

ral cell are studied. It is shown that linear correlation dependence (compensation effect) exists between the enthalpy (heat) and entropy of adsorption. It is stressed that the main prerequisite for the existence of compensation effect is the similarity of the van-der-waalsian character of the interaction between the adsorbate and adsorbent.

1. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. -Минск: Изд-во Университетское, 1989.
2. Карапетьянц М.Х. // Журн. физ. химии. -1966. -**40**, № 11. -С. 2805—2812.
3. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 12. -С. 89—102.
4. Everett D.H. // Trans. Faraday Soc. -1950. -**46**, № 11. -Р. 957—969.
5. Low J.T. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 1. -Р. 67—71.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.

7. Barrer R.M., Rees L.V.C. // Trans. Faraday Soc. -1961. -**57**, № 6. -Р. 999—1007.
8. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. -М.: Наука, 1967.
9. Atkinson D., Curthoys G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. -1981. -**77**, № 4. -Р. 897—907.
10. Рощина Т.М., Глазкова С.В., Зубарева Н.А., Хрычева А.Д. // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 2. -С. 340—346.
11. Жукова А.И., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 923—930.
12. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2009. -**75**, № 10. -С. 72—77.
13. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Bondarenko S.V., Akseenko E.V. // Colloids and Surf. A. -2004. -**245**, № 1—3. -Р. 169—176.
14. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Штах Х., Аксенько Е.В. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 5. -С. 1309—1316.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского, Киев

Поступила 07.06.2011

УДК 546.386+541.49:652

А.К. Трофимчук, В.Н. Лосев, Н.В. Гудыма

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Вопреки доминирующему в литературе мнению об образовании на поверхности химически модифицированных кремнеземов (ХМК) только комплексов $J-L_nM$ с $n = 1$ либо 2, показано, что Pd(II) в области Генри может образовывать с привитыми аминопропильными и меркаптопропильными группами и комплексы более сложного состава ($n > 2$). Вероятность образования таких комплексов, вплоть до координационно насыщенных, возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых лигандов, что обуславливает плохую воспроизводимость сорбционных свойств различных партий ХМК, а также сорбционно-фотометрических характеристик в случае образования окрашенных поверхностных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Среди большого разнообразия сорбентов, предлагаемых для концентрирования микроколичеств элементов, особого внимания заслуживают химически модифицированные кремнеземы (ХМК), так как они обеспечивают высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов. Немаловажную роль играет также отсутствие набухания, собственной окраски и люминесценции. Благодаря этому на основе комплексообразующих и ионообменных ХМК создано значительное количество методик определения элементов гибридными либо комбинированными методами. Многие из

них являются уникальными по своей селективности и чувствительности. Вместе с тем существенным недостатком ХМК является плохая воспроизводимость их сорбционных свойств от партии к партии, даже в том случае, когда процесс химического модифицирования кремнеземов одностадийно и не сопровождается образованием побочных продуктов на поверхности. Известны случаи, когда на ХМК с однотипными комплексообразующими функциональными группами, привитыми к поверхности, получены противоположные результаты по закономерностям сорбционного концентрирования [1—4].

Большинство исследователей высказывает мне-

© А.К. Трофимчук, В.Н. Лосев, Н.В. Гудыма, 2011

ние об островковом или случайном распределении функциональных групп, ковалентно связанных с поверхностью [5]. В обоих случаях подразумевается, что на поверхности ХМК имеются места с более плотным расположением групп, и, соответственно, с редким расположением групп. Следовательно, на поверхности возможно образование целого спектра комплексных соединений с разными координационными числами.

Однако в литературе существует почти единодушное мнение (за исключением работ [6, 7] и наших исследований [8—10]) о том, что на поверхности ХМК, независимо от степени заполнения поверхности металлом (М), образуются только координационно ненасыщенные по отношению к привитому лиганду (L) комплексы с соотношением L : М, равным 1:1 или 2:1. Это объясняется ограничением степени свободы привитых лигандов.

