле KNiF_3 .

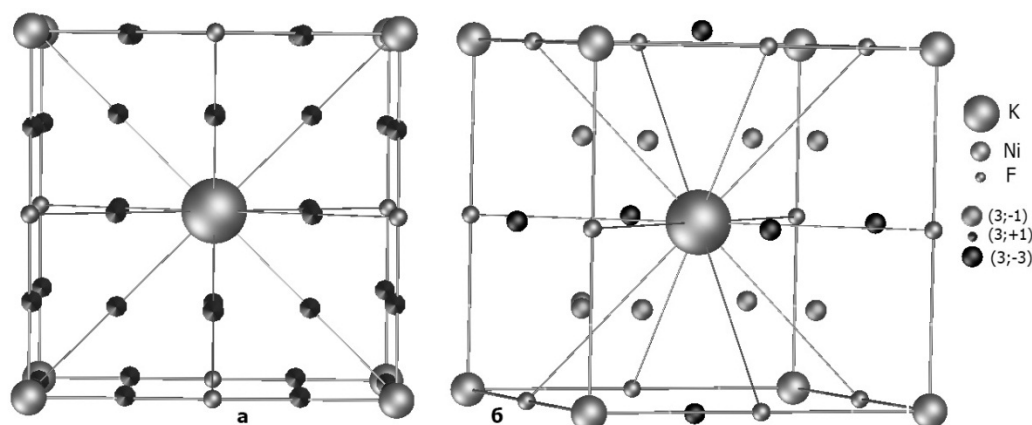


Рисунок 1. Критические точки РАЕМ (точки Лагранжа) в элементарной ячейке кристалла KNiF_3 : а) точки (3;+1) б) точки (3;-1) и (3;-3).

Расположение точек Лагранжа можно охарактеризовать с использованием Международных таблиц по кристаллографии (<https://it.iucr.org>). Положения и тип этих точек в $\nu_{\text{раем}}(\mathbf{r})$ и в $\nu_{\text{кин}}(\mathbf{r})$ в кристалле KNiF_3 , приведены в таблице 1.

Таблица 1. Локализация точек Лагранжа в кристалле KNiF_3

Позиции Уайкова и координаты точек Лагранжа	Тип точки Лагранжа	
	в $\nu_{\text{раем}}(\mathbf{r})$	в $\nu_{\text{кин}}(\mathbf{r})$
1a (0 0 0) атом К	(3;+3)	(3;-3)
1b ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) атом Ni	(3;+3)	(3;-3)
3c (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) атом F	(3;+3)	(3;-3)
24m ($\frac{1}{2}$,x,x)	(3;+1)	(3;-1)
6e (x,0,0)	(3;+1)	(3;-1)
8g (x,x,x)	(3;-3)	(3;+3)
3c (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	(3;-3)	(3;+3)
24m (x,y,y)	(3;-1)	(3+1)

Полученные картины распределения сил в кристалле KNiF_3 приведены на рис. 2 и 3. Особенности распределения силовых полей следующие. Электростатические силы (рис. 2, а) направлены к ядрам и носят гомотропный характер в каждом из атомных бассейнов. Обменные (рис. 2, б) и корреляционные (рис. 2, в) силы также гомотропны. В картине распределения кинетических сил Паули (рис. 3, а) и Вайцзеккера (рис. 3, б) гомотропность среды теряется: происходит формирование как электронных оболочек связанных атомов, так и кристаллических пустот, расположенных в особых точках межатомного пространства. На отрезках Ni-F и K-F, традиционно приписываемых линиям связи, в РАЕМ найдены точки Лагранжа (3;+1). КТ РАЕМ (3;-1) локализованы в кристаллических пустотах, а КТ (3;-3) - в центре октаэдра K_2F_4 . Точки типа (3;+3) в РАЕМ отвечают положениям ядер.

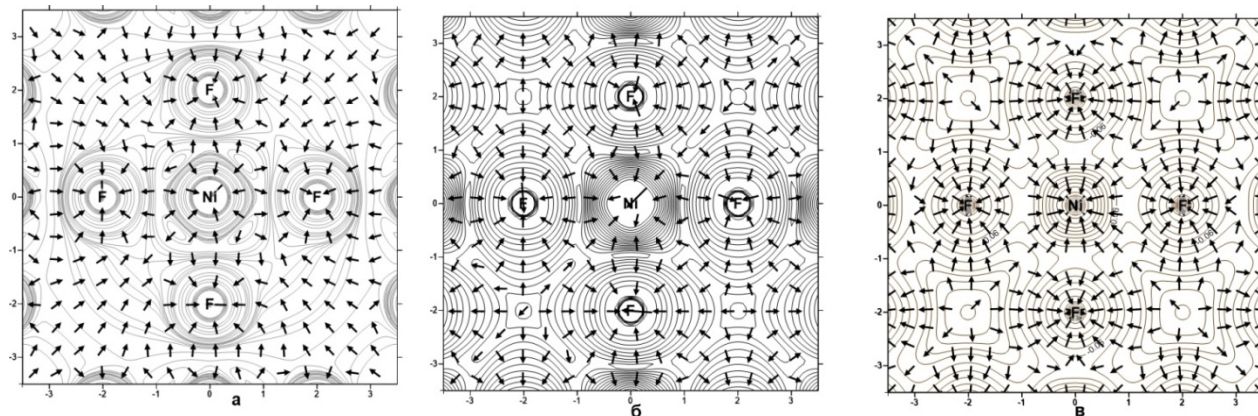


Рисунок 2. Распределения составляющих силы $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ и формирующих их потенциалов в кристалле KNiF_3 , плоскость (001). Шаг изолиний 0.02 а.е.; а) $v_{\text{esp}}(\mathbf{r})$, б) $v_x(\mathbf{r})$, в) $v_c(\mathbf{r})$

