

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Таюрский Д.А.

\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

подписано электронно-цифровой подписью

### Программа дисциплины

Спецпрактикум: Физические методы исследования органических соединений Б1.В.ОД.13

Специальность: 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Органическая химия

Квалификация выпускника: Химик. Преподаватель химии

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Чмутова Г.А.

**Рецензент(ы):**

Антипин И.С.

#### **СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Антипин И. С.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 770117

Казань  
2017

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) профессор, д.н. (профессор) Чмутова Г.А. Кафедра органической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Galina.Tschmutowa@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины "Спецпрактикум: Физические методы исследования органических соединений" является подготовка студентов в рамках специализации по органической химии к научно-исследовательской деятельности для решения задач, связанных с идентификацией органических соединений, изучением их состава, строения и реакционной способности. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы представления о современных возможностях решения структурных задач разного уровня, умения делать правильный выбор метода(ов) для получения достоверной информации и интерпретировать полученные результаты.

Основные задачи изучения дисциплины состоят в получении студентами опыта по практическому применению важнейших физических методов, пониманию блок-схем физических приборов, методов извлечения полезной информации из полученных данных и их интерпретации при решении конкретных химических задач.

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел "Б1.В.ОД.13 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и относится к обязательным дисциплинам. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Данная дисциплина относится к вариативной части блока дисциплин Б1 учебного плана подготовки бакалавров по направлению 'Химия' по профилю 'Органическая химия'. Полученные знания необходимы студентам при подготовке, выполнении и защите выпускной квалификационной работы и решении научно-исследовательских и производственно-технологических задач в будущей профессиональной деятельности (идентификация соединений, определение степени их чистоты, природы примесей, получение информации о геометрии соединений, характеристиках магнитных и оптических свойств веществ с молекулярной и супрамолекулярной структурой т.д.).

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-7 (общекультурные компетенции)	готовностью к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
ОПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач
ОПК-2 (профессиональные компетенции)	владением навыками химического эксперимента, синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций
ОПК-3 (профессиональные компетенции)	способностью использовать теоретические основы фундаментальных разделов математики и физики в профессиональной деятельности
ОПК-6 (профессиональные компетенции)	владением нормами техники безопасности и умение реализовать их в лабораторных и технологических условиях

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-3 (профессиональные компетенции)	владением системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания
ПК-5 (профессиональные компетенции)	способностью приобретать новые знания с использованием современных научных методов и владение ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественнонаучное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций
ПСК-1	способностью использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия в профессиональной деятельности в соответствии с выбранной специализацией
ПСК-2	владением навыками химического эксперимента, основными методами получения и исследования химических веществ, используемыми в профессиональной деятельности в соответствии с выбранной специализацией

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

основы практического использования важнейших физических методов для решения химических проблем;  
принципы устройства (блок-схему) важнейших физических приборов;

2. должен уметь:

правильно выбрать метод или группу методов для решения той или иной химической задачи;

3. должен владеть:

навыками анализа тонкой структуры соединений на основе данных соответствующих методов;

4. должен демонстрировать способность и готовность:

уметь применять свои знания на практике

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных(ые) единиц(ы) 144 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 7 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

#### 4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

##### Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Масс-спектрометрия (электронный удар, хим. ионизация, MALDI-TOF...)	7	1-2	0	0	10	Отчет
2.	Тема 2. Дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ кристаллов, РДА ? порошковая кристаллография)	7	3-5	0	0	16	Отчет
3.	Тема 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>1</sup> H и <sup>13</sup> C	7	6-8	0	0	16	Отчет
4.	Тема 4. Колебательная спектроскопия (ИК и КРС)	7	9-10	0	0	10	Отчет
5.	Тема 5. Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)	7	11-12	0	0	10	Отчет
6.	Тема 6. Высокоэффективная жидкостная хроматография	7	13-14	0	0	12	Отчет
7.	Тема 7. Определение размеров наночастиц в растворе методом динамического светорассеяния	7	15-16	0	0	10	Отчет
	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	Зачет
	Итого			0	0	84	

#### 4.2 Содержание дисциплины

##### Тема 1. Масс-спектрометрия (электронный удар, хим. ионизация, MALDI-TOF...)

##### *лабораторная работа (10 часа(ов)):*

Подготовка образцов к съемке масс-спектров индивидуальных веществ и смесей. Получение масс-спектра на приборе MX-1321A (электронный удар) с последующей расшифровкой. Получение масс-спектра на приборе Finnigan Dynamo (метод MALDI/TOF) с последующей компьютерной расшифровкой. Работа с компьютерными базами данных масс-спектров.

