

На правах рукописи



БУЗЬКО ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ

**МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА -
ДИАМАГНИТНАЯ СОЛЬ, ВОДА - НЕЭЛЕКТРОЛИТ, ВОДА -
ДИАМАГНИТНАЯ СОЛЬ - ПАРАМАГНИТНЫЙ ИОН РЗЭ (Gd^{3+} , Er^{3+})
ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КРАСНОДАР 2005

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
СУХНО Игорь Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ДОЦЕНКО Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцент
ИСАЕВ Владислав Андреевич

Ведущая организация: Казанский государственный университет

Защита состоится "02" июня 2005 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.101.10, Кубанский государственный
университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского
госуниверситета

Автореферат разослан "25" апреля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Н.В. Киселева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Метод протонной магнитной релаксации обладает широкими возможностями при изучении структурно-динамических особенностей, межчастичных взаимодействий и трансляционной микродинамики в жидких растворах, что показано в многочисленных работах научных школ Н.С. Hertz и В.И. Чижики. Однако практического развития этого метода в течение последних лет не наблюдается. Это связано с невысокой информативностью данных, получаемых в ходе магнитно-релаксационных экспериментов в многокомпонентных системах с использованием широко применяемого на практике метода протонной спин-решеточной релаксации. Заметим, что практические применения метода протонной магнитной релаксации в большинстве случаев реализуются именно в сложных многокомпонентных технологических и природных системах с большим числом перекрестных межчастичных взаимодействий. Исходя из теоретических предпосылок, метод протонной спин-спиновой релаксации в отличие от метода протонной спин-решеточной релаксации обладает большими возможностями при изучении межчастичных взаимодействий в сложных многокомпонентных системах, так как он заметно чувствительней к процессам химического обмена. Информация же о процессах химического обмена в таких системах характеризует механизмы химических процессов и детализирует характер межчастичных взаимодействий в них.

Проблема влияния диамагнитных солей на протонную магнитную релаксацию парамагнитных акваионов до сих пор не имеет однозначного решения, тогда как магнитно-резонансные эксперименты с привлечением простых и комплексных соединений РЗЭ в качестве селективных сдвигающих и релаксационных контрастных реагентов на практике проводятся в биологических средах и водных растворах в присутствии диамагнитных солей в качестве компонентов изучаемых сред. Наличие диамагнитных солей в изучаемых системах может определяться как природой исследуемой среды, так и технологической необходимостью, и является вполне обычным при проведении магнитно-резонансных экспериментов.

Таким образом, разработка методологии учета влияния диамагнитных солей на состояние парамагнитных ионов при проведении экспериментов магнитного резонанса в теоретических или прикладных исследованиях является неотъемлемой и актуальной задачей магнитно-резонансного зондирования.

Работа по рассмотрению и определению границ применимости метода протонной спин-спиновой релаксации при изучении биологических и технологических сред на модельных многокомпонентных системах, совершенствованию методов проведения экспериментов и методики обработки экспериментальных данных также актуальна.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета (№ государственной регистрации 01178695675) в соответствии с координационным планом РАН по направлению 2.17 по теме "Координационные соединения и материалы на их основе".

Настоящая диссертационная работа является частью проекта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) (грант 03-03-32296).

Цель работы:

изучение концентрационных зависимостей скорости протонной спин-спиновой релаксации и межчастичных взаимодействий в системах вода-диамагнитная соль, вода-неэлектролит, вода-диамагнитная соль-парамагнитный ион Gd^{3+} , Er^{3+} методом протонной спин-спиновой релаксации.

Научная новизна работы.

- Изучена температурная зависимость времен протонной спин-спиновой релаксации жидкой воды. Установлен ее неаррениусовский характер; определены величины энергий активации процесса протонной спин-спиновой релаксации в жидкой воде.
- Методом протонной магнитной спин-спиновой релаксации изучены водные растворы диамагнитных солей магния ($MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$), натрия ($NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4), калия (KCl , KBr , KNO_3), а также $LiCl$, NH_4Cl , $Al(NO_3)_3$, солей цинка ($Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$) и кадмия ($Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$) в широкой области концентраций. Установлено, что характер концентрационных зависимостей наблюдаемых скоростей протонной спин-спиновой релаксации $1/T_2$ водных растворов электролитов в большинстве случаев отличен от соответствующих концентрационных зависимостей наблюдаемых скоростей протонной спин-решеточной релаксации. Обнаружено появление экстремальных точек и перегибов на концентрационных зависимостях скоростей протонной спин-спиновой релаксации водных растворов электролитов, соответствующих облас-

тям структурных перестроек электролита. Определены ряды структурирующего влияния катионов и анионов изученных диамагнитных солей на структуру жидкой воды. Рассчитаны координационные числа ионов; разработана и применена методология моделирования и описания концентрационных зависимостей скоростей магнитной релаксации протонов воды в системах вода-диамагнитная соль.

- Методом протонной спин-спиновой релаксации изучены бинарные системы вода-неэлектролит (муравьиная кислота, уксусная кислота, формамид, N,N-диметилформамид, ДМСО). Обнаружено наличие экстремальных точек на концентрационной зависимости наблюдаемой скорости протонной спин-спиновой релаксации в этих системах в области составов, соответствующих максимальному накоплению гетероассоциатов.
- Изучены температурные зависимости спин-спиновой релаксационной эффективности парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} в их водных растворах, обнаружено их биэкспоненциальное поведение. Определены энергии активации релаксационных механизмов для парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} в водных растворах.
- Методом протонной магнитной релаксации изучены системы $Gd^{3+}-H_2O$ -диамагнитная соль (KCl , KNO_3 , $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $LiCl$). Установлено внешне- и внутрисферное комплексообразование парамагнитного иона Gd^{3+} с хлорид-ионом, подтверждено внутрисферное комплексообразование иона Gd^{3+} с нитрат-ионом. Обнаружено, что введение диамагнитных солей приводит к заметному изменению магнитно-релаксационных характеристик парамагнитного иона Gd^{3+} на микродинамическом уровне.
- Методом протонной магнитной релаксации изучены системы $Er^{3+}-H_2O$ -диамагнитная соль (KCl , KBr , $MgCl_2$, $MgSO_4$, $NaCl$, $NaNO_3$). Обнаружено, что в точках ГДС и ГПС изученных солей происходит увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации акваиона Er^{3+} за счет резкого увеличения времен жизни молекул воды $\tau_B(H_2O)$ в координационной сфере парамагнитного акваиона. Показана успешная применимость парамагнитного акваиона Er^{3+} в качестве эффективного парамагнитного зонда при изучении структуры и кинетических аспектов микродинамики в водных растворах электролитов.

Практическая значимость работы.

Разработана оригинальная методика изучения влияния диамагнитных солей на магнитно-релаксационные характеристики парамагнитных ионов.

Разработана и применена оригинальная методика использования редкоземельного парамагнитного зонда для исследования структуры водно-электролитных систем.

Предложены рекомендации по проведению магнитно-релаксационных экспериментов при изучении комплексообразования парамагнитных ионов в присутствии диамагнитных солей.

Полученные константы устойчивости хлоридных и нитратных комплексов акваиона Gd^{3+} и их молярные коэффициенты релаксационной эффективности в водных растворах могут служить справочным материалом для исследователей в области магнитного резонанса и координационной химии РЗЭ.

Результаты работы нашли практическое применение в магнитно-резонансных исследованиях химического факультета Кубанского госуниверситета, а также могут использоваться при проведении исследований в Санкт-Петербургском, Казанском, Красноярском, Московском и других университетах, Институте физической химии и электрохимии РАН и ИОНХ РАН.

