



УДК 541.542

Полярность и гидрофильность – фундаментальные независимые характеристики хроматографических неподвижных фаз

Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
Государственный университет «Дубна», Дубна*

Поступила в редакцию 25.03.2015 г.

На базе квантовохимических подходов, в частности, теории обобщенных зарядов, развиты представления о межмолекулярных взаимодействиях. Рассмотрена природа водородной связи и выведено выражение для ее энергии. Параметры минимума энергии использованы при разработке нового метода характеристики селективности хроматографических фаз, включающего в себя определение двух взаимно независимых характеристик неподвижных фаз, названных полярностью и гидрофильностью.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, полярность неподвижной фазы, газовая хроматография, энергия адсорбции, энергия водородной связи.

Polarity and hydrophilicity – principal independent characteristics of chromatographic stationary phases

Dolgonosov A.M.

*GEOKHI RAS, Moscow
State University «Dubna», Dubna*

The goal of this work is the development of a new method of classification of chromatographic stationary phases (SP) on the fundamental basis. In this paper, the well-known approaches Keesom and Debye, which are supplemented by conclusions of the theory of generalized charges (TGC) and a quantum-mechanical estimate of the parameters of the hydrogen bond. Generalized charge (GC) is a function of the number, state function, and distance from the point of interaction of the valence electrons of the molecule. TGC was a key instrument to describing the adsorption and create a method in general. With it derived an expression for the energy of intermolecular interactions, which comprises three independent terms: one term is a characteristic of the non-polar energy, which can be determined by means of generalized charges; second - the characteristic of polar forces associated with the presence of dipole moments in at least one of the interacting objects; third - the characteristic of hydrogen bond, which depends on the probability of its formation. Condition of their interference is determined by the equilibrium distance corresponding to the minimum of the total energy.

We propose and derive the relative characteristics of polar forces and hydrogen bonds, named «polarity» and «hydrophilicity», respectively. Polarity parameter is the ratio of square of the dipole moment to GC. Hydrophilicity parameter is the ratio of the probability of formation of the hydrogen bond to the GC. Thus, SP parameters involve two independent quantities - polarity and hydrophilicity.

Keywords: intermolecular interactions, the polarity of the stationary phase, gas chromatography, adsorption energy, energy of hydrogen bond

Введение

Теория межмолекулярных взаимодействий является базой для описания физико-химических явлений и термодинамических свойств веществ и материалов. В частности, корректное описание сил, возникающих между молекулами, важно для понимания таких явлений, как адсорбция, растворение, испарение и т.п.

Особый интерес представляют системы с ближним порядком строения – множество некристаллических объектов (к ним относятся газы и изотропные жидкости, т.е. вещества, находящиеся при температурах выше точки плавления, а также стекла). У межмолекулярного взаимодействия в системах с ближним порядком можно выделить три главных независимых члена: *неполярное взаимодействие* с энергией U_{np} (ван-дер-ваальсов потенциал с дисперсионным и отталкивательным членами, например, типа потенциала Леннарда-Джонса [1,2]), *полярное взаимодействие* с энергией U_{dp} (ориентационная связь Рейнгаума – Кеезома [3,4] и индукционная связь Дебая – Фалькенхагена [5,6]), и *водородная связь* с энергией E_H :

$$U_{12} = U_{np} + U_{dp} + n_H E_H, \quad (1)$$

где n_H – число водородных связей между молекулами «1» и «2».

В работе [7] из известных теоретических подходов для сил ориентационного и индукционного взаимодействий, дополненных выводами теории обобщенных зарядов [8-11] для поляризуемости и ван-дер-ваальсового взаимодействия, найдены неэмпирические выражения для первых двух членов формулы (1). Представления, развиваемые в теории обобщенных зарядов для описания ван-дер-ваальсовых сил, были многократно проверены в ходе наших исследований [12-17]. Теоретический подход, рассматривающий вычисления по формуле (1), способен по-новому охарактеризовать селективность хроматографических фаз – без привлечения эмпирических и, строго говоря, некорректных методов Роршнайдера, Мак-Рейнольдса и т.п. [18].

Цель настоящего сообщения – развитие теоретических представлений о межмолекулярном взаимодействии с использованием количественной оценки водородной связи, полярных и неполярных взаимодействий и разработка на этой базе нового метода характеристики селективности хроматографических фаз, впервые представленного в работе [7].