##### Тема 2. Дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ кристаллов, РДА ? порошковая кристаллография)

##### *лабораторная работа (16 часа(ов)):*

Знакомство с различными модификациями оборудования для РСА, с методикой обработки экспериментальных данных, с базами данных РСА для различных соединений. Регистрация и расшифровка рентгенограмм кристалла и порошка.

### **Тема 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$**

#### **лабораторная работа (16 часа(ов)):**

Подготовка образцов к съемке спектров ЯМР. Получение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  высокого качества на спектрометре Unity 300. Регистрация параметров спектра ЯМР (химсдвиги, константы спин-спинового взаимодействия, интегральные интенсивности). Расшифровка спектров ЯМР по зарегистрированным параметрам и идентификация структуры соединения. Получение двумерного спектра и расшифровка на его основе структуры соединения

### **Тема 4. Колебательная спектроскопия (ИК и КРС)**

#### **лабораторная работа (10 часа(ов)):**

Подготовка образцов к съемке ИК-спектров органических веществ в различных агрегатных состояниях. Съемка и расшифровка ИК-спектров.

### **Тема 5. Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)**

#### **лабораторная работа (10 часа(ов)):**

Подготовка образцов к съемке УФ-спектров индивидуальных веществ и смесей. Практическая работа-определение основных характеристик электронного спектра поглощения образца:  $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\epsilon_{\text{макс}}$  Проверка выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера. Изучение влияния заместителей при хромофоре на УФ спектры. Спектры флуоресценции органических соединений. Диаграмма Яблонского. Характеристики спектров испускания. Флуорофоры. Аппаратура для флуоресцентной спектроскопии. Влияние растворителей на спектры флуоресценции. Тушение флуоресценции. Применение флуоресценции. Практическая работа : знакомство с прибором, подготовка образца, изучение тушения флуоресценции.

### **Тема 6. Высокоэффективная жидкостная хроматография**

#### **лабораторная работа (12 часа(ов)):**

Практическая работа - основные принципы и последовательность работы на высокоэффективной жидкостной хроматографической системе: подготовка элюента, сорбента, пробы; учет полярности элюента при смене метода; основные характеристики насоса, детектора, автодозатора; разделение нескольких органических кислот методом. Проведение эксперимента по стандартной методике.

### **Тема 7. Определение размеров наночастиц в растворе методом динамического светорассеяния**

#### **лабораторная работа (10 часа(ов)):**

Практическая работа - подготовка пробы; основы работы на анализаторе размеров наночастиц Zetasizer Nano ZS; определение размера частиц в растворе биополимера; интерпретация полученных данных.

## **4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)**

<b>N</b>	<b>Раздел Дисциплины</b>	<b>Семестр</b>	<b>Неделя семестра</b>	<b>Виды самостоятельной работы студентов</b>	<b>Трудоемкость (в часах)</b>	<b>Формы контроля самостоятельной работы</b>
1.	Тема 1. Масс-спектрометрия (электронный удар, хим. ионизация, MALDI-TOF...)	7	1-2	подготовка к отчету	8	отчет

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
2.	Тема 2. Дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ кристаллов, РДА ? порошковая кристаллография)	7	3-5	подготовка к отчету	10	отчет
3.	Тема 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$	7	6-8	подготовка к отчету	10	отчет
4.	Тема 4. Колебательная спектроскопия (ИК и КРС)	7	9-10	подготовка к отчету	8	отчет
5.	Тема 5. Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)	7	11-12	подготовка к отчету	8	отчет
6.	Тема 6. Высокоэффективная жидкостная хроматография	7	13-14	подготовка к отчету	8	отчет
7.	Тема 7. Определение размеров наночастиц в растворе методом динамического светорассеяния	7	15-16	подготовка к отчету	8	отчет
	Итого				60	

### 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- компьютерные презентации ряда образцов
- демонстрация работающих приборов
- работа на приборах

### 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

#### Тема 1. Масс-спектрометрия (электронный удар, хим. ионизация, MALDI-TOF...)

отчет , примерные вопросы:

Масс-спектрометрия органических соединений. Основная идея метода, области применения. Различные типы приборов. Хроматомасс-спектрометрия, ее возможности и ограничения. Различные методы ионизации, возможности и ограничения. Масс-спектры электронного удара, их значимость для анализа органических соединений. Неочевидность интерпретации. Приемы расшифровки: выявление присутствия гетероатомов, закономерности фрагментации углеродного скелета. Порядок обработки масс-спектра. Компьютерные методы обработки. Получение масс-спектра на приборе MX<sup>+</sup>1321A (электронный удар) с последующей расшифровкой. Получение масс-спектра на приборе Finnigan Dynamo (метод MALDI/TOF) с последующей компьютерной расшифровкой. Работа с компьютерными базами данных масс-спектров.