О составе образующихся поверхностных комплексов обычно судят по изотермам сорбции, а именно по соотношению мольных концентраций привитого лиганда и сорбируемого металла в области насыщения. По нашему мнению, это соотношение свидетельствует лишь о минимальном количестве лигандов в поверхностном комплексе, которое может удерживать металл на поверхности. Между тем, в области Генри, где $C_L \gg C_M$, возможно образование на поверхности комплексов L_nM , где $n > 2$. Вполне естественно, что мольная доля таких поверхностных комплексов в значительной степени зависит от поверхностной концентрации (плотности прививки) лигандов и характера их распределения, что, в свою очередь, связано с характеристиками кремнезема (удельной поверхностью, диаметром пор и их распределением в кремнеземной матрице).

Цель настоящей работы — сопоставление протолитических, комплексобразующих и сорбционных характеристик мезопористых силикагелей с ковалентно связанными с поверхностью аминопропильными (NH_2-C) и меркаптопропильными ($SH-C$) группами с различной поверхностной концентрацией; эти же свойства сопоставлены как в отсутствие, так и в присутствии привитых пропильных групп, занимающих "свободную" (не занятую привитыми комплексобразующими группами) поверхность силикагеля; определение влияния плотности

прививки аминопропильных, меркаптопропильных, а также N-аллил-N'-пропилтиомочевинных (АПТМ) групп на координационное состояние палладия (II) в поверхностных комплексах и их спектроскопические характеристики.

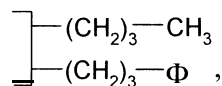
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза всех сорбентов, указанных в таблице, в качестве основы использовали Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0.06—0.16 мм) с удельной поверхностью 260 м²/г, определенной по низкотемпературной сорбции азота по БЭТ, и средним диаметром пор 12 нм [11].

Кремнеземы с ковалентно связанными с поверхностью комплексобразующими группами

Ковалентная функциональная группа	Обозначение сорбента	Функциональная группа	Концентрация привитых групп, ммоль/г	
			NH ₂	SH
Меркаптопропильная	SH-C	—(CH ₂) ₃ SH	—	0.78
			—	0.5
			—	0.35
			—	0.12
Аминопропильная	NH ₂ -C	—(CH ₂) ₃ NH ₂	0.85	—
			0.46	—
			0.25	—
			0.14	—
Меркаптопропильная и пропильная	SH : Pr-C	—(CH ₂) ₃ SH —(CH ₂) _s CH ₃	—	0.45
			—	0.30
			—	0.12
Аминопропильная и пропильная	NH ₂ : Pr-C	—(CH ₂) ₃ NH ₂ —(CH ₂) ₂ CH ₃	0.46	—
			0.26	—
			0.14	—

Модифицирование проводили по единой методике: к 50 г силикагеля, предварительно высушенного при 200 °С, приливали 150 см³ абсолютного толуола и 0.01—0.1 моль модификатора для получения химически модифицированных силикагелей (ХМС) с различной поверхностной концентрацией привитых лигандов. Смесь нагревали до кипения в реакторе с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 6 ч. Затем ХМС промывали в аппарате Сокслета толуолом на протяжении 48 ч. Промытый продукт сушили в вакууме 2·10³ Па при температуре 100 °С.

Для получения мезопористых сорбентов с различным мольным соотношением комплексобразующих и пропильных групп общей формулы



где Φ — NH_2 либо SH -группы, готовили в толуоле смесь, состоящую из соответствующего органофункционального силана и пропилтриэтоксисилана с различным мольным соотношением, с общим содержанием модификаторов 0.1 моль. Далее осуществляли синтез по приведенной выше методике.

АПТМС синтезировали по методике, данной в работе [12]. В качестве модификаторов использовали коммерческие препараты 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилметоксисилан, а также 3-метоксипропилсилан фирмы Merck (таблица).

Потенциометрическое титрование ХМС проводили по стандартной методике [13] с применением стеклянного электрода и рН-метра МА-150. Ионную силу растворов поддерживали равной 1 моль/дм³ с помощью KNO_3 марки х.ч.

Спектры диффузного отражения в области 380—720 нм регистрировали на спектроколориметре Пульсар. Спектры приведены в координатах $F(R) = (1-R)^2/2R$ (функция Гуревича–Кубелки–Мунка) — λ (длина волны).

Исходный раствор палладия (II) готовили растворением точной навески коммерческого препарата PdCl_2 квалификации ч. в 1 М HCl . Точную концентрацию устанавливали гравиметрически диметилглиоксимом [14]. Необходимую кислотность создавали добавлением HCl или NaOH и контролировали рН-метром. Равновесную концентрацию палладия определяли атомно-абсорбционным методом с пламенным атомизатором (ацетилен—воздух) на спектрофотометре Analyst 800 фирмы Perkin–Elmer.