На защиту выносятся:

- результаты изучения температурной зависимости времени протонной спин-спиновой релаксации жидкой воды
- результаты изучения концентрационных зависимостей скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах диамагнитных солей магния ($MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$), натрия ($NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4), калия (KCl , KBr , KNO_3), цинка ($Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$) и кадмия ($Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$), $LiCl$, NH_4Cl и $Al(NO_3)_3$
- результаты изучения концентрационных зависимостей скорости протонной спин-спиновой релаксации в системах вода-неэлектролит (муравьиная кислота, уксусная кислота, формамид, М,М-диметилформамид, диметилсульфоксид)
- результаты изучения зависимости от pH скорости спин-спиновой релаксации парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+}

- результаты изучения температурной зависимости скоростей спин-спиновой релаксации парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} в их водных растворах
- результаты изучения влияния диамагнитных солей на времена спин-спиновой релаксации парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+}
- расчет констант устойчивости хлоридных и нитратных комплексов акваиона Gd^{3+} по данным протонной спин-спиновой релаксации.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов 2001), I, II, III Всероссийских научно-технических конференциях «Современные проблемы математики и естествознания» (Нижний Новгород, 2002, 2003), II Международной научно-практической конференции «Моделирование. Теория, методы и средства» (Новочеркасск, 2002), I Всероссийском симпозиуме ХИФПИ-2002 "Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование" (Хабаровск 2002), 5th, 6th Sessions of the V.A. Fock School on Quantum and Computational chemistry (Novgorod the Great 2002, 2003), VI, VII Международных семинарах по магнитному резонансу (Ростов-на-Дону, 2002, 2004), III Международной научно-практической конференции «Компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах» (Новочеркасск 2002), 3-ей Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва 2003), II, III Международных конференциях по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону 2003, 2005), International Conference "Modern development of magnetic resonance (Kazan 2004), IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Плес 2004), Зимней молодежной школе-конференции "Магнитный резонанс и его приложения" (Санкт-Петербург 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 научные работы.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 200 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц, 85 рисунков и Приложение. Список литературы содержит 395 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В первой главе, посвященной литературному обзору, рассмотрены типы межчастичных взаимодействия в растворах и проблематика их изучения различными физико-химическими методами. Проанализированы механизмы ядерной магнитной релаксации воды в присутствии диамагнитных и парамагнитных ионов. Проанализированы и обобщены результаты применения метода протонной магнитной релаксации при изучении сольватационных и микродинамических процессов и межчастичных взаимодействий с участием диамагнитных и парамагнитных ионов в жидких растворах. Рассмотрены механизмы влияния диамагнитных солей на процессы протонной магнитной релаксации и структурное состояние парамагнитных ионов в жидких растворах.

Проведен анализ возможностей метода протонной магнитной релаксации для изучения межчастичных взаимодействий и слабого комплексобразования в ионных средах. Проанализированы методические аспекты моделирования сложных равновесий в многокомпонентных системах с помощью ЭВМ на основании данных протонной магнитной релаксации.

Во второй главе приведены результаты изучения температурной зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации обезгазированной жидкой воды в интервале температур 290-328 К (рисунок 1). Точность определения времени спин-спиновой релаксации протонов воды методом Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (5.0 МГц) составляла не хуже 2%. Установлен неаррениусовский характер температурной зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации жидкой воды. Выделяется низкотемпературная область (до 30°C) с соответствующим значением энергии активации процесса протонной спин-спиновой релаксации 26.61 кДж/моль и высокотемпературная (выше 35°C) со значением энергии активации 14.21 кДж/моль. Поскольку полученные нами величины близки к литературным оценкам на основании данных магнитной релаксации протонов, дейтеронов и изотопа ^{17}O , то это позволяет предположить единство механизмов, обуславливающих динамику магнитно-релаксационных процессов в жидкой воде.

Нами были изучены водные растворы различных солей (хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты и бромиды) диамагнитных катионов первой, второй и третьей групп периодической системы элементов. Использовались только соли квалификации ос.ч (при их отсутствии - хч) и деионизованная вода.

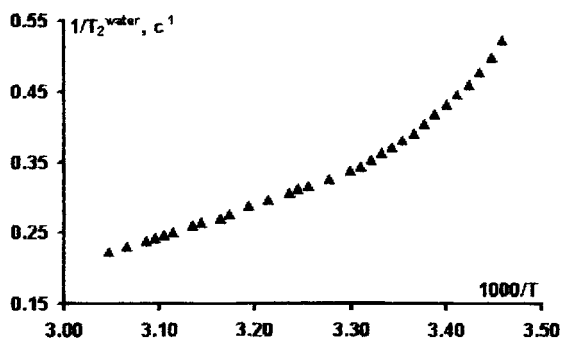


Рисунок 1 Скорость спин-спиновой релаксации протонов жидкой воды как функция от обратной температуры

Результаты изучения концентрационных зависимостей скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах солей магния (298 К), натрия (298 К), калия (298 К) приведены на рисунках 2-4. Измерения времен спин-спиновой релаксации протонов воды производились 3-5 раз независимо друг от друга (25-50 накоплений по 1000 экспериментальных точек кривой спада индуцированного сигнала ^1H ЯМР каждая), погрешность термостатирования составляла ± 0.2 К.

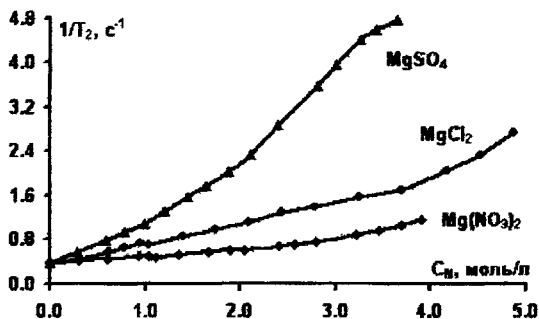


Рисунок 2 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах солей магния (298 К)

Поскольку область жидких составов системы вода-LiCl обладает значительной протяженностью, то эта система была изучена нами наиболее тщательно. Концентрационная зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах LiCl (296 К) приведена на рисунке 5. Отметим

своеобразное поведение скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах LiCl при высокой концентрации диамагнитной соли.

Результаты изучения диамагнитных солей $Al(NO_3)_3$ и NH_4Cl приведены на рисунках 6-7 вместе с концентрационными зависимостями скоростей спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах хлоридов и нитратов изученных диамагнитных катионов. Обращает на себя внимание наличие экстремальных участков и перегибов на концентрационных зависимостях скорости спин-спиновой релаксации протонов воды водных растворов.

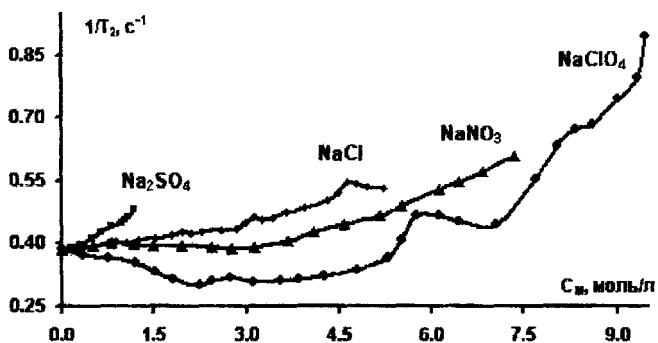


Рисунок 3 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах солей натрия (298 К)

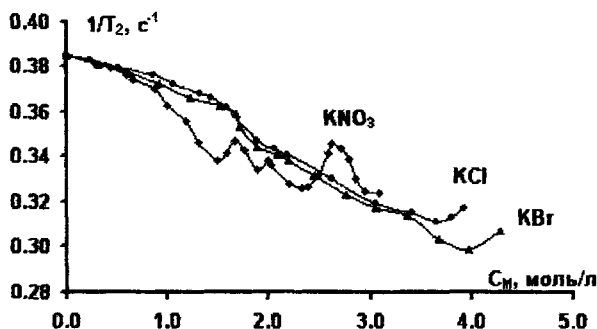


Рисунок 4 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах солей калия (298 К)

Результаты изучения концентрационных зависимостей скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в системах $H_2O-Zn(NO_3)_2$, $H_2O-Cd(NO_3)_2$, $H_2O-ZnSO_4$ и $H_2O-CdSO_4$ приведены на рисунках 8-9.

