

переохлаждения) и через точки $a' \rightarrow c' \rightarrow f' \rightarrow \varepsilon$ с наличием переохлаждения относительно T_L .

Таким образом, в работе впервые методами термоциклирования подробно изучено влияние величины прогрева жидкой фазы на степень предкристаллизационного переохлаждения $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и установлены разновидности и закономерности его затвердевания. В системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ установлена метастабильная зона, а также зависимость переохлаждений от концентрации соли. На диаграмме $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ указаны пути различных видов кристаллизации гептагидрата и других водных растворов Na_2SO_3 .

Работа выполнена в рамках госбюджетной тематики по линии Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

Литература

1. Левенберг В. Д., Ткач М.Р. Аккумуляция тепла. — Киев: Техника, 1991. — 220 с.
2. Erbery Robert Von. The crystallization of sodium sulfate decahydrate // Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 1975. — V. 79. — № 8. — P. 653–657.
3. Li Gyong Hui, Kim Sung Chol, Li Sung Hwan. Исследование декагидрата сульфата натрия как аккумулятора тепла // Chem. Eng., 1990 — № 5. — P. 25–27.
4. Шихеева Л. В., Зырянов В. В. Сульфат натрия. Свойства и производство. — Л.: «Химия». — 240 с.
5. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: АН УССР, 1962. — 660 с.
6. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков Н.В. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода-пентагідрат тіосульфату натрію // Фізика і хімія твердого тіла. — Івано-Франківськ, 2007. — № 4. — С. 1–5.
7. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень у системі вода-сульфат натрію // Фізика і хімія твердого тіла. — Івано-Франківськ, 2008. — № 6. — С. 1–5.
8. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. — Л.: «Химия», 1972. — С. 248.
9. Александров В.Д., Баранников А.А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журнал физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 4. — С. 595–599.

© Александров В.Д., Соболев О.В., 2009
Поступила в редакцию 20.10.2008 г.

УДК 541.182.41

Карпичев Е.А. (ИнФОРУ НАНУ)

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЬВАТОХРОМНОГО ЗОНДА

Изучены мицеллярные растворы симметричных димерных ПАВ с неорганическими противоионами. Показано влияние природы противоиона на величины критических концентраций мицеллообразования. С помощью сольватохромных зондов метилового оранжевого и индикатора Райхардта продемонстрирован характер изменения мицеллярного микроокружения.

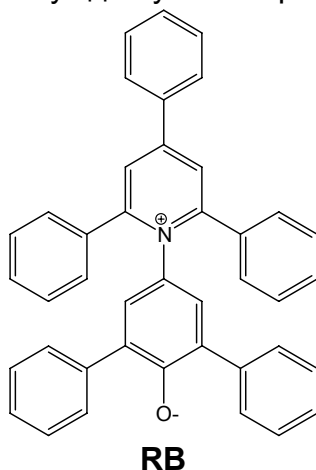
Ключевые слова: мицеллы, димерные ПАВ, критическая концентрация мицеллообразования, сольватохромный зонд, мицеллярное микроокружение.

Организованные молекулярные системы (мицеллы, микроэмульсии и т.д.) представляют несомненный интерес в качестве нанореакторов для протекания

химических реакций [1, 2]. Конструирование новых эффективных систем на основе ПАВ напрямую связано с проблемой контроля реакционной способности участников реакции, морфологии наноагрегата и свойств микроокружения, в том числе полярности среды [3]. Как известно, поведение ионогенных ПАВ в растворе существенно зависит от добавок инертной соли, о чем свидетельствуют изменения величин ККМ [4], температур Краффта, степени ионизации, чисел агрегации [4] и морфология образующегося наноагрегата [5] в присутствии добавок солей. В то время, как влияние добавок соли к растворам катионных ПАВ достаточно хорошо изучены, существует всего несколько сообщений о том, какое влияние оказывают собственно противоионы ионогенных ПАВ в отсутствие добавок соли [7–9]. Варьирование противоиона ПАВ оказывает влияние на связывание противоионов с поверхностью мицеллы: в водных растворах гидрофобные/«хаотропные» ионы связываются сильнее с мицеллярной поверхностью, чем гидрофильные/«космотропные» ионы. Следовательно, увеличение гидрофильности (радиуса гидратированного иона) или уменьшение гидрофобности противоионов уменьшает их сродство к поверхности мицеллы, приводя к экранированию заряда. Это приводит к более высоким значениям ККМ и степени ионизации [6].