Распределение палладия исследовали в статическом режиме, для этого в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 см³ вводили раствор металла, добавляли NaOH или HCl для создания необходимой кислотности, доводили деионизованной водой до 10 см³. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение необходимого для достижения равновесия времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Аминокремнеземы являются наиболее простой моделью для исследования взаимодействия между привитыми лигандами и силанольными группами поверхности. Состояние аминопропильных групп на поверхности ХМК изучалось рядом авторов различными

физическими методами [5]. Полученные данные свидетельствуют о том, что аминопропильные группы образуют водородные связи с непрореагировавшими силанольными группами и располагаются горизонтально либо наклонно относительно плоскости кремнезема. Нами сопоставлены протолитические свойства аминопропильных групп на поверхности силикагелей с протолитическими свойствами аминопропильных групп, находящихся совместно с пропильными группами, в зависимости от степени заполнения поверхности. В простейшем виде состояние привитых групп на поверхности такого силикагеля можно представить схемой *a*.

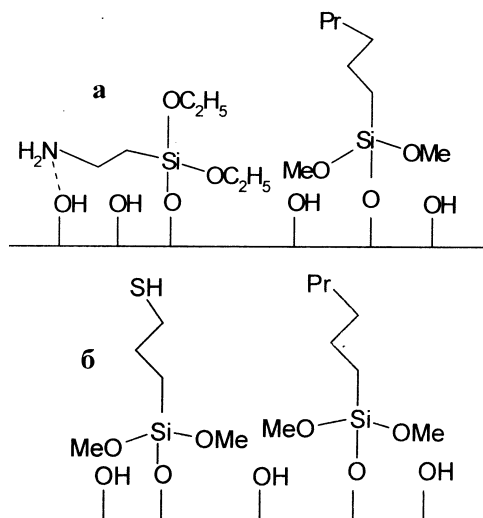


Схема расположения привитых групп на мезопористых сорбентах NH_2 :Pr-C (*a*) и SH :Pr-c (*б*).

Как видно из рис. 1, с уменьшением поверхностной концентрации аминопропильных групп на NH_2 -С кажущаяся константа протонирования (pK_a) уменьшается (кривая 1), что обусловлено усилением взаимодействия аминопропильных групп с силанольными группами поверхности. Подобная картина наблюдается и в случае сорбентов NH_2 :Pr-C, однако при одной и той же поверхностной концентрации аминопропильных групп их основность выше, чем на сорбентах NH_2 -С (кривая 2). Причем разность $pK_{\text{NH}_2:\text{Pr}} - pK_{\text{NH}_2}$ возрастает с увеличением степени заполнения поверхности пропильными группами. Это свидетельствует о том, что гидрофобные пропильные группы, несмотря на их вертикальное расположение относительно поверхности, все же оказывают влияние на образование водородной связи между привитыми ами-

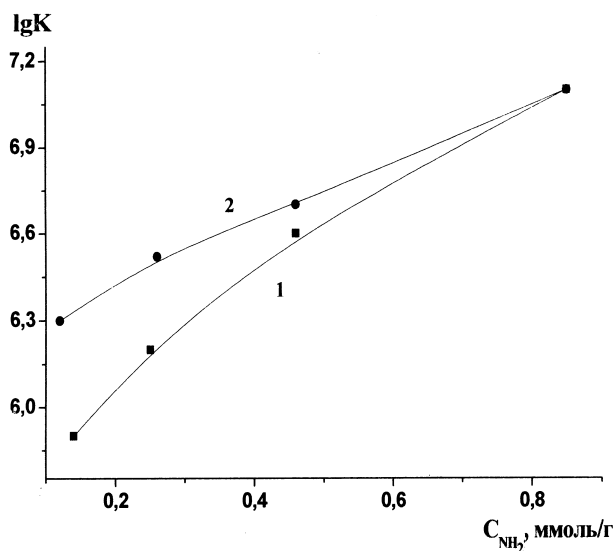


Рис. 1. Зависимость pK_a от концентрации привитых аминопропильных групп на сорбентах NH_2-C (1) и $2-NH_2:Pr-C$ (2).