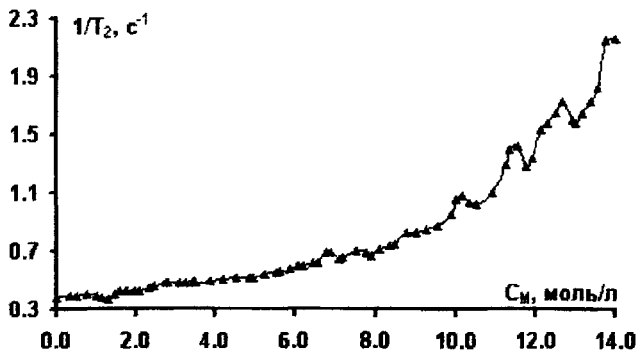


Рисунок 5 - Концентрационная зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водном растворе LiCl (296 K)

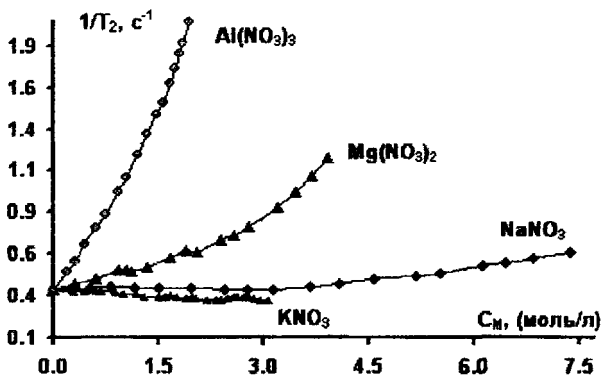


Рисунок 6 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах нитратов диамагнитных катионов (298 K)

Анализ местоположения экстремальных участков и перегибов на концентрационных зависимостях скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах изученных диамагнитных солей показал их соответствие областям ГДС и ГПС изученных электролитов.

Нами предположено, что появление экстремумов и перегибов на концентрационных зависимостях скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в растворах электролитов по достижению ГДС и ГПС можно объяснить резким увеличением обменного скалярного вклада с корреляционным временем T_v обмена молекул воды в гидратных оболочках ионов за счет скалярного взаимодействия протонов с изотопом ^{17}O , который имеет значительный квадруполь-

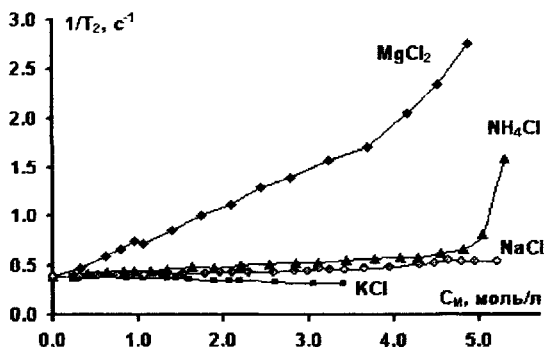


Рисунок 7 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах хлоридов диамагнитных катионов (298 К)

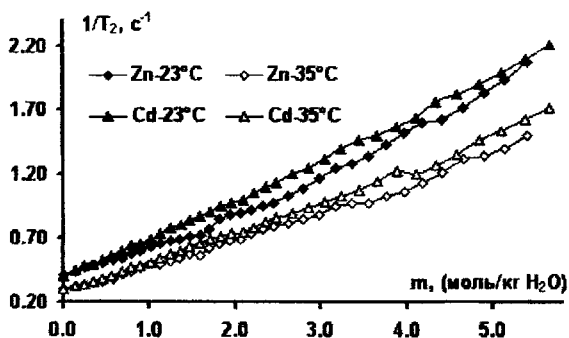


Рисунок 8 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах нитратов цинка и кадмия (рН 2.00±0.05)

ный момент и присутствует в воде, а, следовательно, и в какой то момент времени - в гидратной оболочке иона.

Таким образом, если концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов воды в водных растворах электролитов является практически всегда монотонной, то исчезновение или появление каких-либо структурных образований (достижение границ ГДС или ГПС), для которых $\tau_B(\text{H}_2\text{O}) \neq \tau_B(\text{H}_2\text{O})^0$ ($\tau_B(\text{H}_2\text{O})^0$ - время жизни молекул воды в собственном объеме), может приводить к появлению экстремальных точек на концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации.

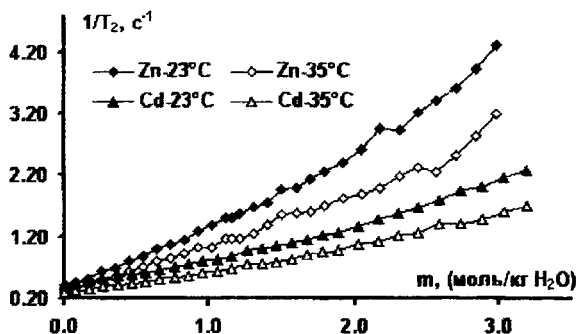


Рисунок 9 - Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах сульфатов цинка и кадмия (рН 2.00±0.05)

Примеры изучения бинарных водно-неэлектролитных систем методом протонной спин-спиновой релаксации в литературе практически не встречаются. Так как проведенные нами магнитно-релаксионные исследования показали наличие локальных экстремальных точек в областях ГДС и ГПС изученных диамагнитных солей, то изучение систем вода-органический компонент, в которых существуют устойчивые гетероассоциативные формы $(Solv)_n(H_2O)_m$, представляло особый интерес в виду перспективную использования таких систем как тестовых при проверке возможностей метода протонной спин-спиновой релаксации воспринимать границы структурно-микродинамических переходов в жидких растворах.

Нами были изучены системы вода-муравьиная кислота, вода уксусная кислота, вода-формамид, вода-N,N-диметилформамид и вода-ДМСО.

Число экспериментальных точек в изученных нами системах (30-55) заметно превышает обычное число точек концентрационных зависимостей скорости протонной или дейтеронной спин-решеточной релаксации для бинарных систем вода-органический компонент, получаемых разными авторами. Поэтому на основании представляемых нами релаксионных изотерм можно сделать адекватные выводы об областях структурных перестроек изучаемой бинарной системы, структурном состоянии компонентов и составах гетероассоциатов.

Зависимость скорости протонной спин-спиновой релаксации в системе H₂O-муравьиная кислота от числа молекул воды на молекулу кислоты (гидратное число, Г.Ч.) приведена на рисунке 10. Для характеристики специфических взаимодействий в системе уксусная кислота-вода нами было предложено ис-

пользовать параметр избыточной релаксационной эффективности Δ — разность между экспериментальной и рассчитанной (в приближении отсутствия специфических взаимодействий между компонентами) скоростью спин-спиновой релаксации протонов в бинарной системе:

$$\Delta = \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{экспер}} - \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{расчет.}} = \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{экспер.}} - \left[\frac{1}{T_2^0} \cdot \chi + \frac{1}{T_2^0} \cdot (1 - \chi)\right], \quad (1)$$

где χ - мольная доля уксусной кислоты, $1/T_2^0$ - скорость спин-спиновой релаксации протонов компонента.

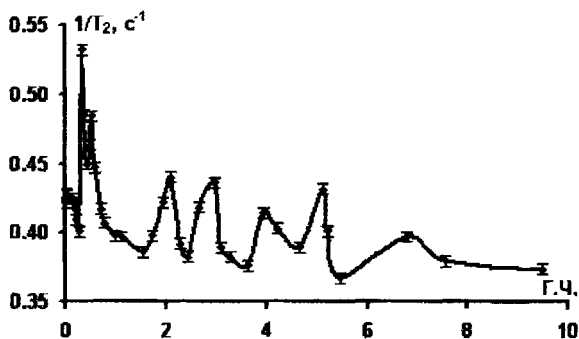


Рисунок 10 - Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе вода-муравьиная кислота от Г.Ч. (298 К)

Зависимости параметра избыточной релаксационной эффективности Δ в системе HгО-уксусная кислота от Г.Ч. приведены на рисунке 11.

Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе HгО-формаид от мольной доли формаида приведена на рисунке 12. Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе H₂O-N,N-диметилформаид от Г.Ч. приведена на рисунке 13.

Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе H₂O-диметилсульфоксид при 298, 303, 308 и 323 К от Г.Ч. приведена на рисунке 14. Отметим, что наличие локальных экстремумов на концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе H₂O-диметилсульфоксид устойчиво наблюдается при всех четырех изученных температурах. Зависимость избыточной амплитуды ΔA сигнала ¹H ЯМР, определяемой выражением (2), от числа молекул воды, приходящихся на молекулу диметилсульфоксида, при 298 К приведена на рисунке 15.

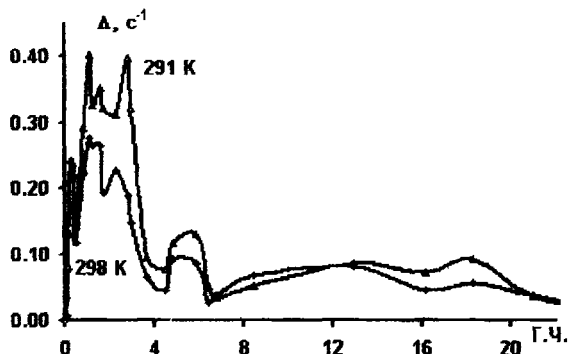


Рисунок 11 - Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе вода-уксусная кислота от Г.Ч.

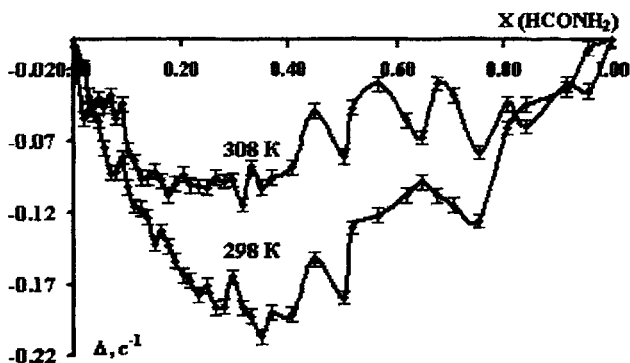


Рисунок 12 - Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе NiO-формамид

$$\Delta A = A^{\text{экспер.}} - A^{\text{расчет.}} = A^{\text{экспер.}} - [A_{\text{ДМСО}}^0 \cdot \chi + A_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot (1 - \chi)]. \quad (2)$$

Исходя из температурной зависимости наблюдаемых скоростей спин-спиновой релаксации в системе H_2O -диметилсульфоксид, были рассчитаны энергии активации процесса протонной спин-спиновой релаксации в изучаемой системе. Зависимость энергии активации процесса спин-спиновой релаксации протонов в системе NiO-диметилсульфоксид от Г.Ч. приведена на рисунке 16.

Отметим наличие локальных минимумов на зависимости энергии активации процесса спин-спиновой релаксации протонов в системе H_2O -диметил-

сульфоксид от Г.Ч. в областях, соответствующих определенным составам гетероассоциатов $(\text{DMCO})_n(\text{H}_2\text{O})_m$.

Дальнейший интерес представляло изучение влияния диамагнитных солей на магнитно-релаксационные характеристики парамагнитных ионов РЗЭ. В качестве объектов были выбраны парамагнитный акваион Gd^{3+} с характеристическими временами корреляции T_R ДЛЯ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО взаимодействия и χ_s для скалярного взаимодействия и парамагнитный акваион Er^{3+} с характеристическим временем корреляции t_g для обоих типов взаимодействий.



Рисунок 13 - Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе H_2O -N,N-диметилформамид от Г.Ч. (298 К)

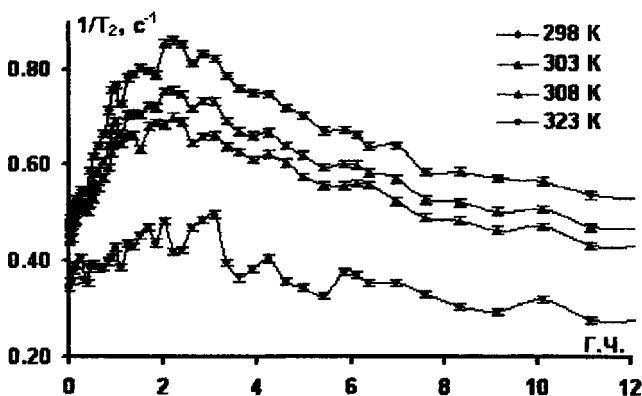


Рисунок 14 - Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе H_2O -диметилсульфоксид от Г.Ч.

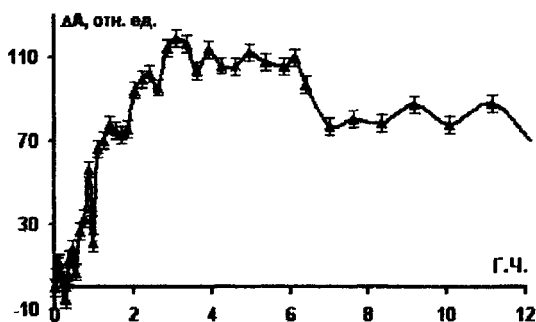


Рисунок 15 - Зависимость избыточной амплитуды сигнала ^1H ЯМР в системе H_2O -диметилсульфоксид от Г.Ч. (298 К)

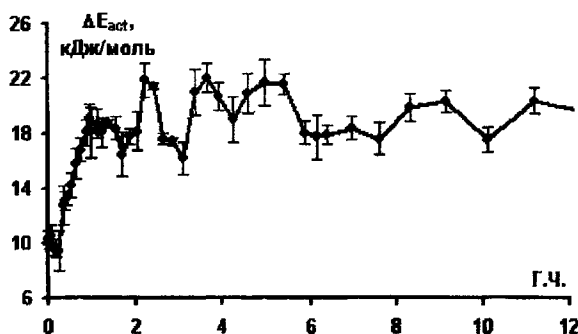


Рисунок 16 - Зависимость энергии активации процесса спин-спиновой релаксации протонов в системе NiO-диметилсульфоксид от Г.Ч.

Во второй главе представлены результаты изучения влияния рН на скорость релаксации парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} (рисунок 17) для установления оптимального диапазона рН при изучении влияния диамагнитных солей на состояние парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} .

При достижении $\text{pH} > 4.5$ наблюдается закономерное уменьшение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации обоих парамагнитных акваионов за счет образования гидроксокомплексов, причем, как и следовало ожидать, устойчивость гидроксокомплексов иона Er^{3+} превышает таковую для иона Gd^{3+} , что следует из факта уменьшения наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации иона Er^{3+} при более низком рН. Поскольку скорость спин-спиновой релаксации обоих парамагнитных акваионов оставалась в пределах ошибки изменений неизменной в интервале рН 1.5-3.0, то в дальнейшем при изучении влия-

ния диамагнитных солей на состояние парамагнитного акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} было выбрано оптимальное значение pH 2.0.