## **Тема 2. Дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ кристаллов, РДА ? порошковая кристаллография)**

отчет , примерные вопросы:

Типы кристаллов, их симметрия. Понятие трансляции, кристаллической решетки, сингонии, элементарной ячейки, пространственной группы. Дифракция рентгеновских лучей, амплитуда рассеяния, структурный фактор, электронная плотность. Методы получения дифракционной картины, измерение интенсивностей. Расшифровка и уточнение структуры. Точность определения геометрических параметров. Возможности и ограниченность метода. Автоматизация рентгеноструктурного анализа. Основные элементы конструкции оборудования для РСА.

## **Тема 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C**

отчет , примерные вопросы:

Спектроскопия ЯМР. Основы метода: магнитные свойства ядер, условия резонанса. Химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие ядер, константы спин-спинового взаимодействия. Протонный магнитный резонанс. Шкала химических сдвигов, Спектры первого порядка. Классификация спиновых систем. Спиновые системы АВ, АХ, АВХ. Спектроскопия ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C. Двумерная спектроскопия. Основные принципы устройства и работы спектрометров ЯМР. ЯМР спектрометр с непрерывным возбуждением спиновой системы. ЯМР спектрометр с импульсным возбуждением спиновой системы и последующим Фурье-преобразованием спада свободной индукции.

## **Тема 4. Колебательная спектроскопия (ИК и КРС)**

отчет , примерные вопросы:

Основы классической теории колебательных спектров (ИК и КРС-спектроскопия). Природа и форма полос в спектре. Характеристические частоты. Основные диапазоны проявления характеристических частот в колебательных спектрах органических соединений различных классов. Основные элементы конструкции спектрометров. ИК Фурье - спектрометрия. Методика измерения: материал кювет, требования к образцам, чувствительность метода.

## **Тема 5. Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)**

отчет , примерные вопросы:

Электронная спектроскопия. Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ области спектра. Классификация и отнесение электронных переходов. Термины, применяемые при обсуждении УФ спектров. Аппаратура для УФ спектроскопии (основные элементы конструкции спектрометров,; материал кювет, требования к образцам, чувствительность метода, методики измерений). Влияние растворителей на УФ спектры. Правила Вудворда.

## **Тема 6. Высокоэффективная жидкостная хроматография**

отчет , примерные вопросы:

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Основы ВЭЖХ; селективность и эффективность системы. Расчет данных характеристик; принципы деления ВЭЖХ на аналитическую и препаративную; основные методы ВЭЖХ; характеристики инструментария, используемого в ВЭЖХ.

## **Тема 7. Определение размеров наночастиц в растворе методом динамического светорассеяния**

отчет , примерные вопросы:



Понятие дзета-потенциала; основные теории, описывающие явление и рассчитывающие значение дзета-потенциала; применение дзета-потенциала при установлении стабильности коллоидных систем; определение значения дзета-потенциала методом рассеяния света, а также другими методами; теоретические основы определения значения дзета-потенциала на анализаторе размеров наночастиц фирмы Малверн, схема прибора. Основы теории рассеяния света; соотношение интенсивности рассеянного света с размером частиц коллоидной системы; использование метода динамического светорассеяния при определении размеров частиц в растворе. Схема прибора; интерпретация полученных данных.

### **Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к зачету:

По окончании спецпрактикума "Физические методы исследования органических соединений" студенты представляют экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения практических работ.

#### **7.1. Основная литература:**

1. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I. 2013. (Для студентов и аспирантов химического и биологического факультетов) Подробности: [http://kpfu.ru/publication?p\\_id=68614](http://kpfu.ru/publication?p_id=68614)

2. Каратаева, Ф.Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии: [учебное пособие] / Ф. Х. Каратаева, В. В. Клочков. - Казань: Казанский университет, 2013. - 214 с. 1: Общая теория ЯМР. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . - 2013. - 130 с.:

3. Шабаров Ю. С. Органическая химия. [Электронный ресурс]. - 5-е изд., стер. - Санкт-Петербург: Лань, 2011. - 848 с.

Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php.pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4037](http://e.lanbook.com/books/element.php.pl1_cid=25&pl1_id=4037)

4. Якимова Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии [Текст: электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / Л. С. Якимова ; Казан. федер. ун-т, Хим. ин-т им. А. М. Бутлерова, Каф. орган. химии. - Электронные данные (1 файл: 0,67 Мб) .? (Казань : Казанский федеральный университет, 2015) .? Загл. с экрана .? Для 2-го семестра .? Вых. дан. ориг. печ. изд.: Казань, 2015 .? Режим доступа: только для студентов и сотрудников КФУ .? .

5. Современные физико-химические методы исследования в органической химии : учебно-методическое пособие к спецпрактикуму по физическим и физико-химическим методам исследования / Казан. федер. ун-т, Хим. ин-т им. А. М. Бутлерова ; [авт.-сост.: к.х.н. В. А. Бурилов и др.] .? Казань : [Казанский университет], 2014 .? 131 с.

#### **7.2. Дополнительная литература:**

1. Камалова Д. И., Салахов М. Х. Лекции по прикладной инфракрасной спектроскопии: учебное пособие. Казань Казанский государственный университет, 2009. - 167 с.

2. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. // Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в органической химии. - Казань, 2007.- 154 с.

3. Бердников, Евгений Александрович.

Задачи и упражнения по ЯМР-спектроскопии в органической химии : [учеб. пособие] / Е.А. Бердников, М.А. Казымова ; Казан. гос. ун-т, Хим. ин-т им. А.М. Бутлерова, Науч.-образоват. центр Казан. гос. ун-та 'Материалы и технологии XXI века' .? Казань : [КГУ], 2007 .? ; 294 с. 1 .? 2007 .? 103 с

4. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости [Электронный ресурс]. - М.: Физматлит, 2010. - 384 с.

Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=2151](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=2151)

#### **7.3. Интернет-ресурсы:**

База данных ЯМР-характеристик химических соединений - <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de>

База химических и физико-химических свойств соединений, 2013 - <http://chemeo.com>

.Материалы курса для студентов Факультета молекулярной и биологической физики МФТИ, 2012 - <http://bio.fizteh.ru/student/files/fizmetody>

Материалы курса Физические методы исследования макромолекул и биологических объектов для студентов Саратовского государственного университета, 2012 - <http://optics.sgu.ru/library/education/structurestudy>

Спектральная база данных органических соединений, 2012 - [http://sdfs.riodb.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdfs.riodb.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)**

Освоение дисциплины "Спецпрактикум: Физические методы исследования органических соединений" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Компьютерный класс, представляющий собой рабочее место преподавателя и не менее 15 рабочих мест студентов, включающих компьютерный стол, стул, персональный компьютер, лицензионное программное обеспечение. Каждый компьютер имеет широкополосный доступ в сеть Интернет. Все компьютеры подключены к корпоративной компьютерной сети КФУ и находятся в едином домене.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "БиблиоРоссика", доступ к которой предоставлен студентам. В ЭБС "БиблиоРоссика" представлены коллекции актуальной научной и учебной литературы по гуманитарным наукам, включающие в себя публикации ведущих российских издательств гуманитарной литературы, издания на английском языке ведущих американских и европейских издательств, а также редкие и малотиражные издания российских региональных вузов. ЭБС "БиблиоРоссика" обеспечивает широкий законный доступ к необходимым для образовательного процесса изданиям с использованием инновационных технологий и соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС "ZNANIUM.COM" содержит произведения крупнейших российских учёных, руководителей государственных органов, преподавателей ведущих вузов страны, высококвалифицированных специалистов в различных сферах бизнеса. Фонд библиотеки сформирован с учетом всех изменений образовательных стандартов и включает учебники, учебные пособия, УМК, монографии, авторефераты, диссертации, энциклопедии, словари и справочники, законодательно-нормативные документы, специальные периодические издания и издания, выпускаемые издательствами вузов. В настоящее время ЭБС ZNANIUM.COM соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.

компьютерный проектор

кодоскоп

парк приборов

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 04.05.01 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Органическая химия .

Автор(ы):

Чмутова Г.А. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Антипин И.С. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.