нопропильными и силанольными группами поверхности.

Изменение pK_a аминопропильных групп и их поверхностной концентрации на сорбентах NH_2-C и $NH_2:Pr-C$ должно отражаться на процессах комплексообразования и, соответственно, сорбционной способности по отношению к ионам металлов. Это подтверждается рассмотренной нами сорбцией хлоридных комплексов $Pd(II)$, для которых характерно координационное число 4 со структурой плоского квадрата, обеспечивающей возможность образования координационно насыщенных соединений с ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема функциональными группами. Как видно из рис. 2, в оптимальных условиях сорбции при концентрации аминопропильных групп на NH_2-C 0.85 ммоль/г степень извлечения палладия (R) составляет 99 %, на аminosиликагеле с концентрацией аминопропильных групп 0.26 ммоль/г — 80 %, а при концентрации аминопропильных групп 0.15 ммоль/г — лишь 30 %. По всей видимости, столь резкое изменение сорбционной способности аminosиликагелей с понижением поверхностной концентрации аминопропильных групп обусловлено уменьшением как основности, так и их локальной концентрации. Согласно работе [6], при полном заполнении поверхности палладием на поверхности NH_2-C образуются комплексы $(RNH_2)_2PdCl_2$. Таким образом, чтобы палладий (II) в водном растворе дос-

таточно прочно фиксировался на поверхности NH_2-C , необходимо наличие центров координации как минимум с двумя аминопропильными группами. Естественно, что с уменьшением поверхностной концентрации лиганда доля таких благоприятных для координации металла центров будет уменьшаться, что и обуславливает ухудшение сорбционных свойств рассматриваемых ХМК. При одной и той же поверхностной концентрации аминопропильных групп сорбция палладия на $NH_2:Pr-C$ несколько выше, чем на NH_2-C (рис. 2), что может быть обусловлено как увеличением pK_a аминопропильных групп, так и их более равномерным распределением на поверхности.

Изучение протолитических свойств меркаптопропильных групп на сорбентах $SH-C$ и $SH:Pr-C$ усложняется тем, что меркаптосоединения являются слабыми кислотами ($pK_{C_2H_5SH} = 10.6$ [15]), и значения их pK_a определить потенциометрически сложно, так как при титровании меркаптопропильных групп растворами щелочей они могут взаимодействовать с силанольными группами, значения pK_a которых составляют около 4 [16]. Поэтому в качестве характеристики, определяющей протолитические свойства $-SH$ групп, мы воспользовались равновесным значением pH при контакте 0.1 г сорбента с 50 см³ бидистиллированной воды. Оказалось, что при одной и той же концентрации привитых меркаптопропильных групп pH растворов с $SH:Pr-C$ выше по сравнению с $SH-C$ неза-

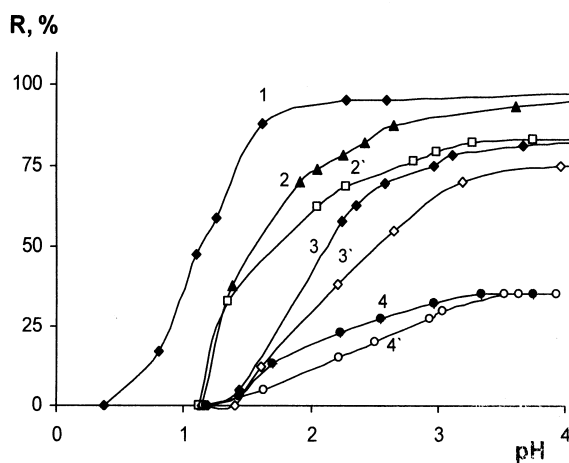


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $Pd(II)$ от pH на сорбентах NH_2-C с концентрацией аминопропильных групп, ммоль/г: 0.85 (1), 0.46 (2'), 0.25 (3'), 0.14 (4') и на $NH_2:Pr-C$ с концентрацией аминопропильных групп, ммоль/г: 0.46 (2), 0.26 (3) и 0.14 (4). $m_{сорб} = 0.1$ г, $V = 25$ см³, $t = 20$ °С.