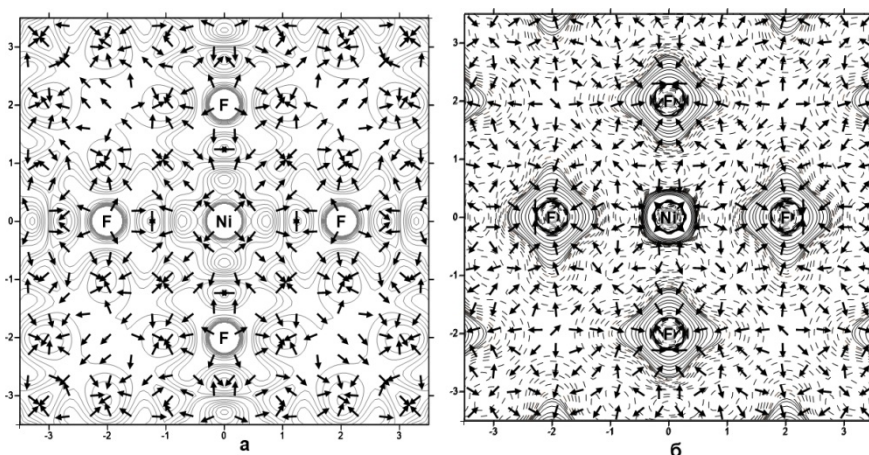


Рисунок 3. Распределения составляющих силы $\mathbf{F}_{\text{kin}}(\mathbf{r})$ и формирующих их потенциалов в кристалле KNiF_3 , плоскость (001). Шаг изолиний 0.02 а.е.; а) $v_w(\mathbf{r})$, б) $v_p(\mathbf{r})$

Анализируя полученную картину распределения сил в кристалле KNiF_3 , можно сделать вывод, что пространство сил различной природы в перовскитах специфически структурировано. Формирование фактической электронной структуры кристалла KNiF_3 происходит при определяющей роли кинетического фактора, имеющего квантовую природу. Полученный результат носит общий характер и применим к любым химическим соединениям.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 4 Обеспечение всеохватного и справедливого качественного образования и поощрение возможности обучения на протяжении всей жизни для всех.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 19-03-00141 а).

Список литературы

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты // Настоящее и будущее (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза

новых соединений) – Новосибирск: Издательство СО РАН. – 2004.

2. Tsirelson, V., Ivanov, Y., Zhurova, E., Zhurov, V., & Tanaka, K. Electron density of KNiF_3 : analysis of the atomic interactions // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2000. – Т. 56. – №. 2. – С. 197-203.

3. Stash A. I., Tsirelson V. G. Developing WinXPRO: a software for determination of the multipole-model-based properties of crystals // Journal of Applied Crystallography. – 2014. – Т. 47. – №. 6. – С. 2086-2089.

4. Zhao D. X., Yang Z. Z. Theoretical exploration of the potential and force acting on one electron within a molecule // The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Т. 118. – №. 39. – С. 9045-9057.

5. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: "Мир", 2001.

6. Szarek P., Tachibana A. The field theoretical study of chemical interaction in terms of the Rigged QED: new reactivity indices // Journal of molecular modeling. – 2007. – Т. 13. – №. 6-7. – С. 651-663.

Секция

**«СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ»**

Председатель секции профессор А.Е. Хачатуров-Тавризян.

Секретарь – доцент Молчанова Я.П., yanamolchanova@gmail.com

УДК 69:504.054

Ведерникова В. В., Молчанова Я. П.

КОНТРОЛЬ И ВНЕДРЕНИЕ НАИЛУЧШИХ ПРАКТИК НА СТРОИТЕЛЬНЫХ ПЛОЩАДКАХ КАК НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ СОКРАЩЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Ведерникова Валерия Вячеславовна, магистрант 2 курса магистратуры Института проблем устойчивого развития;

e-mail: Lera_vedernikova@bk.ru

Молчанова Яна Павловна, к.т.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье обсуждаются приоритетные источники воздействия на окружающую среду в процессе строительных работ. Основное внимание уделено загрязнению пылью, в особенности мелкодисперсными частицами $PM_{2,5}$ и PM_{10} , которые представляют наибольшую опасность для здоровья человека. Анализируются возможности существующих систем экологического мониторинга в г. Москве фиксировать влияние строительных площадок. Обсуждается необходимость оснащения строительных площадок современными датчиками качества воздуха для обеспечения непрерывного контроля. По причине чрезмерных затрат на их установку и отладку авторы делают выбор в пользу внедрения наилучших практик при строительстве как результативного способа сокращения негативного воздействия на окружающую среду. Именно их реализацию и предлагается контролировать.

Ключевые слова: строительство, мелкодисперсная пыль, взвешенные частицы, мониторинг, контроль, наилучшие практики, пылеподавление.

ANALYSIS OF THE MARKET OF SECONDARY POLYMERIC RAW MATERIALS

Vedernikova Valeriya Vyacheslavovna, Molchanova Yana Pavlovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The article discusses the priority sources of environmental pollution during construction work. The main attention is paid to dust pollution, especially the distribution of fine dust particles $PM_{2,5}$ and PM_{10} , which are especially dangerous for human health. The possibilities of existing environmental monitoring systems in Moscow to detect the impact of construction sites are analyzed. The necessity of equipping of construction sites with modern air quality sensors to ensure continuous monitoring are discussed. Due to the excessive costs of their installation and setting up, the authors suggest the introduction of best practices in construction as the best way to reduce the negative impact on the environment. They suggest to control their implementation.

Keywords: construction, fine dust, suspended particles, monitoring, control, best practices, dust suppression.