Теоретический анализ

Водородная связь. Существуют противоречивые взгляды на природу водородной связи – промежуточной по энергетике между ван-дер-ваальсовой и ковалентной связями. Часто ей приписывают и те, и другие свойства, конкретизируя их в виде донорно-акцепторных, кулоновских, дипольных сил, предполагая особую роль неподеленной пары, не выделяя, однако, специфичности водородной связи [19-21]. Мы исходим из того, что H-связь не объясняется классической электростатикой (ионными, дипольными или мультипольными силами), ее специфика состоит в квантовой природе, подобной природе ковалентной связи, в отличие от которой связь осуществляется не двумя (или более) электронами, а одним электроном атома водорода.

В работе [12] был исследован вопрос о нижней границе ковалентной связи, которая получается как пересечение характеристики, отражающей выведенную там общую закономерность, связывающую длину и энергию связи, с линией, ограничивающей снизу энергию связывающих электронов (по модулю) – в силу квантовой неопределенности их движения. Это ограничение вытекает из механического условия для стабильной составной частицы: потенциал, удерживающий электрон связи, должен быть не меньше его кинетической энергии. Кинетическая энергия электрона в силу квантовой неопределенности зависит от размера системы (r). Опуская простые выкладки, приведем условие для потенциала в области связи:

$$\varphi \geq \beta \frac{ea_0}{r^2}, \quad \beta \approx \frac{3}{16}, \quad (2)$$

где e - заряд электрона, a_0 – радиус Бора. Для диссоциации ковалентной связи необходимо удалить из области связи, по меньшей мере, два электрона, т.е. приложить энергию $2e\varphi$, а к диссоциации водородной связи приведет удаление одного электрона, поэтому энергия Н-связи оценивается как

$$E_H \approx -\frac{3}{16} \frac{e^2 a_0}{r_H^2} \quad (3)$$

Расстояние r_H в (3) не является длиной связи между атомом водорода и электроотрицательным атомом соседней молекулы. По смыслу эта величина является размером области, в которой распределен связывающий электрон (принадлежащий атому водорода, расположенному в этой области), поэтому величина r_H равна расстоянию между электроотрицательными атомами соседних молекул, т.е. функцией равновесного расстояния между молекулами r_{12} . Таким образом, расстояние r_{12} является согласно (3) единственным параметром для энергии Н-связи.

Удобным примером для описания Н-связи является вода. Из опыта известна длина связи О...О для димера воды, 0.298 нм [22], подстановка которой в формулу (3) дает величину 15.5 кДж/моль, что соответствует существующим оценкам энергии водородной связи в димере воды [23].

Свойство ковалентной связи образовывать жесткие валентные углы переносится и на родственную ей водородную связь, что ограничивает возможные конформации взаимодействующих молекул. При подходящих конформациях образуются Н-связи, что отражает величина n_H – число водородных связей, приходящихся на молекулу (мольное число Н-связей). Эта величина зависит от строения и расположения молекул и может принимать целочисленные значения. Рассматривая адсорбцию молекулы на неподвижной фазе, можно заметить, что число $n_H > 1$ соответствует специальным, так называемым аффинным взаимодействиям, при которых молекулы адсорбата и поверхности по расположению и строению являются комплементарными, отвечающими принципу соответствия «ключ-замок». Аффинные взаимодействия высокоэнергетичны, однако они подчиняются столь жестким условиям по форме и взаимному расположению молекул, что практически не встречаются в условиях газовой хроматографии. Менее жесткие условия определяют существование одиночной водородной связи, однако вероятность ее образования снижается благодаря конкуренции со стороны других взаимодействий. Например, при ближайшем расположении центров диполей,

оптимальном для ориентационного взаимодействия, могут отсутствовать условия для создания узконаправленной Н-связи между этими молекулами. Вследствие этого, актуальным для нашего исследования является случай образования одной Н-связи с некоторой вероятностью, совпадающей со средней величиной $\bar{n}_H \in (0,1)$.