висимо от степени заполнения поверхности. В случае сорбентов SH : Pr-C, у которых обе привитые группы расположены перпендикулярно либо наклонно относительно поверхности кремнезема (схема б), с уменьшением степени заполнения поверхности меркаптопропильными группами и одновременным увеличением количества пропильных групп рН растворов возрастает. Это можно объяснить тем, что в присутствии гидрофобных пропильных групп на поверхности создается среда, препятствующая взаимодействию меркаптогрупп с водой. Пропильные группы играют роль локального "поверхностного разбавителя" с низкой диэлектрической проницаемостью, что и обуславливает уменьшение степени электролитической диссоциации поверхностных меркаптопропильных групп.

Прочность комплексов палладия с серосодержащими лигандами значительно выше азотсодержащих [17]. Это прослеживается и при сравнении сорбционной способности меркаптопропильных и аминпропильных силикагелей. Если количественная сорбция палладия на NH₂-С происходит только при рН > 1, то на SH-С сорбентах количественное извлечение палладия достигается даже из 5 М растворов HCl [18]. Отражается это и на составе комплексов, образующихся на поверхности этих сорбентов при насыщении палладием. Как указывалось выше, на поверхности NH₂-С палладий при полном заполнении поверхности координируется с двумя лигандами, в то время как на поверхности SH-С образуется комплекс эквимолекулярного состава. Как видно из рис. 3, молярное соотношение L : М в области насыщения поверхности сорбента палладием близко к единице как на SH-С, так и на SH : Pr-C, и не зависит от поверхностной концентрации меркаптопропильных групп.

При низких концентрациях Pd(II) в растворе (область Генри) на поверхности рассматриваемых SH-С реализуются комплексы с более высоким координационным числом, что и обеспечивает высокие (>99.9 %) степени извлечения палладия (рис. 3). По всей видимости, с увеличением поверхностной концентрации меркаптопропильных групп увеличива-

ется доля комплексов с высоким координационным числом по отношению к привитому лиганду, в том числе координационно насыщенным соединений (Pd : S = 1:4). Подтверждением этому служат спектры диффузного отражения сорбированного Pd (II) одинаковой концентрации (C^к_{Pd}) на SH-С и АПТМС с различной концентрацией ковалентно связанных с поверхностью лигандов (C_L), при условии, что C_L >> C^к_{Pd}. Как видно из рис. 4, интенсивность окраски сорбентов при одной и той же поверхностной концентрации металла возрастает с увеличением концентрации привитых лигандов.

Подобное влияние концентрации групп на

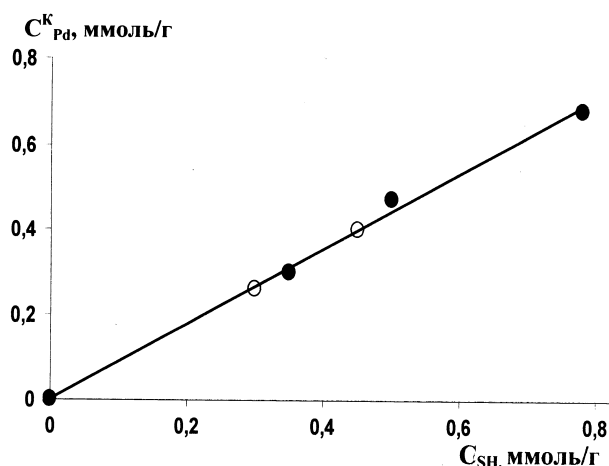


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости сорбентов SH-C (●) и SH : Pr-C (○) по отношению к Pd(II) от концентрации меркаптопропильных групп на их поверхности.

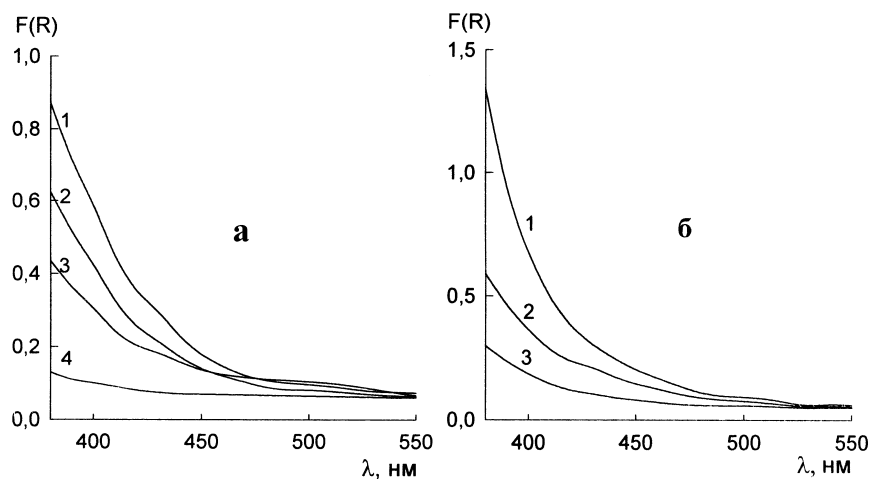
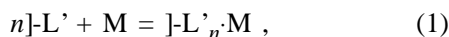