В современных условиях жилищное строительство наносит значительный вред окружающей среде и здоровью населения. Высокий уровень урбанизации, а также масштабные проекты, такие как реновация в г. Москве, существенно увеличивают антропогенную нагрузку на окружающую среду. При этом следует учесть, что при проведении точечной масштабной застройки воздух строительной площадки одновременно является и воздухом селитебной зоны. Значительное количество строительных процессов являются источниками поступления загрязняющих веществ, в том числе и пыли в атмосферный воздух. Строительная пыль – это широкий диапазон мелких частиц размером от 0,01 до 100 мкм в воздухе, которые образуются при обработке материалов и проведении строительных работ на площадке.

Пыль оказывает негативное воздействие как на здоровье рабочих, так и на здоровье населения, проживающего вблизи осуществления строительно-монтажных работ.

В научной литературе [1, 2] имеются сведения о том, что цементная пыль оказывает раздражающее

действие на кожные покровы и фиброгенное влияние на легочную ткань. Раздражающий эффект, вызванный щелочной средой цементной пыли, нередко сопровождается обструкционными изменениями дыхательных путей. Проводимые в последние десятилетия исследования показали, что у персонала, занятого в производстве цемента и в строительной индустрии, обычно отмечается повышенная заболеваемость раком горла и гортани.

Основную опасность для здоровья человека представляет мелкодисперсная пыль ($PM_{2,5}$; PM_{10}). Имеются доказательства даже кратковременного отрицательного влияния повышенных концентраций PM_{10} на органы дыхания, а долгосрочное воздействие приводит к увеличению смертности. Частицы менее 2,5 мкм являются более сильным фактором риска, чем частицы в диапазоне 2,5–10 мкм. По данным ВОЗ [3], при долгосрочном воздействии PM_{10} смертность возрастает на 0,2–0,6%; при долгосрочном воздействии $PM_{2,5}$ риск смерти, вызванной сердечно-сосудистыми заболеваниями и заболеваниями легких,

увеличивается уже на 6–13%. Частицы $PM_{2.5}$ сокращают ожидаемую продолжительность жизни в среднем на 8,6 месяцев. Всего с влиянием $PM_{2.5}$ связаны 3% смертей от заболеваний сердечно-сосудистой и дыхательной систем и 5% смертей – от рака легких.

Мелкодисперсная пыль на строительных площадках возникает при проведении следующих работ: пересыпки земли, погрузочно-разгрузочных работ, работе отбойных молотков и другого строительного оборудования, каменных и бетонных работах, резке строительных материалов, работе строительного оборудования на дизельном топливе и т. д. Мелкодисперсная пыль $PM_{2.5}$ от неорганизованных источников на строительной площадке остается в воздухе в течение нескольких дней или даже недель, так как скорость седиментации частиц $PM_{2.5}$ крайне мала и составляет примерно 0,2 мм/с [4].

В рамках городской системы экологического мониторинга в г. Москве данные о загрязнении атмосферного воздуха собираются на 56 автоматических станциях контроля по 16 загрязняющим веществам. Правда, содержание $PM_{2.5}$ и PM_{10} определяют далеко не на всех станциях. При этом влияние строительных площадок на качество воздуха в городе, как правило, не отражается в системе Мосэкомониторинга по причине его локального характера. Вряд ли экономически целесообразно уплотнять систему стационарных постов или направлять передвижные лаборатории мониторинга на каждую промышленную площадку. Конечно, можно обязать все строительные компании оснастить свои строительные площадки системами «оповещения», реагирующими на увеличение содержания пыли выше ПДК. Современные датчики качества воздуха в состоянии обеспечить непрерывный контроль. Однако подобные меры являются чрезвычайно затратными, на их установку и отладку требуется дополнительное время.

Однако ситуацией управлять можно и без этого. Для того, чтобы предотвратить загрязнение атмосферного воздуха пылью выше допустимых значений, следует проводить ряд работ – санитарно-гигиенические, технологические и организационные мероприятия. Наиболее эффективными с точки зрения управления снижением воздействия на ОС являются превентивные меры и наилучшие практики организации и проведения строительных работ. Они должны быть выбраны и спланированы еще на стадии подготовки проектной документации.

Основным способом для снижения пылеобразования на строительной площадке является пролив водой. Водой необходимо проливать подъездные дороги, строительные конструкции, а также не допускать образования пыли при разгрузке строительных материалов.

К наилучшим практикам строительных работ относят следующие технологии пылеподавления: системы туманообразования; пушки пылеподавления; защитные экраны от пыли и ветра.

Для уменьшения влияния на здоровье самих строителей могут применяться такие мероприятия, как:

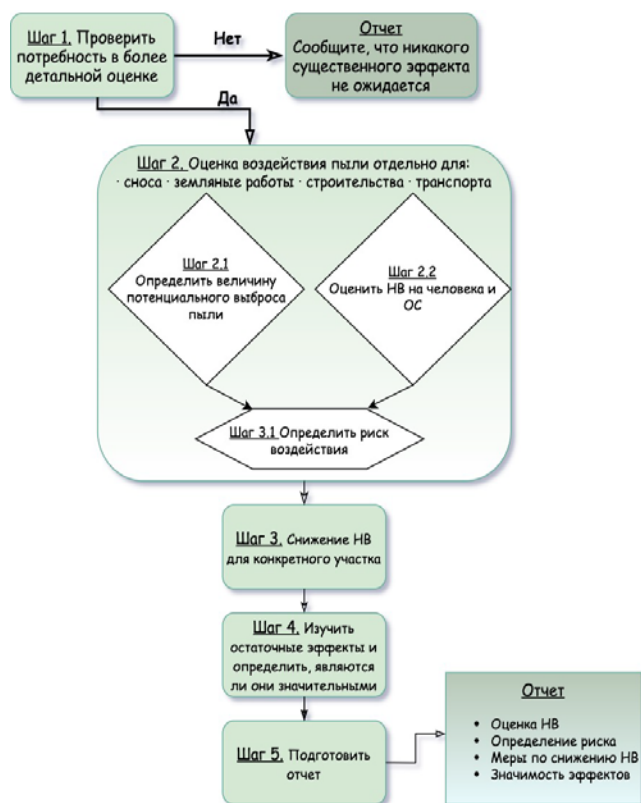
- внедрение технологий производства, при которых отсутствуют ручные операции;
- автоматизация и механизация процессов, сопровождающихся выделением пыли;
- герметизация и изоляция пылящего оборудования;
- устройство местных вентиляционных отсосов, вытяжной или приточно-вытяжной вентиляции;
- удаление пыли непосредственно в местах пылеобразования [5].