Была тщательно изучена температурная зависимость коэффициента релаксационной эффективности КРЭ₂ парамагнитных акваионов Gd^{3+} (51 экспериментальная точка) и Er^{3+} (40 экспериментальных точек). Обнаружено биэкспоненциальное поведение температурных зависимостей спин-спиновой релаксационной эффективности парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} в водных растворах. Определено, что в области низких температур (до 30°C) характеристическим временем корреляции процесса спин-спиновой магнитной релаксации парамагнитного акваиона Gd^{3+} является корреляционное время вращательного

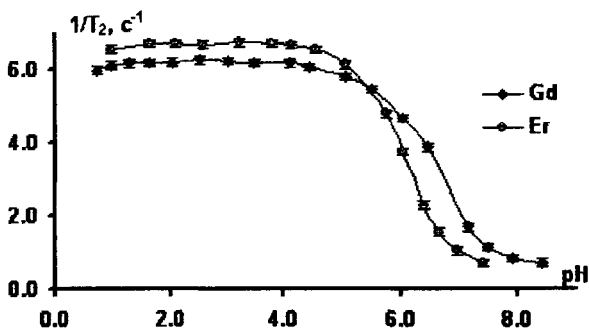


Рисунок 17 - Зависимость скорости спин-спиновой релаксации парамагнитных акваионов Gd^{3+} ($3.08 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и Er^{3+} ($1.52 \cdot 10^{-2}$ моль/л) от pH (298 К)

движения парамагнитного акваиона τ_R ($E^\ddagger = 19.21 \pm 0.19$ кДж/моль), тогда как в высокотемпературной области (свыше 35°C) характеристическим временем корреляции является корреляционное время электронной релаксации t_s парамагнитного акваиона ($E^\ddagger = 8.89 \pm 0.11$ кДж/моль). Определено, что в области низких температур (до 30°C) характеристическим временем корреляции процесса спин-спиновой магнитной релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} может являться как корреляционное время вращательного движения парамагнитного акваиона τ_R , так и время жизни молекул воды в координационной сфере парамагнитного иона ($E^\ddagger = 15.97 \pm 1.12$ кДж/моль), тогда как в высокотемпературной области (свыше 35°C) характеристическим временем корреляции является τ_S ($E^\ddagger = 4.91 \pm 0.19$ кДж/моль). На основании указанных фактов можно сделать вывод о значимом вкладе парамагнитной релаксации по механизму спин-кюри в ско-

рость протонной спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} при низких температурах.

На рисунке 18 приведены концентрационные зависимости относительно времени спин-спиновой релаксации (относительно парамагнитного акваиона в отсутствие диамагнитных солей) акваиона Gd^{3+} в водных растворах диамагнитных солей нитратов и хлоридов калия и магния. На рисунке 19 приведены зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации акваиона Gd^{3+} в водных растворах нитратов изученных диамагнитных катионов.

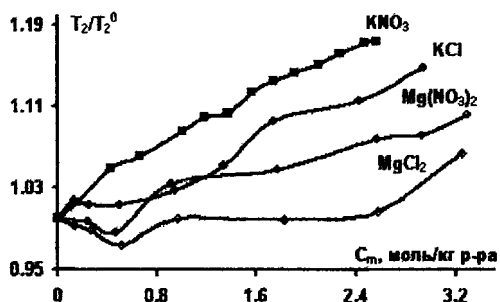


Рисунок 18 - Концентрационные зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Gd^{3+} в водных растворах солей калия и магния (298 К)

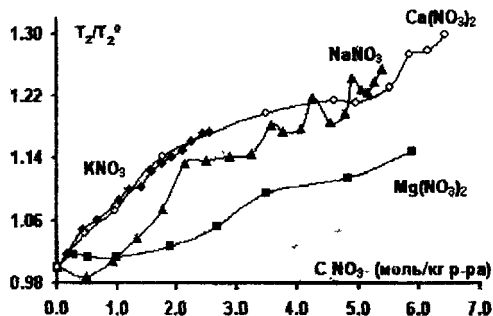


Рисунок 19 - Концентрационные зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Gd^{3+} в водных растворах нитратов диамагнитных катионов (298 К)

На рисунке 20 приведены концентрационные зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации акваиона Er^{3+} в водных растворах диамагнитных солей при 298 К. Отметим заметную чувствительность времен спин-

спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} к областям структурных перестроек (ГДС и ГПС) изученных диамагнитных солей.

Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} в водном растворе KBr при 296, 308, 323 К от числа молекул воды, приходящихся на стехиометрическую единицу соли (Г.Ч.), приведены на рисунке 21. Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} в водном растворе NaCl при 296, 308, 323 К от Г.Ч. приведены на рисунке 22. Похожая картина наблюдается и в системе $\text{Er}^{3+}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

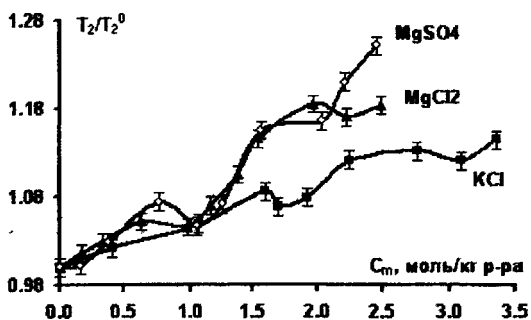


Рисунок 20 - Концентрационные зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} в водных растворах диамагнитных солей (298 К)

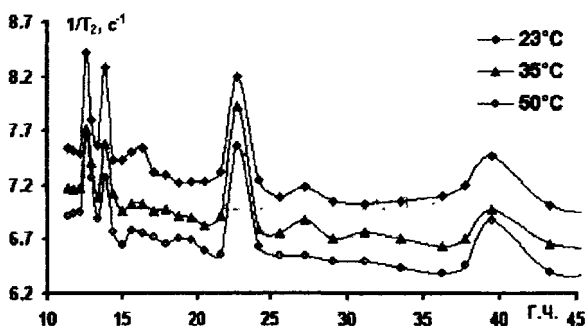


Рисунок 21 - Зависимости скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} в водном растворе KBr от Г.Ч.

В третьей главе проведено обсуждение результатов изучения систем вода-диамагнитная соль методом протонной спин-спиновой релаксации.

Определено, что структурирующее влияние катионов на структуру жидкой воды увеличивается в ряду $K^+ < NH_4^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$. Ион K^+ является слабым деструктором. Структурирующее влияние анионов на структуру жидкой воды увеличивается в ряду $ClO_4^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < SO_4^{2-}$. Анионы ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- -деструкторы жидкой воды.

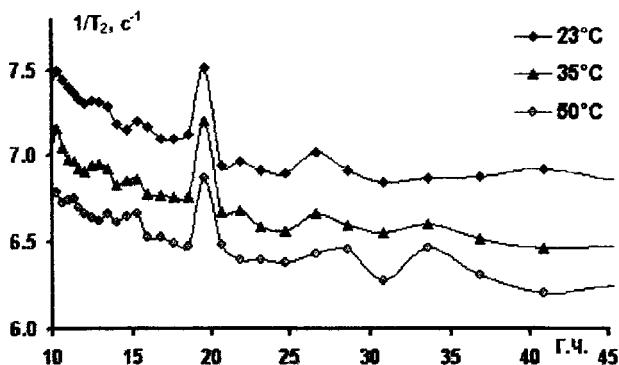


Рисунок 22 - Зависимости скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона $Eг^{3+}$ в водном растворе NaCl от Г.Ч.

Предполагая, что наличие экстремумов и перегибов на концентрационных зависимостях наблюдаемых скоростей спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах электролитов характеризует ГДС и ГПС ионов электролита, рассчитаны координационные числа ионов (таблица 1).

На основании изучения концентрационных зависимостей наблюдаемых скоростей спин-спиновой релаксации протонов воды в водных растворах электролитов можно сделать вывод, что метод протонной спин-спиновой релаксации более информативен для изучения структуры и микродинамики растворов электролитов по сравнению с методом 1H спин-решеточной релаксации.