Рис. 4. СДО комплексов палладия (II), образующихся на поверхности МПС (а) и АТМС (б) с различным количеством привитых групп: C_{групп}, ммоль/г: 0.87 (1), 0.27 (2), 0.11 (3) (а); 0.55 (1), 0.30 (2), 0.12 (3) (б). C_{Pd}, мкг: 5 (1-3), 0 (4); 0.1 г сорбента, 2 М HCl.

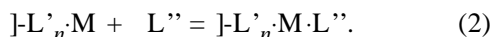
спектроскопические характеристики поверхностных комплексов наблюдалось нами и в случае сорбции рутения (III) кремнеземами, химически модифицированными различным количеством N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп [8].

Проведенные нами исследования, а также данные работ [6, 7] достаточно убедительно свидетельствуют о том, что на поверхности ХМК возможно образование не только комплексов состава ML либо ML_2 , но и комплексов с $n > 2$. Вероятность их образования возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых лигандов при сохранении условия $C_L \gg C_M^k$.

Возможность образования координационно насыщенных по отношению к привитому лиганду комплексов металлов в области Генри может существенно сказываться на образовании поверхностных смешанолигандных комплексов типа $\text{]-L}'_n\text{M}\cdot\text{L}''$. Синтез таких комплексов происходит в две стадии: в процессе сорбции металла на поверхности ХМК образуются комплексы состава:



затем сорбент обрабатывают раствором лиганда L'' , в процессе обработки на поверхности образуется смешанолигандный комплекс:



Как указано в работе [19], чем выше устойчивость комплексов ML' и чем ниже она для комплексов ML'' в растворах, тем больше возможность образования поверхностного смешанолигандного комплекса. Соответственно, необходимым условием образования таких комплексов является координационная ненасыщенность металла в поверхностном комплексе (1).

При сорбции палладия на поверхности силикагелей с привитыми серосодержащими лигандами с увеличением их поверхностной концентрации возрастает вероятность образования (в области Генри) поверхностных координационно насыщенных комплексов палладия ($\text{Pd} : \text{S} = 1:4$). Существование таких координационно насыщенных комплексов палладия, в свою очередь, ограничивает образование соответствующих смешанолигандных комплексов $\text{]-L}'_n\text{Pd}\cdot\text{L}''_{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$.

Подтверждение образования смешанолигандных комплексов палладия с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера (ТКМ), образующем с палладием интенсивно ок-

рашенные комплексы с максимумом поглощения при 540—550 нм, приведено на рис. 5. Интенсивность полосы поглощения в СДО при 540 нм, как видно из рисунка, при одной и той же концентрации палладия на поверхности уменьшается с увеличением концентрации меркаптопропильных групп. Данный эффект обусловлен возрастанием доли координационно насыщенных поверхностных комплексов палладия $\text{]-L}''_4\text{Pd}$ на поверхности SH-C и отсутствием координации внешнего лиганда — ТКМ. Слабая полоса поглощения при 620 нм (кривая 4) принадлежит окисленной форме ТКМ.

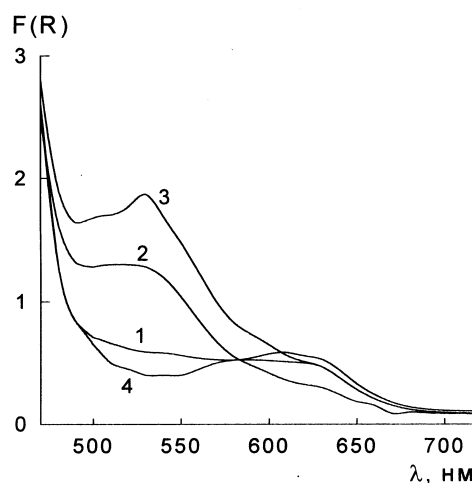


Рис. 5. СДО смешанолигандных комплексов палладия (II) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера на поверхности МПС. $C_{\text{групп}}$, ммоль/г: 0,87 (1), 0,27 (2), 0,11 (3). C_{Pd} , мкг: 5 (1–3), 0 (4); 0,1 г сорбента.