Помимо непосредственного уменьшения загрязнения, они позволяют сократить время пребывания на рабочем месте в условиях повышенной загрязненности воздуха.

Мировая практика показывает хорошие результаты в области контроля и регулирования качества атмосферного воздуха. Так, например, в целях достижения Национальных стандартов качества воздуха [6] в Англии Институт управления качеством воздуха (IAQM) выпустил Руководство по оценке качества воздуха от сноса и строительства [7]. Руководство закладывает основы для оценки и минимизации риска. Деятельность на строительных площадках была разделена на четыре типа, чтобы отразить их различные потенциальные воздействия: снос; земляные работы; строительство; а также работа строительной техники (в том числе транспорта). Потенциал выбросов пыли оценивают для каждого вида деятельности. Методология оценки учитывает три аспекта, связанных с воздействием пыли: раздражающий эффект; риск ухудшения здоровья под влиянием воздействия PM_{10} , $PM_{2.5}$; а также негативное воздействие, оказываемое на окружающую среду. Оценка используется для определения соответствующих мер по снижению негативного воздействия, чтобы гарантировать отсутствие существенных негативных эффектов. Этапы оценки приведены на рисунке 1.

Органы власти на местах несут ответственность за достижение национальных целей по качеству воздуха, а операторы строительных площадок должны продемонстрировать, что вредные выбросы пыли и мелких частиц с их площадок должным образом контролируются и находятся в допустимых пределах [8]. Для этого на протяжении всего строительного процесса осуществляется мониторинг уровней пыли. Но даже в случае с одним из мировых экологических лидеров – Великобританией – наблюдения проводят лишь периодически, как правило, не прибегая к использованию дорогостоящих датчиков качества воздуха, обеспечивающих непрерывный контроль. Такой мониторинг может проводиться для достижения ряда целей: определение допустимых уровней эмиссий пыли, чтобы строительные работы не приводили к каким-либо превышениям целевых показателей качества воздуха по PM_{10} , $PM_{2.5}$ или любым

превышениям установленных нормативов; выбор мер по снижению выбросов пыли, их внедрение и оценка эффективности; создание системы «оповещения» о повышенных выбросах пыли и необходимости принятия корректирующих мер вплоть до прекращения работ на площадке; предоставление совокупности доказательств в поддержку вероятного вклада загрязнения окружающей среды от работ строительной площадки в случае жалоб; а также выявление соответствия высоких уровней пыли конкретным действиям на строительной площадке для снижения негативного воздействия на конкретном участке [8].



*НВ – негативное воздействие; ОС – окружающая среда

Рис.1- Этапы оценки качества воздуха от строительства и сноса

Вышеперечисленные меры по охране атмосферного воздуха от воздействия пыли (PM₁₀, PM_{2.5}) при строительстве вносят вклад в достижение 11-й Цели устойчивого развития ООН [6], которая сформулирована как «обеспечение открытости,

безопасности, жизнестойкости и экологической устойчивости городов и населённых пунктов».

Список литературы

1. Камалтынова Е.М. Сравнительная эпидемиологическая характеристика бронхиальной астмы по данным программы «Международное исследование астмы и аллергии у детей» // Бюллетень сибирской медицины. 2009. №4. С. 92-98.
2. Семенов А.С. Влияние цементной пыли на организм // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. №2, С. 93-94.
3. Health effects of particulate matter // World Health Organization. 2013. p.6.
4. Частицы PM_{2.5}: что это, откуда и почему об этом все говорят [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://habr.com/ru/company/ton/blog/396111/> (дата обращения: 13.05.2020).
5. Петренко Л. К., Манжиелевская С. Е., Тутаев А. А. Организация мероприятий по охране атмосферного воздуха на строительных площадках от воздействия мелкодисперсной пыли // Инженерный вестник Дона, 2019, № 1.
6. National air quality objectives and European Directive limit and target values for the protection of human health [Электронный ресурс] Режим доступа: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/National_air_quality_objectives.pdf (дата обращения: 22.05.2020).
7. Guidance on the assessment of dust from demolition and construction [Электронный ресурс] Режим доступа: http://iaqm.co.uk/wp-content/uploads/guidance/iaqm_guidance_report_draft1.4.pdf (дата обращения: 21.05.2020).
8. Guidance on Monitoring in the Vicinity of Demolition and Construction Sites construction [Электронный ресурс] Режим доступа: https://iaqm.co.uk/text/guidance/guidance_monitoring_dust_2018.pdf (дата обращения: 25.05.2020).
9. Цели в области устойчивого развития ООН. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.un.org/sustainabledevelopment> (дата обращения: 13.05.2020).

УДК 338.28

Машнева К.В., Хачатуров-Тавризян А.Е.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ «ЗЕЛЁНОЙ» ЭКОНОМИКИ, НЕОИНДУСТРИАЛИЗАЦИИ И ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ

Машнева Кристина Вячеславовна, магистрантка 1 курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; e-mail: kris97rus@mail.ru

Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич, д.э.н., профессор кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития».

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Тезисы посвящены подходам к разработке современной стратегии развития человечества, удовлетворения его потребностей без ущерба для окружающей среды. Акцент делается на формирование «зелёной» экономики на основе концепции неоиндустриализации и инновационного развития, что позволит внедрить современные технологические процессы, новые технологии, наладить выпуск качественной продукции высоких переделов, предотвратить негативное воздействие промышленных отраслей на окружающую среду, повысить экономическую эффективность и качество жизни людей.