Проведено обсуждение результатов изучения систем вода-неэлектролит. Точки максимумов на кривой скорости спин-спиновой релаксации $1/T_2$ протонов от числа молекул воды, приходящегося на молекулу муравьиной кислоты (рисунок 10), соответствуют целым числам в пределах ошибки эксперимента. Это служит свидетельством, что в изучаемой системе не реализуются гетероассоциаты цепочечной или сетчатой структуры. Составы предполагаемых гетероассоциатов: $(HCOOH)_x(H_2O)_{5x}$, $(HCOOH)_x(H_2O)_{4x}$, $(HCOOH)_x(H_2O)_{3x}$,

Таблица t - Рассчитанные на основании данных протонной спин-спиновой релаксации координационные числа ионов (n_i — число молекул воды в i -ой координационной сфере иона)

катионы	n_1	n_2	n_3^a
Al^{3+}	6	18	36
Mg^{2+}	6	12	36
Zn^{2+}	6	12	24
Cd^{2+}	6	12	24
Li^+	4	12	24
Na^+	6	12	24
K^+	8	16	—
NH_4^+	4	—	—

анионы	n_1
SO_4^{2-}	8
NO_3^-	6, 9 ^b
ClO_4^-	4, 8 ^b
Cl^-	4, 6, 8 ^b
Br^-	8

- подвижность молекул воды в третьей координационной сфере катионов практически не отличается от таковой в жидкой воде

- переменное координационное число, зависящее от концентрации электролита и природы противоиона

$(HCOOH)_x(H_2O)_{2x}$, $(HCOOH)_{2x}(H_2O)_x$ и $(HCOOH)_{3x}(H_2O)_x$, где $x=1$ для случая гидратированного мономера, $x=2$ для случая гидратированного димера.

Резкое увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации протонов системы $HCOOH-H_2O$ по достижению областей, соответствующих простейшим составам гетероассоциатов, можно объяснить резким увеличением обменного спин-скалярного вклада с корреляционным временем T_v за счет скалярного взаимодействия протонов с парамагнитным изотопом ^{17}O в сольватной оболочке гетероассоциата $(HCOOH)_m(H_2O)_n$.

Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе вода-уксусная кислота от Г.Ч. (рисунок 11), на наш взгляд, характеризует области максимального накопления тех или иных сольватных форм. Причем при 291 К наблюдается большая амплитуда изменения скорости протонной спин-спиновой в экстремальных точках, свидетельствующих об образовании гетероассоциатов состава $(CH_3COOH)_m(H_2O)_n$ во всей области составов бинарной системы H_2O-CH_3COOH . Можно отметить, что при более низкой температуре структура бинарной смеси вследствие образования гетероассоциатов упорядочивается значительно.

Экспериментальные данные протонной спин-спиновой релаксации системы $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ были обработаны программой моделирования и расчета параметров сложных ассоциативных равновесий в растворах CPRESSP (проф. Ю.И. Сальников, Казанский госуниверситет). В таблице 2 приведены константы устойчивости (в мольно-долевой шкале) и релаксационные параметры гетеро- и самоассоциатов в системе уксусная кислота—вода при 298 и 291 К.

Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности в системе H_2O -формамид (рисунок 12) свидетельствуют о значительном разупорядочивании структуры бинарной смеси вследствие образования гетероассоциатов $(\text{HCONH}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Обработка данных протонной спин-спиновой релаксации программой CPRESSP позволила определить составы, константы устойчивости (в мольно-долевой шкале) и релаксационные параметры гетероассоциатов (коэффициенты релаксационной эффективности КРЭг и молярные амплитуды A_2° сигнала ^1H ЯМР) в системе H_2O -формамид (таблица 3).

Характер зависимости параметра избыточной релаксационной эффективности от числа молекул воды на молекулу ДМФА (рисунок 13) подтверждает предположение об упрочнении структуры бинарной смеси вследствие образования гетероассоциатов $(\text{DMFA})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ во всей области составов. Обработка данных протонной спин-спиновой релаксации программой CPRESSP позволила определить составы, константы устойчивости (в мольно-долевой шкале) и релаксационные параметры гетероассоциатов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{N,N}$ -диметилформамид (таблица 4).

Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе HgO -диметилсульфоксид от Г.Ч. (рисунок 14) имеет устойчиво повторяющиеся при разных температурах экстремальные точки, характеризующие области максимального накопления тех или иных гетероассоциативных форм $(\text{DMCO})_m(\text{H}_2\text{O})_n$.

Значительные положительные отклонения избыточной амплитуды ΔA сигнала ^1H ЯМР в системе вода-диметилсульфоксид (рисунок 15) в области богатой водой могут служить доказательством увеличения времен жизни молекул воды в образующихся гетероассоциатах $(\text{DMCO})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ по сравнению с объемной водой, испытывающей разрушения структурного порядка.

Зависимость энергии активации процесса спин-спиновой релаксации протонов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$ от Г.Ч. (рисунок 16) показывает заметное умень-

Таблица 2 - Константы устойчивости и релаксационные параметры КРЭ₂ (К_{3г}) гетеро- и самоассоциатов в системе уксусная кислота-вода при 298 и 291 К

	НAc(H ₂ O) ₁₂	НAc(H ₂ O) ₆	(НAc) ₂ (H ₂ O) ₆	(НAc) ₂ (H ₂ O) ₄	(НAc) ₂ (H ₂ O) ₂	(НAc) ₂ H ₂ O	(НAc) ₄
lg β (298 К)	23.75 ± 0.50	33.31 ± 0.30	—	43.48 ± 0.25	35.53 ± 0.30	17.26 ± 0.30	-0.30 ± 0.08
K ⁰ ₃₂ (298 К), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	1.76 ± 0.05	3.16 ± 0.03	—	2.14 ± 0.04	1.57 ± 0.05	1.49 ± 0.06	0.75 ± 0.02
lg β (291 К)	—	28.40 ± 0.40	36.70 ± 0.60	—	23.70 ± 0.40	19.29 ± 0.20	-0.23 ± 0.10
K ⁰ ₃₂ (291 К), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	—	4.54 ± 0.12	5.51 ± 0.14	—	2.31 ± 0.09	1.74 ± 0.04	1.08 ± 0.03

Таблица 3 - Константы устойчивости и релаксационные параметры гетероассоциатов в системе формамид-вода при 298 и 308 К

	FA(H ₂ O) ₂₀	FA(H ₂ O) ₁₄	FA(H ₂ O) ₅	FA(H ₂ O) ₂	(FA) ₁ (H ₂ O) ₁	(FA) ₂ (H ₂ O) ₁	(FA) ₃ H ₂ O
lg β (298 К)	10.50 ± 0.30	—	7.80 ± 0.31	6.45 ± 0.28	5.34 ± 0.20	—	13.13 ± 0.30
K ⁰ ₃₂ (298 К), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	7.07 ± 0.12	—	2.44 ± 0.09	1.59 ± 0.06	1.74 ± 0.08	—	1.61 ± 0.12
A ⁰ ₂ (298 К),	1360 ± 30	—	3720 ± 105	1460 ± 50	2288 ± 84	—	655 ± 32
lg β (308 К)	—	10.41 ± 0.26	9.86 ± 0.35	6.61 ± 0.22	0.82 ± 0.18	6.50 ± 0.34	0.38 ± 0.21
K ⁰ ₃₂ (308 К), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	—	4.06 ± 0.06	2.03 ± 0.08	1.53 ± 0.06	7.36 ± 0.14	1.39 ± 0.09	1.80 ± 0.15
A ⁰ ₂ (308 К)	—	674 ± 18	3124 ± 70	1437 ± 54	1620 ± 48	424 ± 36	568 ± 28

шение энергии активации в областях составов обнаруженных нами гетероассоциатов. Можно полагать появление добавочного релаксационного канала в этих областях составов. Мы предполагаем, что этим каналом является процесс протонной спин-спиновой релаксации компонентов гетероассоциата по механизму спин-скалярного взаимодействия с корреляционным временем τ_B .