Общее выражение для потенциальной энергии адсорбции молекулы

Для случая адсорбции молекулы “ m ” (с обобщенным зарядом Q_m и дипольным моментом μ_m) на неподвижной фазе (НФ) “ sp ” (со стандартной энергией U_0 и дипольным моментом μ_{sp}) с образованием n_H водородных связей в работе [7] была выведена формула для первых членов энергии адсорбции, включающая в себя:

1. энергию неполярного взаимодействия (между молекулами «1» и «2»)

$$U_{np12}(r) = Q_1 Q_2 u_b(r), \quad \text{где} \quad u_b(r) = \frac{e^2}{a_0} [1.938 \cdot 10^5 (r/a_0)^{-12} - 5.115 (r/a_0)^{-6}], \quad \text{что}$$

распространяется на случай адсорбции молекулы при замене обобщенного заряда стандартной энергией адсорбента (см. ниже, (10));

2. энергию индукционного взаимодействия

$$U_{D12} + U_{D21} = -(\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2) r^{-6}, \quad \text{где } \alpha \text{ — поляризуемость, связанная с обобщенным зарядом формулой } \alpha = aQ, \quad a = const \text{ (значение, см. (5));}$$

3. энергию ориентационного взаимодействия

$$U_{or12} = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} r^{-6}.$$

Член энергии водородной связи дополняет выражение до общего вида:

$$U_{m,sp}(r) = \left[U_0 (Q_m f(r) + 2c_1 \mu_m^2) - \frac{a}{r_b^6 \lambda^3} \mu_{sp}^2 \left(Q_m + \frac{c_2}{k_B T} \mu_m^2 \right) \right] \left(\frac{r_b}{r} \right)^6 - \frac{6n_H}{c_3} \left(\frac{r_b}{r} \right)^2 \quad (4)$$

с теоретическими константами

$$a = 4.948 a_0^3, \quad c_1 = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2 \lambda^3}, \quad c_2 = \frac{0.1347}{a_0^3 \lambda^3}, \quad c_3 = \frac{32r_b^2}{a_0 e^2} = \frac{1354a_0}{e^2}, \quad (5)$$

где $r_b = 6.505a_0 = 0.3442$ нм – стандартное ван-дер-ваальсово расстояние [8]; λ – отношение расстояний между центрами диполей и центрами обобщенных зарядов молекул (величина, обычно близкая к единице);

$$f(r) = 2 - (r/r_b)^{-6} = 2 - 7.580 \cdot 10^4 (r/a_0)^{-6}, \quad (6)$$

стандартная функция – полученное в теории обобщенных зарядов отношение потенциала Леннарда-Джонса со степенями 6,12 и дисперсионного потенциала Лондона, равная 1 для $r = r_b$.

Приравнивание производной функции (4) к нулю дает уравнение для расстояния $r = xr_b$:

$$n_H x^{10} + ABx^6 - B = 0, \quad (7)$$

Коэффициенты уравнения (7) имеют вид:

$$A = 1 + c_1(v + v_0 + c_T v_0 v), \quad B = -c_3 U_0 Q_m \quad (8)$$

где

$$v = \frac{\mu_m^2}{Q_m}; v_0 = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}; c_T = \frac{c_2}{k_B T} \quad (9)$$

(здесь даны обозначения *полярности*: v – молекулы, v_0 – адсорбента), а величина обобщенного заряда адсорбента выражается через его стандартную энергию [7,8]:

$$Q_{sp} = -2.963 \cdot 10^4 \frac{U_0 a_0}{e^2} = -21.88 c_3 U_0 \quad (10)$$

Подстановка корня уравнения (7) в (4) даст величину энергии адсорбции при равновесии:

$$u = 6B^{-1} n_H x_{eq}^{-2} + (2A - x_{eq}^{-6}) x_{eq}^{-6} \quad (11)$$

где $u \equiv \frac{U_{m,sp}}{U_0 Q_m}$; $x_{eq} \equiv \frac{r_{eq}}{r_b}$; r_{eq} — равновесное расстояние.

В отсутствие Н-связи ($n_H = 0$) для равновесных величин получим:

$$x_{eq} = A^{-1/6}, \quad (12)$$

$$u = A^2 \quad (13)$$

Заметим, что в отсутствие дипольных моментов у молекулы и НФ ($\mu_m^2 = \mu_{sp}^2 = 0 \rightarrow A = 1$) задача возвращается к варианту неполярной адсорбции: $x_{eq} = 1$, $u = 1$, т.е. $U_{m,sp} = U_0 Q_m$.