Димерные поверхностно-активные вещества описаны в литературе как минимум с 70-х годов, благодаря работам Бантона [10], но широкую известность получили только двадцать лет спустя, когда и получили ставшее ныне общепринятым в англоязычной литературе название «ПАВы-близнецы» (Gemini surfactants) [11–13]. Молекула димерного ПАВ состоит из двух гидрофобных «хвостов» и двух полярных головных групп, соединенных между собой фрагментом (спейсером). Представители этого интригующего класса ПАВ обладают целым рядом уникальных свойств, в числе которых: аномально низкая (на 1–3 порядка ниже, чем у «мономерных» ПАВ аналогичной структуры) критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), низкая температура Крафта, высокая поверхностная активность и сольубилизирующая способность, меньший риск для окружающей среды и т.д. [13].

Одним из инструментов изучения полярности наноагрегатов в водных растворах является использование сольватохромных зондов. Сольватохромный индикатор Райхардта (RB) [14, 15] обладает хорошей чувствительностью к полярности растворителя благодаря большому дипольному моменту в исходном состоянии по сравнению с возбужденным состоянием. Внутримолекулярный перенос заряда приводит к тому, что имеет место сдвиг максимума поглощения на 357 нм: с $\lambda_{\max}=453$ нм в воде до $\lambda_{\max}=810$ нм в диэтиловом эфире [14] (отрицательный сольватохромизм). Таким образом, уменьшение полярности растворителя приводит к красному сдвигу в спектре красителя.

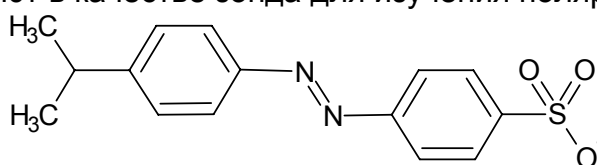


Благодаря этому RB широко используется как зонд для изучения полярности растворителя, Н-кислот и кислот Льюиса [16], организованных молекулярных систем и т.д. В шкале полярности $E_T(30)$ берется в расчет величина максимума длины волны внутримолекулярного переноса заряда $\pi-\pi^*$, а параметр полярности Райхардта рассчитывается согласно уравнению (1):

$$E_T(30) = \frac{28591,5}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Индикатор RB и его производные в последние годы успешно применялись для изучения свойств мицелл и микроэмульсий традиционных ПАВ [17–20]. Кроме того, предпринимались попытки изучения полярности мицелл димерных ПАВ с помощью индикатора Райхардта [21, 22], однако роль противоиона в этих работах не анализировалась.

Метилоранжевый (МО), широко используемый кислотно-основной индикатор, применяют в качестве зонда для изучения полярности среды.



МО

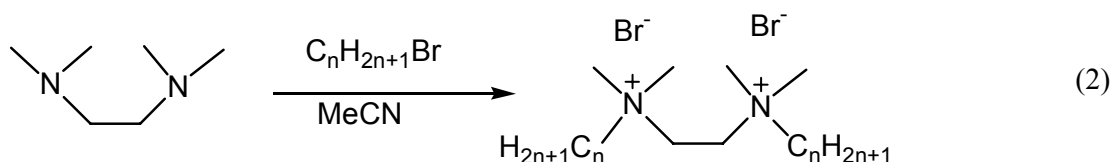
Как показано в работе Ринуи [23], пики $\lambda_{\max}=467$ нм и $\lambda_{\max}=418$ нм соответствуют $\pi-\pi^*$ переходам гидратированного и негидратированного МО соответственно. В растворе максимум поглощения МО варьируется от 396 нм в гептане до 462 нм в воде [24]. Таким образом, МО обнаруживает батохромный сдвиг максимума полосы поглощения с увеличением полярности растворителя, и гипсохромный — при уменьшении полярности среды. Кроме того, в отличие от RB, МО является анионным индикатором, что позволяет его использовать для оценки взаимодействия гидрофобных анионов с катионными ПАВ и изучения ионного обмена МО с противоионом в мицеллах ПАВ [25–27].