Ключевые слова: «зелёная» экономика, неоиндустриализация, цивилизация, биосфера, устойчивое развитие, «зелёные» технологии.

FORMATION STRATEGY DEVELOPMENT OF HUMANITY ON THE BASIS OF THE CONCEPT OF "GREEN" ECONOMICS, NEOINDUSTRIALIZATION AND INNOVATION DEVELOPMENT

Mashneva Kristina Vyacheslavovna, Khachaturov-Tavlizian Alexander

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Theses are devoted to approaches to the development of modern strategy of human development, to meet its needs without compromising the environment. The emphasis is on the formation of a green economy based on the concept of neo-industrialization and innovative development, which will allow to introduce modern technological processes, new technologies, to establish the production of high-quality products of high reworks, to prevent the negative impact of industrial industries on the environment, to reduce the use of natural resources, to improve the economic efficiency of enterprises and improve the quality of life of people.

Keywords: green economy, neo-industrialization, civilization, biosphere, sustainable development, green technologies.

За свою недолгую историю человечество сильно изменило и продолжает изменять окружающий мир. Разрушение природной среды от стратосферы до литосферы стало самым опасным вызовом человечеству в XXI веке.

По оценкам экспертов, потребление топлива и объёмы промышленного производства существенно возросли с начала 1950-х годов. Темпы развития промышленности значительно ускорились, из недр Земли было извлечено полезных ископаемых больше, чем за всю историю цивилизации. По расчётам исследователей Global Footprint Network (GFN), человечеству перестало хватать ресурсов Земли в год (объём ресурсов, который Земля может предоставить для пользования, а затем восстановить) еще в 1970-х. С начала 2019 года человечество за 7 месяцев израсходовало запас ресурсов, который планета может восстановить за год. Сейчас количество «планет Земля», которое требуется для удовлетворения всех потребностей человечества в течение года без последствий для окружающей среды (ОС) – это 1,74 [1].

По прогнозам Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), при современном уровне потребления и способах

производства к 2050 г. в сравнении с 2000 г. мир лишится от 61 до 72 % флоры и фауны [2]. Проблема состоит не только в чрезмерном потреблении ресурсов, но и в загрязнении ОС, что приводит к ряду других проблем.

Человечеству необходим переход к таким принципам и видам экономической деятельности, которые способствовали бы повышению благосостояния человека в долгосрочной перспективе, не подвергая при этом будущие поколения значительным экологическим рискам [3].

Для успешной реализации такого перехода необходимо разработать стратегию с опорой на комплексный системный подход к каждой из макросистем: к потреблению, культуре и образованию, производству и экономике, науке и технологиям. Данные четыре макросистемы необходимо рассматривать как совокупность взаимосвязанных элементов, понимая, что подход к только одному или нескольким элементам (двум или трём) не даст желаемого результата [4-8]. Предложенный подход позволяет выявить не только факторы смены концепций, но и обосновать ответ на естественный вопрос: «Как развиваться дальше?»

Концепция зелёной экономики рассматривается как *система* видов экономической деятельности, связанная с производством, распределением, обменом и потреблением товаров и услуг, которые приводят к повышению благосостояния человека в долгосрочной перспективе; будущие поколения при этом не подвергаются воздействию значительных экологических рисков или экологического дефицита. В основе «зелёной» экономики лежат «зелёные» технологии, которые работают не со следствиями, а с причинами экологических проблем, кардинально меняя подход, продукты, и потребительское поведение. Для реализации принципов «зелёной экономики» необходима последовательная работа по принятию целого комплекса системных мер. Для внесения изменений в процессы прогнозирования и планирования нужно, например, пересмотреть роль ВВП как главного показателя экономического развития.

Альтернативным показателем ВВП является «зелёный» ВВП. Для его подсчёта из традиционного ВВП вычитается стоимость экологических издержек. Например, сейчас при разливе нефти расходы, связанные с его устранением, учитываются в ВВП и таким образом способствуют экономическому росту. С другой стороны, при применении «зелёного» ВВП возникают проблемы с достоверностью денежных оценок качества окружающей среды [9].

Помимо «зелёного» ВВП применяют и другие системы показателей, которые помогают дать оценку при стратегическом планировании: устойчивый национальный доход (SNI), индикатор подлинного прогресса (GPI), индикатор скорректированных чистых накоплений (ANS), индекс человеческого развития (HDI), индекс счастья.

Эксперты также применяют индексы, связанные с развитием технологий. Среди таких ключевых показателей – затраты на научные исследования и разработки (НИОКР) и число патентных заявок резидентов [10]. Эти индексы помогают выявить страны, наиболее приспособленные для инновационного развития. В ближайшем будущем будет сложно заменить ВВП десятком индикаторов и индексов, но этот показатель будет периодически корректироваться с учётом изменений в экономике [9].

Другая концепция, способствующая переходу человечества к новым принципам и видам экономической деятельности – концепция неоиндустриальной экономики [11]. В основе идеи неоиндустриального развития лежит концепция Д. Белла [12] о последовательной смене в общественно-экономическом развитии ряда стадий – доиндустриальной, индустриальной и постиндустриальной. Неоиндустриализация подразумевает переход к постиндустриальной стадии развития экономики – к пятому технологическому укладу [13]. Для неё характерна экономика, основанная на знаниях, человеческих ресурсах, информационных сетях, предусматривающая производство продукции,

востребованной обществом. Переход к пятой ступени означает эволюцию под влиянием научно-технического прогресса производств четвёртой ступени, которой предшествовала индустриализация – переход от третьей ступени к четвёртой [14].