Пусть молекула адсорбата способна образовать одну водородную связь с неподвижной фазой ($n_H = 1$). В уравнении (7) свободный член обычно на порядок больше коэффициента у первого члена, вдобавок имеет место неравенство $x < 1$, поэтому с достаточной точностью можно пренебречь первым членом этого уравнения и использовать выражение (12) для его корня: $x_{eq} \approx A^{-1/6}$. Подстановка этой величины в выражение для энергии (11) даст формулу:

$$\Delta u \equiv u - A^2 \approx \frac{6\bar{n}_H A^{1/3}}{B} \quad (14)$$

Классификация молекул по энергии адсорбции

Множество молекул, не создающих Н-связь, обозначим как M_0 , а множество молекул, способных образовывать с НФ одну Н-связь, обозначим как M_1 . Выразим характеристику НФ по полярности v_0 из уравнения (13), $u = A^2$, ее удобно искать как среднее v_0 экспериментальной величины (15а), рассчитанной по характеристикам молекул из множества M_0 :

$$v_{0i} = \frac{\sqrt{u_i} - 1 - c_1 v_i}{c_1 (1 + c_T v_i)} \quad (а), \quad v_0 = \frac{1}{c_1} \left\langle \frac{\sqrt{u_i} - 1 - c_1 v_i}{1 + c_T v_i} \right\rangle_{M_0} \quad (б), \quad (15)$$

где i – индекс молекул; угловые скобки обозначают среднюю величину.

Условие $u > A^2$ позволяет выбрать для расчета по уравнению (14) только молекулы из множества M_1 . Таким образом, Δu имеет смысл расхождения данных по молекулам из множеств M_1 и M_0 с одинаковыми дипольными моментами и обобщенными зарядами.

Встает вопрос о критерии, различающем случайное и значимое отклонения экспериментальной величины v_{0i} от константы v_0 . Подставляя $\sqrt{u} \approx A$ и $\Delta\sqrt{u} \approx \frac{\Delta u}{2\sqrt{u}}$ (для простоты записи индекс i опущен), для искомого значимого отклонения запишем согласно (15a):

$$\Delta v_0 = \frac{\Delta\sqrt{u}}{c_1(1+c_T v)} \approx \frac{3\bar{n}_H}{c_1 c_3 |U_0| u^{1/3} Q(1+c_T v)} \quad (16)$$

Введем понятие *гидрофильности* как меры способности к образованию водородных связей. Назовем отношение

$$w_0 = \frac{\bar{n}_H}{Q_{sp}} \quad (17)$$

гидрофильностью поверхности НФ. Подстановка этого определения в (14,16) дает формулы:

$$w_0 \approx 0.007617 \left\langle A^{-1/3} Q(u - A^2) \right\rangle_{M_1} \approx 0.01523 c_1 \left\langle u^{1/3} Q(1+c_T v) \Delta v_0 \right\rangle_{M_1} \quad (18)$$

Рассматривая вместо константы w_0 переменную w_{0i} , отличающуюся от первой отсутствием операции усреднения:

$$w_{0i} \approx 0.01523 c_1 u_i^{1/3} Q_i(1+c_T v_i)(v_{0i} - v_0), \quad (19)$$

можно построить ее гистограмму и найти оба множества, разделенные областью пониженной плотности (рис. 1).

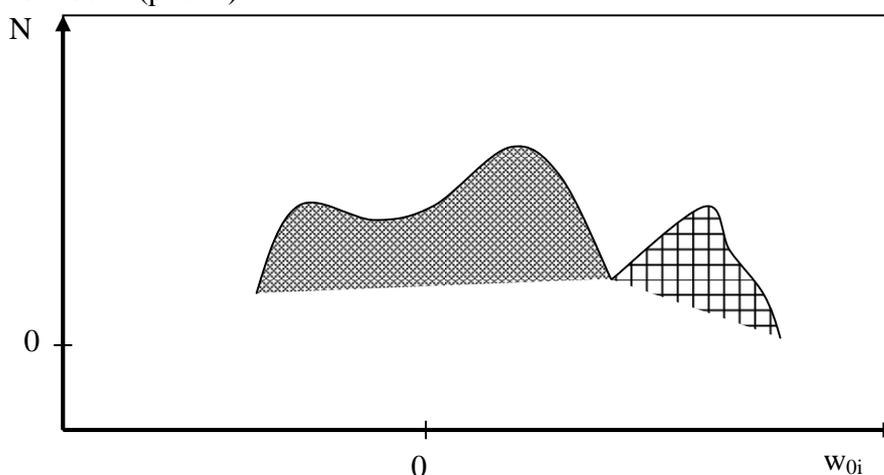


Рис. 1. Вид распределения значений w_{0i} для группы молекул, содержащей два множества молекул (разная штриховка). Левый участок распределения соответствует молекулам из множества M_0 , не образующим водородную связь, а правый – молекулам из множества M_1 , образующим Н-связь