Таким образом, образование комплексов с различным количеством координированных лигандов, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, оказывает существенное влияние на составы образующихся поверхностных смешанолигандных комплексов и их спектроскопические характеристики, что в свою очередь будет оказывать значительное влияние на метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методов с их использованием.

РЕЗЮМЕ. Всупереч домінуючій в літературі думці про утворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) лише комплексів $\text{]-L}'_n\text{M}$ з $n = 1$ або 2, показано, що Pd(II) в області Генрі може утворювати з прищепленими амінопропільними та меркаптопропільними групами і комплекси більш складного складу ($n > 2$). Імовірність утворення таких комплексів, аж до координаційно насичених, зростає зі збільшенням поверх-

невої концентрації прищеплених лігандів, що обумовлює погану відтворюваність сорбційних властивостей різних партій ХМК, а також сорбційно-фотометричних характеристик у випадку утворення забарвлених поверхневих комплексів.

SUMMARY. It was shown, that Pd(II) in the Henry region can form complexes with grafted aminopropyl and mercaptopropyl groups]-L_nM with more complicated composition ($n > 2$) regardless of the dominant literature consideration about the formation of its complexes only with $n = 1$ or 2, on the surface of chemically modified silica gels (CMS). Probability of the formation of such complexes, up to the coordinative saturated, enhances with the increase of superficial concentration of grafted ligands, what causes bad repeatability of the sorption properties of different sets of CMS, as well as of the sorption-photometric characteristics in case of the formation of coloured superficial complexes.

1. Рунов В.К., Стретенкова Т.В., Пуховская В.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 11. -С. 43.
2. Рунов В.К., Стретенкова Т.В., Трофимчук А.К. и др. // Там же. -1994. -**49**, № 7. -С. 680.
3. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стретенкова Т.В. и др. // Там же. -1994. -**48**, № 12. -С. 1915.
4. Змиевская И.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. -М., 1988.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под

- ред. Г.В. Лисичкина. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
6. Яцимирский К.Б., Филиппов А.П., Карпенко Г.А. // Докл. АН СССР. -1980. -**251**, № 3. -С. 652.
 7. Филиппов А.П., Затовский В.М., Карпенко Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1981. -**17**, № 3. -С. 363.
 8. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Трофимчук А.К. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. -2006. -**49**, № 2. -С. 33.
 9. Trokhimchuk A.K., Tsyganovich E.A., Losev V.N., Buuko E.V. // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 461.
 10. Лосев В.Н. Автореф. ... докт. хим. наук. -Томск, 2007.
 11. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 1. -С. 88.
 12. Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 51.
 13. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
 14. Гинзбург С.И., Езерская И.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
 15. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
 16. Айлер Р. Химия кремнеземов. -М.: Мир, 1982. -Ч.1, 2.
 17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
 18. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 2. -С. 146.
 19. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Там же. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Научно-исследовательский центр "Кристалл", Россия

Поступила 02.06.2011

УДК 541.141

Е.М. Хоменко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЫ НОВг МЕТОДАМИ АБ ИНИТИО

Проведена оптимизация геометрии для основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы НОВг, рассчитаны колебательно-вращательные константы, а также интенсивности инфракрасного спектра поглощения методом многоконфигурационного самосогласованного поля в разных базисных наборах. Обсуждено влияние бирадикальной структуры триплетного состояния молекулы НОВг на реакцию рекомбинации $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{OH}$.

ВВЕДЕНИЕ. Участие галогенсодержащих соединений в фотокаталитическом цикле разложения озона в стратосфере стало объектом многочисленных исследований их спектроскопических ха-

рактеристик, фотохимии и реакционной способности этих молекул. Для понимания явлений, связанных с разрушением озонового слоя в стратосфере, необходимой становится детальная информа-

© Е.М. Хоменко, 2011