Концентрационные зависимости относительного времени спин-спиновой релаксации акваиона Gd^{3+} в водных растворах диамагнитных солей (рисунки 18-19) свидетельствуют о внешне- и внутрисферном комплексообразовании парамагнитного иона Gd^{3+} с хлорид-ионом, и внутрисферном комплексообразовании с нитрат-ионом. Обнаружено, что введение диамагнитных солей иона Mg^{2+} приводит к заметному увеличению корреляционного времени τ_R парамагнитного акваиона Gd^{3+} . Методом математического моделирования были определены следующие модели равновесного комплексообразования акваиона Gd^{3+} с хлорид- и нитрат-анионами:

- 1) для системы $Gd^{3+}-KCl-H_2O$ установлено образование внешнесферного комплекса $[Gd(H_2O)_8]Cl^{2+}$ и двух внутрисферных $[Gd(H_2O)_7Cl]^{2+}$ и $[Gd(H_2O)_6Cl_2]^+$;
- 2) для системы $Gd^{3+}-KNO_3-H_2O$ установлено образование двух внутрисферных комплексов $[Gd(H_2O)_7NO_3]^{2+}$ и $[Gd(H_2O)_5(NO_3)_2]^+$.

При изучении концентрационных зависимостей времени спин-спиновой релаксации акваиона Er^{3+} в водных растворах диамагнитных солей (рисунки 20-22) обнаружено, что в точках ГДС и ГПС солей происходит увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации акваиона Er^{3+} за счет резкого увеличения времен жизни молекул воды $\tau_B(H_2O)$ в координационной сфере парамагнитного акваиона. Изучение систем Er^{3+} -диамагнитная соль-вода позволило уточнить картину построения гидратных оболочек ионов в водных растворах электролитов.

Таблица 4 - Константы устойчивости и релаксационные параметры гетероассоциатов в системе вода-N, N-диметилформамид (298 К)

	ДМФА·(H ₂ O) ₃	ДМФА·(H ₂ O) ₂	ДМФА·H ₂ O	(ДМФА) ₂ ·H ₂ O
lg β	1.89±0.49	-0.18±0.51	1.25±0.38	0.25±0.19
K _{32, л·моль⁻¹·с⁻¹}	0.92±0.02	2.79±0.07	0.37±0.17	2.56±0.07

ВЫВОДЫ

1. Определены энергии активации процесса протонной спин-спиновой релаксации в жидкой воде: 26.61 ± 0.24 кДж/моль для низкотемпературной и 14.21 ± 0.08 кДж/моль для высокотемпературной области. Установлено единство механизмов, обуславливающих динамику магнитно-релаксационных процессов в жидкой воде.
2. Обнаружено наличие экстремальных точек и перегибов на концентрационных зависимостях наблюдаемых скоростей протонной спин-спиновой релаксации в водных растворах солей лития, натрия, калия, аммония, магния, цинка, кадмия, алюминия, соответствующих областям структурных перестроек электролита. Появление таких экстремумов в растворах электролитов по достижению ГДС и ГПС объяснено резким увеличением обменного скалярного вклада с корреляционным временем τ_b обмена молекул воды в гидратных оболочках ионов за счет скалярного взаимодействия протонов с изотопом ^{17}O .
3. Определено, что структурирующее влияние катионов на структуру жидкой воды увеличивается в ряду $\text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. Ион K^+ является слабым деструктором. Структурирующее влияние анионов на структуру жидкой воды увеличивается в ряду $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. Анионы ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- - деструкторы воды; рассчитаны координационные числа указанных катионов и анионов.
4. Обнаружено наличие экстремальных точек на концентрационной зависимости наблюдаемой скорости протонной спин-спиновой релаксации в системах вода-неэлектролит (муравьиная, уксусная кислоты, формамид, ДМФА, ДМСО). Такие экстремумы соответствуют областям максимального накопления гетероассоциатов $(\text{Solv})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ и соответствуют также экстремумам различных физико-химических свойств этих бинарных систем. Резкое увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации протонов указанных систем объяснено увеличением обменного спин-скалярного вклада с корреляционным временем τ_b обмена молекул воды в гетероассоциатах за счет скалярного взаимодействия протонов с изотопом ^{17}O в гидратной оболочке гетероассоциата.
5. Обнаружено биэкспоненциальное поведение температурных зависимостей спин-спиновой релаксационной эффективности парамагнитных акваионов Gd^{3+} и Er^{3+} в их водных растворах. Определено, что в области низких температур (до 30°C) характеристическим временем корреляции процесса спин-спиновой магнитной релаксации парамагнитного акваиона Gd^{3+} является корреляционное время вращательного движения парамагнитного акваиона τ_R ($E^\ddagger = 19.21 \pm 0.19$ кДж/моль), а в высокотемпературной области (свыше 35°C) - время электронной релаксации парамагнитного акваиона ($E^\ddagger = 8.89 \pm 0.11$ кДж/моль).

6. Определено, что в области низких температур (до 30 С) характеристическим временем корреляции процесса спин-спиновой магнитной релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} может являться как корреляционное время вращательного движения парамагнитного акваиона τ_R , так и время жизни молекул воды в координационной сфере парамагнитного иона ($E^T = 15.97 \pm 1.12$ кДж/моль), а в высокотемпературной области (свыше 35°C) - время электронной релаксации τ_S парамагнитного акваиона ($E^{\pm} = 4.91 + 0.19$ кДж/моль). Установлено, что вклад процесса парамагнитной релаксации по механизму спин-кюри в скорость протонной спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона Er^{3+} при низких температурах существенен.

7. Изучены системы Gd^{3+} - H_2O -диамагнитная соль (KCl , KNO_3 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiCl), установлено внешне- и внутрисферное комплексообразование парамагнитного иона Gd^{3+} с хлорид-ионом и внутрисферное комплексообразование с нитрат-ионом. Обнаружено, что введение диамагнитных солей иона Mg^{2+} приводит к заметному увеличению корреляционного времени χ_R парамагнитного акваиона Gd^{3+} . Установлено, что в процессе внешнесферного комплексообразования увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона происходит за счет увеличения корреляционного времени вращательной реориентации парамагнитного металлокомплекса τ_R , а уменьшение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации парамагнитного акваиона - за счет уменьшения корреляционного времени τ_S и числа молекул воды в координационной сфере парамагнитного акваиона.

8. Изучены системы Er^{3+} - H_2O -диамагнитная соль (KCl , KBr , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl , NaNO_3), установлено, что в точках ГДС и ГПС происходит увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации акваиона Er^{3+} за счет резкого увеличения времен жизни молекул воды $\tau_B(\text{H}_2\text{O})$ в координационной сфере парамагнитного акваиона, что доказывает успешную применимость парамагнитного акваиона Er^{3+} в качестве эффективного парамагнитного зонда для изучения структуры и микродинамики водных растворов электролитов.

9. Рассчитаны константы устойчивости и молярные коэффициенты релаксационной эффективности нитратных и хлоридных комплексов гадолиния. Обсуждены их структурные характеристики.