Таким образом, все экспериментальные значения, найденные по формуле (19), можно поделить на две группы, относящиеся к молекулам из множеств M_0 (левый участок на гистограмме) и M_1 (правый участок на гистограмме). Первое множество позволяет рассчитать полярность неподвижной фазы v_0 по формуле (15б), а второе – гидрофильность неподвижной фазы w_0 по формуле (18). Эти

характеристики НФ удобно наносить на двумерную карту с осями «полярность – гидрофильность» (рис. 2).

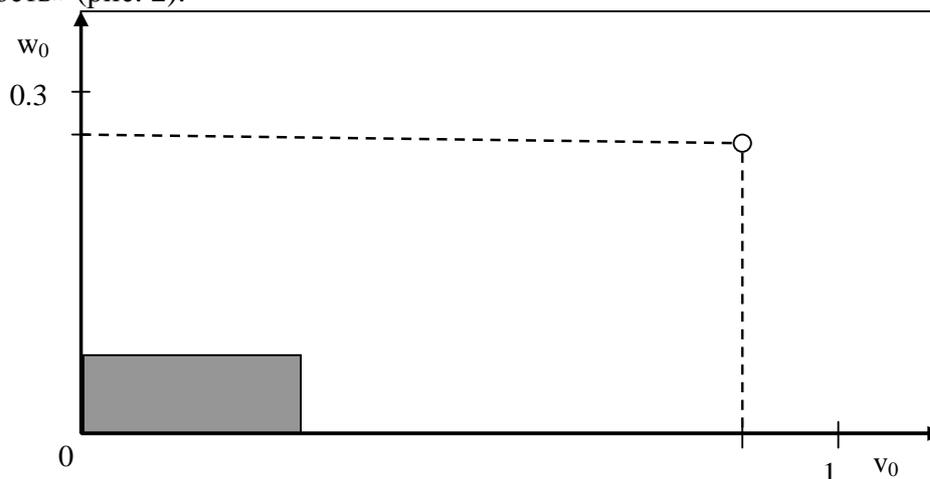


Рис. 2. Характерная область для хроматографических НФ на карте «полярность-гидрофильность» (закрашено) и точка, построенная по характеристикам воды

Заключение

Теория обобщенных зарядов выводит неэмпирическое выражение для вандерваальсового взаимодействия вида потенциала Леннарда-Джонса, позволяет открыть новые закономерности межмолекулярного взаимодействия и адсорбции. С ее помощью показано, что энергия взаимодействия молекулы и НФ содержит три независимых члена: первый член – это характеристика неполярной энергии, определяемой числом валентных электронов, т.е. обобщенными зарядами; второй – характеристика полярной энергии, связанной с наличием дипольных моментов хотя бы у одного из взаимодействующих объектов; третий – характеристика водородной связи, зависящей от вероятности ее образования. Условием взаимовлияния трех компонент энергии является их зависимость от расстояния, которое устанавливается как равновесное, соответствующее минимуму полной энергии.

Выведены относительные характеристики полярной силы и водородной связи, названные «полярностью» и «гидрофильностью», соответственно. Параметр полярности представляет собой отношение квадрата дипольного момента к обобщенному заряду. Параметр гидрофильности представляет собой отношение вероятности образования водородной связи к обобщенному заряду. Параметры полярности и гидрофильности отвечают за разные типы взаимодействий и поэтому независимы.

Список литературы

1. Lennard-Jones J.E. // Proc. Roy. Soc. A. 1924. Vol. 106. pp. 441-462.
2. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М., Наука. 1988. 344 с.
3. Reinganum M. // Ann.d.Physik. 1912. Bd.343. No 8. pp. 649-668.
4. Keesom W.H. // Phys. Zeit. 1921. Vol. 22. pp. 129-141.
5. Debye P. // Phys. Zeit. 1920. Vol. 21. pp. 178-187.
6. Falkenhagen H. // Phys. Zeit. 1922. Vol. 23. pp. 87-95.

7. Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, вып.4. С.578-590.
8. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции. М., ЛИБРОКОМ, 2009. 167 с.
9. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 10. С.1813-1820.
10. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 6. С. 1107-1112.
11. Долгоносов А.М. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, №2. С. 233-237.
12. Долгоносов А.М. // Докл.РАН. 1994. 338, №6. С. 39-42.
13. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2187-2190.
14. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. No 24. pp. 4715-4730.
15. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 5. С. 931-939.
16. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., КРАСАНД, 2012. 256 с.
17. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С. и др. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. ГЕОХИ РАН – Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 400с.
18. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. Под ред. В.А. Даванкова. М., Мир. 1989. 399 с.
19. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука. 1982. 312 с.
20. Симкин В.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М., Химия. 1989. 256 с.
21. Dannenberg J.J., Haskamp L., Masunov A. // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. pp. 7083 -7086.
22. Dyke T.R., Mack K.M., Muentner J.S. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. pp. 498-510.
23. Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. pp. 2703.

References

1. Lennard-Jones J.E., *Proc. Roy. Soc. A.*, 1924, Vol. 106, pp. 441-462.
2. Barash Yu.S. Sily Van-der-Vaal'sa. Moscow, Nauka. 1988. 344 p.
3. Reinganum M., *Ann.d.Physik*, 1912, Bd.343, No 8, pp. 649-668.
4. Keesom W.H., *Phys. Zeit.*, 1921, Vol. 22, pp. 129-141.
5. Debye P., *Phys. Zeit.*, 1920, Vol. 21, pp. 178-187.
6. Falkenhagen H., *Phys. Zeit.*, 1922, Vol. 23, pp. 87-95.
7. Dolgonosov A.M., Zaitseva E.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 578-590.
8. Dolgonosov A.M. Model' elektronnoy gaza i teoriya obobshchennykh zaryadov dlya opisaniya mezhatomnykh vzaimodeystviy i adsorbtsii. Moscow, LIBROKOM, 2009. 167 p.
9. Dolgonosov A.M., *Rus.J.Phys.Chem.*, 2001, Vol. 75, No 10, pp.1659-1666.
10. Dolgonosov A.M., *Rus. J. Phys. Chem.*, 2002, Vol. 76, No 6, pp. 993-998.
11. Dolgonosov A.M., *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2015, Vol. 60, No 2, pp.194-197.
12. Dolgonosov A.M., *Doklady Chem.*, 1994, Vol. 338, pp.39-42.
13. Dolgonosov A.M., *Rus. J. Phys. Chem.*, 1994, Vol. 68, No 12, pp. 2187-2190.
14. Dolgonosov A.M., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, Vol. 102, No 24, pp. 4715-4730.
15. Dolgonosov A.M., Prudkovskiy A.G., *Rus. J. Phys. Chem. A.*, 2008, Vol. 82, No 5, pp. 812-820.
16. Dolgonosov A.M. Nespecificeskaya selektivnost' v probleme modelirovaniya vysokoeffektivnoy khromatografii. Moscow, KRASAND, 2012. 256 p.
17. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovtsev I.S. et al. Kolonochnaya analiticheskaya khromatografiya kak ob'ekt matematicheskogo modelirovaniya. GEOKHI RAN – Voronezhskiy GASU. Voronezh, 2013. 400 p.
18. Schoenmakers P.J.. of Chromatogr. Library. Amsterdam, ELSEVIER, 1986, Vol. 35. 398 p.

19. Kaplan I.G. Vvedenie v teoriyu mezhmolekularnykh vzaimodeystviy. Moscow, Nauka. 1982. 312 p.
20. Simkin V.Ya., Sheykhet I.I. Kvantovokhimicheskaya i statisticheskaya teoriya rastvorov. Vychislitelnye metody i ih primeneniye. Moscow, Khimiya. 1989. 256 p.
21. Dannenberg J.J., Haskamp L., Masunov A., *J. Phys. Chem. A*, 1999, Vol. 103, pp. 7083 -7086.
22. Dyke T.R., Mack K.M., Muentzer J.S., *J. Chem. Phys.*, 1977, Vol. 66, pp. 498-510.
23. Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M., *J. Chem. Phys.*, 1979, Vol. 71, pp.2703.

Долгоносов Анатолий Михайлович – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов, Государственный университет «Дубна», Дубна

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS; Prof., Dept. chemistry, new technologies and materials, State University «Dubna», Dubna, amdolgo@mail.ru