Сегодня формируется система нового, шестого технологического уклада, становление и рост которого будет определять глобальное экономическое развитие в ближайшие два десятилетия. Это освоение нанотехнологий, преобразование веществ и конструирование новых материальных объектов, а также клеточные технологии изменения живых организмов, включая методы генной инженерии [13].

Использование инновационных химических технологий позволяет более разумно применять природные ресурсы и создавать новые материалы с необходимыми свойствами. Так, химизация народного хозяйства совершенствует технологию производственных процессов, заменяя механические операции химическим воздействием. В ресурсосберегающих отраслях химизация имеет как самостоятельное значение для получения целевых продуктов основного химического производства, так и вспомогательное, например, для очистки газовых выбросов, сточных вод и твёрдых отходов [15].

Концепция неоиндустриальной экономики обеспечит реализацию промышленной политики государства, направленной на формирование высокотехнологичной, конкурентоспособной промышленности, обеспечивающей переход экономики государства от экспортно-сырьевого типа развития к инновационному.

Экономика знаний – высший этап развития постиндустриальной и инновационной экономики. Подготовка и повышение квалификации кадров – необходимое условие создания и внедрения современных технологических процессов, разработки новых технологий, выпуска качественной продукции, повышения экономической эффективности и качества жизни людей [15].

Важным механизмом перехода на новую индустриализацию и модернизацию экономики должна стать интеграция образования, науки и производства. Лишь объединив усилия и используя комплексный подход к решению общечеловеческих проблем, можно полностью реализовать концепцию «зелёной» экономики, достичь симбиоза с окружающей средой, экономического процветания и взаимопонимания.

Данная работа связана с достижением 8-й (достойная работа и экономический рост) и 12-й (ответственное потребление и производство) Целей устойчивого развития ООН.

Список литературы

1. Шахгереев М. Сколько планет требуется человечеству? // Ecowiki. – 2019. – №7
2. Planetary Project [Интернет-ресурс]:[Сайт]. – Режим доступа:

- http://www.ru.planetaryproject.com/global_problems/resourse/
3. Иванова Н. И., Левченко Л. В. «Зелёная» экономика: сущность, принципы и перспективы // Вестник Омского университета. Серия «Экономика». 2017. № 2 (58)
 4. Хубиев К.А. Рецензия на книгу С. И. Кретова «Гуманистическая общественно-экономическая формация. Политическая экономия будущего» // Вестник Челябинского государственного университета. 2018. № 3 (413). Экономические науки. Вып. 60. С. 189—206.
 5. Кретов, С. И. Вторая часть: предмет и метод политической экономии будущего / С. И. Кретов. — М. : Добротворение, 2015. — 148 с.
 6. Кретов, С. И. Седьмая часть: Производные социально-экономические отношения политической экономии будущего. Отношения «Человек — Природа» / С. И. Кретов. — М. : Добротворение, 2017. — 220 с.
 7. Кретов, С. И. Восьмая часть: Производные социально-экономические отношения политической экономии будущего. Отношения «Производитель — Потребитель» / С. И. Кретов. — М. : Добротворение, 2017. — 210 с.
 8. Кретов, С. И. Девятая часть: Солидарный способ производства. Россия-2117 / С. И. Кретов. — М. : Добротворение, 2017. — 250 с.
 9. Макарав О. Есть ли будущее у ВВП: что придет на смену главному барометру экономики // РБК. Экономика. 2018.
 10. Молоканов В.М. Проблемы использования показателя ВВП как индикатора социально-экономического развития общества // Management issues. 2019. № 5(60), с. 178-188
 11. Головова Е.М. Теоретико-методологические основы исследования социально-экономических систем // Вестник АГТУ. Серия «Экономика». 2015. № 3
 12. Bell D. The coming of post-industrial society. Venture in social forecasting, New York, Collman Pub., 1973. 884 с.
 13. Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике / под ред. акад. РАН С.Ю. Глазьева и проф. В.В.Харитонова. — М.: Тривант, 2009
 14. Жиронкин С. А., Гасанов М. А. Неоиндустриальная концепция структурных преобразований российской экономики // Вестник Томского государственного университета. Серия «Экономика». 2014. №4 (28), с. 14-24
 15. Хачатуров А. Е., Хачатуров-Тавризян Е. А., Старостенко Л.В. Инновационное развитие химической промышленности как локомотив неоиндустриализации // Компетентность / Competency (Russia). 2019. №

УДК 33

Роганова А.А., Хачатуров-Тавризян А.Е.

ИННОВАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРИНЦИПОВ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Роганова Анна Александровна, магистрантка 1 курса Института химии и проблем устойчивого развития;
e-mail: annaroganova@bk.ru

Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич, д.э.н., профессор
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Статья посвящена инновационному развитию нефтегазового комплекса. Рассматривается взаимосвязь макросистем потребления, экономики, науки и культуры и путь изменения парадигмы потребления. Анализируются инновационная деятельность ведущих нефтегазовых компаний России и проблемы развития научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ. Приводится значение формирования ключевых компетенций и внедрения интегрированных систем менеджмента.

Ключевые слова: инновационное развитие, нефтегазовый комплекс, НИОКР, инновационные кластеры, парадигма потребления, макросистемный анализ.

INNOVATIVE ACTIVITY IN THE OIL AND GAS INDUSTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT: PROBLEMS AND PROSPECTS

Roganova A.A., Khachaturov A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The article is devoted to the innovation development of the oil and gas industry. The relationship of the macrosystems of culture, science, economics and consumption and the way for changing the consumerist paradigm are considered. The research and development activities of the largest oil companies in Russia are analyzed. The importance of formation of core competencies and implementation of integrated management systems are examined.

Keywords: innovation development, oil and gas industry, R&D, innovative cluster, consumerist paradigm, macrosystem analysis.