Автор выражает благодарность научному коллективу отдела физических методов исследования ГНУ ВНИИМК им В С Пустовойта Россельхозакадемии (г. Краснодар) под руководством д.т.н., проф. Прудникова С.М. за возможность работы на созданном ими ЯМ-релаксометре и РФФИ за финансовую поддержку работы.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. Физические и термодинамические характеристики водных растворов солей редкоземельных элементов.// Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №10. С.1737-174L
2. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М. Межчастичные взаимодействия в системе РЗЭ -уксусная кислота -диамагнитная соль по данным ЯМР (¹³C-спектроскопии.// Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №5. С.869-873.
3. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Климова В.А. Межчастичные взаимодействия в системе РЗЭ-пропионовая кислота-диамагнитная соль по данным ЯМР (¹H)-спектроскопии.// Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №6. С.986-992.
4. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Климова В.А. Зависимость энтальпии образования воды в водных растворах солей натрия от ионной силы.// Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №6. С.1028-1032.
5. Sukhno I.V., Buzko V. Y., Arutunyan M.M., Panuyshkin V.T. The Compositions of Heterosolvates Formed in the Formamide-Water System at 298K According to Proton Magnetic Relaxation Data.// Eurasian Chemico-Technological Journal. 2003. Vol.5. N3. P.171-175.
6. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Ковалева И.А. Сольваты в системе формамид-вода по данным протонной магнитной релаксации.// Журнал физической химии. 2003. Т.77. №9. С.1599-1604.
7. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Ковалева И.А. Некоторые особенности структуры бинарных смесей HCOOH-H₂O по данным протонной спин-спиновой релаксации.// Журнал структурной химии. 2003. Т.44. №4. С.748-750.
8. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т., Ковалева И.А. Некоторые особенности структуры бинарных смесей формамид-вода по данным протонной спин-спиновой релаксации.// Журнал структурной химии. 2004. Т.45. №4. С.747-749.
9. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Джиоев Т.Е. Некоторые особенности структуры бинарных смесей CH₃COOH-H₂O по данным протонной спин-спиновой релаксации.// Журнал структурной химии. 2004. Т.45. №4. С.750-753.
10. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Влияние иона Mg(2+) на термодинамические параметры комплексообразования ионов Gd(3+), Ho(3+) с n-масляной кислотой в водных растворах.// Координационная химия. 2004. Т.30. №2. С. 135-140.
11. Сухно И.В., Арутюнян М.М., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Термодинамические особенности реакций образования монобутиратных комплексов некоторых ионов редкоземельных элементов в присутствии иона Mg(2+).// Журнал общей химии. 2004. Т.74. Вып.9. С. 1566-1567.
12. Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Водопетова Н.Л., Сухно И.В. Влияние диамагнитного катиона Ca(2+) на время спин-спиновой релаксации протонов в водных растворах парамагнитного катиона Gd(3+). // III Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 3-5 сентября 2001. Материалы конференции. С. 12.
13. Бузько В.Ю., Ковалева И.А., Джиоев Т.Е., Сухно И.В., Водопетова Н.Л., Влияние диамагнитных солей на спин-спиновую релаксацию акваиона Er(3+). // "Современные проблемы математики и естествознания". Нижний Новгород, январь 2002. Материалы конференции. Часть 2. Физика, химия, экология. С.20.

14. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Ковалева И.А., Джиоев Т.Е. Структура водных растворов солей калия по данным протонной магнитной релаксации. // II ВНТК "Современные проблемы математики и естествознания". Нижний Новгород, май 2002. Материалы конференции. С. 12.
15. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Ковалева И.А., Шапошник А.А. Моделирование влияния диамагнитных ионов на состояние акваиона $Gd(3+)$ по данным магнитного резонанса. // II Международная научно-практическая конференция "Моделирование. Теория, методы и средства". Новочеркасск, 5 апреля 2002. Материалы конференции. Часть 2. С. 42.
16. Панюшкин В.Т., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Джиоев Т.Е., Водопетова Н.Л. ЯМР 1H релаксационное изучение влияния диамагнитных солей на состояние парамагнитного акваиона $Gd(3+)$. // Всероссийский симпозиум ХИФПИ-2002 "Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование". Хабаровск, 24-27 июня 2002. Сборник научных трудов. Т. I. С.90.
17. Sukhno I.V., Panushkin V.T., Buzko V.Y., Kovaleva I.A., Dzhioev I.E. The investigation of hydration effects in monocarboxylic acid-water systems. // 5th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational chemistry. Novgorod the Great, 13-18 May 2002. Book of Abstracts. P.108.
18. Panushkin V.T., Sukhno I.V., Buzko V.Y., Kovaleva I.A. NMR-relaxation investigation of hydration effects in monocarboxylic acid-water systems. // VI International Workshop on magnetic resonance (spectroscopy, tomography and ecology). Rostov-on-Don, October 8-11 2002. Book of abstracts. P. 102-103.
19. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Гаврилюк М.Б. Структура водных растворов $LiCl$ по данным протонной спин-спиновой релаксации. // VI Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 8-11 октября 2002. Материалы Семинара. С.108-109.
20. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Арутюнян М.М. Влияние диамагнитных солей на состояние парамагнитного акваиона $Gd(3+)$. // VI Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 8-11 октября 2002. Материалы Семинара. С.Л 54.
21. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Гаврилюк М.Б. Хлоридные комплексы гадолиния (III) по данным ЯМ-релаксации и ЭПР. // VI Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 8-11 октября 2002. Материалы Семинара. С.217.
22. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Ковалева И.А., Панюшкин В.Т. Моделирование ассоциативных равновесий в системе монокарбоновая кислота-вода. // III Международная научно-практическая конференция компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах». Новочеркасск, ноябрь, 2002. Материалы конференции. Часть 3. С. 30.
23. Sukhno I.V., Buzko V.Y., Kovaleva I.A. The compositions of geterosolvates formed in the formamide-water system. // 6-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry. Velikiy Novgorod, 12-16 May 2003. Book of Abstracts. P.I 16.
24. Панюшкин В.Т., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Ковалева И.А. Моделирование магнитно-релаксационных свойств и состояния акваиона $Gd(3+)$ в водных растворах электролитов. // 3-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», Москва, 15-17 апреля 2003. Материалы конференции. С. 97.
25. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Моргунов К.Г., Климова В.А. Магнитно-релаксационные свойства и состояние акваиона $Gd(3+)$ в водных растворах электро-

- литов. // II Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико - химических методов для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 15-21 сентября, 2003. Материалы конференции. С. 43.
26. Buzko V.Yu., Sukhno I.V., Dubrovin S.V., Kornienko I.V. The influence of diamagnetic salts on the state of paramagnetic aqua-ion Gd(3+) by EPR-spectroscopy data. // International Conference "Modern development of magnetic resonance. Kazan, 15-20 August, 2004. Abstracts, P.234-235.
27. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Изучение систем вода-монокарбоновая кислота, амид монокарбоновой кислоты-вода методом протонной спин-спиновой релаксации. // VII Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 6-9 сентября 2004. Материалы Семинара. С.94-95.
28. Ковалева И.А, Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. Изучение системы вода-N,N-диметилформамид методом протонной спин-спиновой релаксации. // VII Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 6-9 сентября 2004. Материалы Семинара. С. 184-185.
29. Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Прудников С.М., Джиоев Т.Е. Микроструктура водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов по данным протонной спин-спиновой релаксации. // VII Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 6-9 сентября 2004. Материалы Семинара. С.202-203.
30. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Стругов К.Н., Климова В.А. Возможности парамагнитного зонда при изучении структуры водных растворов. //IX Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Плес, 28 июня-2 июля 2004. Тезисы докладов. С. 122.
31. Ковалева И.А., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Коншин В.В. Гетеросольваты в системе вода-ДМФА по данным протонной спин-спиновой релаксации. //IX Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Плес, 28 июня-2 июля 2004. Тезисы докладов. С. 125.
32. Ковалева И.А., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Коншина Д.Н. Магнитно-релаксационное изучение особенностей структуры смесей ДМФА-вода методом ЯМР(¹H)-релаксации. // Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения". Санкт-Петербург, 13-17 декабря 2004. Материалы конференции. С.106-108.
33. Ковалева И.А., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Коншина Д.Н. Магнитно-релаксационное изучение особенностей структуры смесей диметилсульфоксид-вода методом ЯМР(¹H)-релаксации. // Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения". Санкт-Петербург, 13-17 декабря 2004. Материалы конференции. С. 110-112.
34. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Ковалева И.А., Панюшкин В.Т. Влияние температуры на магнитно-релаксационные характеристики парамагнитных ионов 4f-элементов. // III Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 21-25 марта, 2005. Материалы конференции. С.36-38.

Бумага тип. №2. Печать трафаретная
Тираж 100 экз. Заказ № 356 от 22.04.05 г.
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.

02.00

326

19 МАЙ 2005