На сегодняшний день население Земли приближается к 8 миллиардам. Вместе с экспоненциальным ростом населения возрастают экономические потребности, необходимость удовлетворения которых стимулирует интенсификацию экономической деятельности. Та парадигма потребления, что преобладает сегодня, была сформирована в условиях, когда природные ресурсы казались человечеству неограниченными. Привычная деятельность привела планету к точке бифуркации, и это требует замены парадигм производства и потребления, а также создания и активного внедрения новых моделей функционирования экономики для обеспечения устойчивого развития.

Несмотря на необычайно пеструю картину мира, наполненного, помимо объективных факторов, обилием субъективных (индивидуальных и коллективных) факторов, в нём сложились и автономно развиваются, взаимодействуя, четыре макросистемы:

- 1) система потребления с её политико-институциональными структурами;
- 2) производственно-экономическая система;
- 3) система науки, техники и технологии;
- 4) система культуры (в т. ч. подсистема «образование») [1, 2].

Автор работ [1, 2] И.И. Кретов отмечал, что именно макросистема потребления определяет направления

развития других макросистем. Однако, социальные изменения получают в основном культурную мотивацию. Культура играет совсем иную роль, чем та, которая ей отводилась прежде. Она представляет собой некий «локомотив», который тянет за собой цепочку последующих изменений образа мыслей и образа действий.

Для обеспечения устойчивого развития деятельность как каждого отдельного человека, так и целых государств должна быть ориентирована на ресурсосбережение и восстановление окружающей среды, чтобы сохранить мир для будущих поколений. Идея заключается в том, что макросистеме производства и экономики отводится особая роль как в изменении парадигмы потребления, так и в достижении целей устойчивого развития в целом. Для этого результат экономического использования природного капитала должен направляться на уменьшение его потребления, а именно, на развитие систем науки и культуры.

Рассмотрим взаимодействие этих макросистем на примере нефтегазового комплекса. Нефтегазовая отрасль является одним из главных эксплуататоров природного капитала. Поэтому доходы от добычи нефти и газа должны направляться не на дальнейшее её увеличение, а на сохранение и восстановление ресурсов. В течение последних лет известные запасы нефти практически не увеличиваются, что заставляет ожидать в ближайшее время возникновение её

дефицита. При этом объёмы потребления нефти продолжают расти [3]. Снижение темпов открытий нефтяных месторождений делает очевидным то, что большая часть нефти уже обнаружена. Поэтому, человечеству стоит задуматься о максимально рациональном использовании оставшихся запасов.

Основной путь использования углеводородного сырья, которого до сих пор придерживаются многие страны – экспортно-сырьевой. При этом большая доля добываемых углеводородов используется по топливному варианту, то есть сжигается, что сопровождается выбросами углекислого газа. По данным Организации стран-экспортёров нефти [4], почти половина потребляемой в мире нефти расходуется на дорожный транспорт, и лишь около 13% используется как сырьё для нефтехимической промышленности. С учётом того, что производство автомобилей стремительно возрастает, а электрическая часть автопарка растёт довольно медленно, потребление нефти на транспорт будет также увеличиваться. В России же четверть потребляемой нефти используется в нефтехимии, однако, это также довольно низкий показатель, так как данные приведены на ту часть нефти, которую страна не отправила на экспорт (рис. 1).

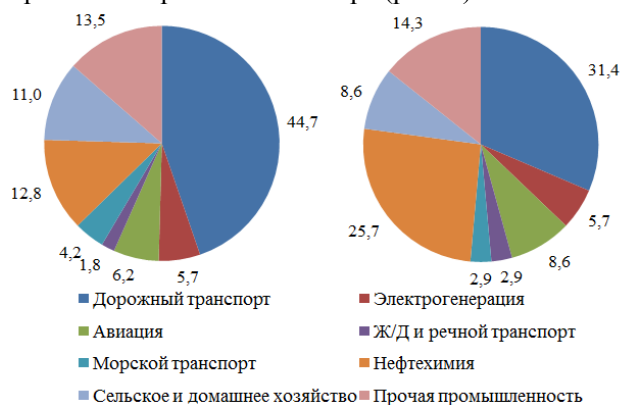


Рис. 1. Потребление нефти по отраслям, в мире и в России, 2015 г., % [4]

Эти факторы не просто сдерживают развитие экономики, а в случае неблагоприятных глобальных условий, аналогичных тем, что мы наблюдаем сегодня, могут явиться причиной кризиса, который погубит экономики отдельных государств.

Другой, не менее важной проблемой современного нефтегазового комплекса России является низкая степень его экологизации и переработки отходов. Образование значительных количеств отходов снижают экономическую эффективность предприятий нефтегазовой отрасли за счет необходимости отчуждения территории предприятий под их хранилища, увеличения экологических платежей за хранение отходов и выбросы загрязняющих веществ. Так, по данным Федеральной службы государственной статистики [5], за последние 15 лет образование отходов производства и потребления заметно возросло, и основная масса отходов приходится на добычу топливно-энергетических полезных ископаемых (рис. 2).

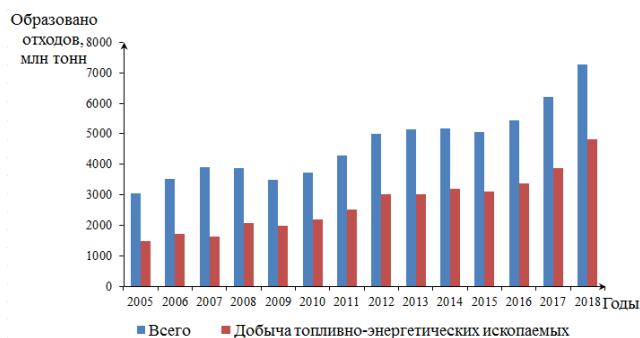


Рис. 2. Динамика образования отходов производства и потребления [5]

Новые технологии и инновации могут значительно уменьшить потребление природных ресурсов, а также сократить эмиссии и потери. Стратегия развития нефтегазовой отрасли должна быть основана на проектировании и финансировании инновационных кластеров и научно-исследовательских центров, а также сотрудничестве с университетами в рамках подготовки персонала для формирования концентрированно-интерактивного управления на предприятиях.

В ходе работы был проведён анализ открытых отчётов ведущих нефтяных компаний России (Роснефть, ЛУКОЙЛ, Газпром нефть, Татнефть, Сургутнефтегаз) [6-10] за 2018 год с целью получения информации о финансировании и проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР). Так, доля расходов на НИОКР или аналогичную деятельность в выручке в вышеперечисленных компаниях составила от 0,4% (Роснефть) до 0,1% (Сургутнефтегаз). Также анализ позволил сделать следующие выводы:

- 1) понятия «НИОКР», «инновация», «технология» и «модернизация» в нефтегазовой отрасли чётко не определены;
- 2) доля НИОКР ниже в более мелких компаниях или даже упоминание таких работ отсутствует в годовых отчётах;
- 3) в затраты на НИОКР компании включают расходы по исследованию и разработке новых месторождений, потенциальный результат которых – только наращивание объёмов добычи.

По целям НИОКР можно разделить на модернизационные и инновационные. Переход в шестой технологический уклад не может быть осуществлён за счёт улучшения технологий, соответствующих четвёртому укладу. Многие из них достигли предела модернизации, поэтому следует концентрировать внимание на НИОКР, направленных на создание принципиально новых технологий. При этом важную роль играет человеческий капитал, а именно формирование экономики знаний.

Суммируя вышесказанное, можно сказать, что для развития инновационной деятельности нефтегазовой отрасли на законодательном уровне, или же общими усилиями ведущих компаний, необходимо определить:

- 1) инновационные цели НИОКР;

2) обязательность проведения инновационных НИОКР;

3) размер затрат на инновационные НИОКР.

При формировании программ НИОКР для повышения эффективности как отдельных предприятий, так и экономики в целом, необходимо учитывать, что ведущую роль играет развитие ключевых компетенций. На стыке технологических укладов для формирования стратегии важно понимать, какие компетенции способны в перспективе обеспечивать конкурентоспособность и устойчивое развитие, а какие теряют актуальность [11].

Сегодня нефтяные компании являются также основными игроками на энергетическом рынке. Однако ограниченность ресурсов и дальнейшая невозможность с экологической точки зрения использовать углеводороды для получения энергии стимулируют переход на альтернативные источники энергии. Зарубежные нефтяные компании уже принимают активное участие в вопросах развития альтернативной энергетики [12]. Инвестиции в новые технологии позволяют нефтяным компаниям оставаться рентабельными в условиях вынужденного сокращения добычи и использования углеводородов как энергетических ресурсов и трансформироваться в энергокомпании, не связанные со сжиганием углеводородов. Нефтегазовая отрасль является основой экономики России, поэтому ей как никогда следует предпринять все усилия, чтобы в дальнейшем остаться участником энергетического рынка.

Важным шагом на пути к устойчивому развитию является внедрение интегрированных систем менеджмента. Так, интеграция систем менеджмента качества, экологического и энергетического менеджмента позволяет не просто снизить воздействие на окружающую среду и использование природного капитала, а увеличить за счёт этого прибыль и конкурентоспособность предприятия.

Список литературы

1. Кретов И. Макросистемный анализ современного маркетинга. // Директор. 2003. Вып. 3. 53 с. [электронный ресурс] URL: <http://legprom.net/print.php?id=1570> (дата обращения 12.03.2020).

2. Кретов И. И. Методология современного международного маркетинга: Автореферат. М.: ВНИИ внешнеэкономических связей при

Министерстве экономики Российской Федерации, 1998. 27 с.

3. BP Statistical Review of World Energy. British Petroleum. 2019 [электронный ресурс] URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/xlsx/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-all-data.xlsx> (дата обращения 24.11.2019).

4. Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook. 2016 [электронный ресурс] URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf (дата обращения 8.12.2019).

5. Федеральная служба государственной статистики. Отходы производства и потребления [электронный ресурс] URL: <https://www.gks.ru/folder/11194> (дата обращения 20.11.2019).

6. Годовой отчет ПАО «НК «Роснефть» за 2018 год [электронный ресурс] URL: https://www.rosneft.ru/upload/site1/document_file/a_report_2018.pdf (дата обращения 12.03.2020).

7. Годовой отчет ПАО «Лукойл» за 2018 год [электронный ресурс] URL: <https://lukoil.ru/FileSystem/9/445658.pdf> (дата обращения 12.03.2020).

8. Годовой отчет ПАО «Газпром нефть» за 2018 год [электронный ресурс] URL: https://ir.gazpromneft.ru/fileadmin/user_upload/documents/annual_reports/gpn_ar18_rus_1909.pdf (дата обращения 12.03.2020).

9. Годовой отчет ПАО «Татнефть» за 2018 год [электронный ресурс] URL: https://www.tatneft.ru/storage/block_editor/files/c5fa65350156466f797519211fbd78b6a35a8969.pdf (дата обращения 12.03.2020).

10. Годовой отчет ПАО «Сургутнефтегаз» за 2018 год [электронный ресурс] URL: <http://www.surgutneftegas.ru/download.php?id=27049> (дата обращения 12.03.2020).

11. Лукутина М. В., Хачатуров А. Е. Развитие ключевых компетенций компании / Менеджмент в России и за рубежом. 2015. № 5. С. 18–27.

12. Петелева В. Зарубежные нефтяные компании стали больше вкладывать в возобновляемые источники энергии [электронный ресурс] URL: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2017/11/09/741038-bolshe-vkladivat-v-vozobnovlyаемie-istochniki> (дата обращения: 13.03.2020).

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 2 (225)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9