В настоящей работе изучена зависимость ККМ симметричных димерных ПАВ типа $m-2-m \cdot 2X^-$ от структуры неорганического противоиона и исследована полярность мицеллярного микроокружения с использованием двух различных сольватохромных зондов: индикатора Райхардта (RB) и метилоранжевого (МО). Кроме того, в настоящей работе, наряду с неорганическими, рассмотрены малые карбоксилатные противоионы — ацетат и формиат.

В настоящей работе для симметричных ПАВ будем использовать условные обозначения, состоящие из числа, соответствующего количеству атомов углерода каждой из алифатических цепей, и буквенного обозначения противоиона. Так, 14Br означает $14-2-14 \cdot 2Br^-$, 14Ac означает $14-2-14 \cdot 2CH_3COO^-$ и т.д.

Экспериментальная часть

Димерные ПАВ симметричной структуры $m-2-m \cdot 2Br^-$ были получены как продукт взаимодействия тетраметилэтилендиамина (ТМЭД) с избытком соответствующего алкилбромида в безводном ацетонитриле [1]:



Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в атмосфере инертного газа в течение 48 часов. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали для удаления избытка алкилбромидов и перекристаллизовывали 2–3 раза путем растворения в минимальном количестве смеси хлороформ:метанол (9:1) с последующим осаждением при добавлении ацетона или диэтилового эфира.

Для получения димерных ПАВ, имеющих противоионы, отличные от бромид-иона, мы придерживались рекомендаций, данных в [27]. Все изученные ПАВ, кроме 14F и 14Form, синтезированы по следующей схеме: сначала был получен ацетат (14Ac) из 14Br и ацетата серебра в метаноле с последующей фильтрацией выпавшего AgBr. Далее в метанольный раствор 14Ac, перекристаллизованного дважды из смеси метанол-эфир, добавляли небольшой избыток (1,05 эквивалента) соответствующей кислоты (HCl, HI, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) при перемешивании.

ПАВ 14F получен из 14 Ac путем двукратного ионного обмена на Celite 545, насыщенном KF. После лиофильного высушивания 14F подвергали однократной перекристаллизации. В связи с недостаточной стабильностью продукта при хранении [27] чистоту полученного продукта контролировали методом ¹³C ЯМР перед проведением каждой серии измерений.

Для синтеза 14Form предварительно путем взаимодействия муравьиной кислоты с Ag₂CO₃ в метаноле получали формиат серебра, который при взаимодействии с 14Br в метаноле приводил к образованию требуемого продукта.

Метанол марки Rectapur, ацетонитрил марки Chromanorm, ацетон и этилацетат марки Normapur (все — VWR), безводный диэтиловый эфир (J.T. Baker) и хлороформ марки «Reagent grade» (Fischer Scientific) использовались без предварительной очистки. Деионизованная вода для проведения измерений приготовлена с использованием установки MILLI-Q Advantage (Millipore, Франция) с кондуктометрическим контролем чистоты.

Метиловый оранжевый, индикатор Райхардта, ТМЭД, алкилбромиды и неорганические реактивы (все производства Aldrich) использовались без предварительной очистки.

Кондуктометрические измерения были выполнены при помощи кондуктометра Consort C830 (Бельгия), оборудованного платиновым электродом SK10T (константа ячейки 1,0 см⁻¹) с точностью 0,1 μS для значений электропроводности ниже 100 μS, и 1 μS для значений выше 100 μS. Для поддержания постоянной температуры с точностью 0,1°C использовался термостат с двойным стеклянным кожухом. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли при температуре 30°C, за исключением 14I, для которого ККМ была определена при 60°C.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре UV-Vis Varian Cary 300, оборудованном контроллером температуры кюветного отделения.

Результаты и обсуждение

Зависимость ККМ от структуры неорганического противоиона представлена на рис. 1. Очевидно, что последовательность изменения ККМ SO₄<I<Br~NO₃<Cl<Form~Ac<F<PH, как и ожидалось, следует ряду Гофмейстера. Отметим, что данные для 14I, несмотря на то, что он следует данной зависимости, следует принимать в расчет с осторожностью, поскольку данное ПАВ имеет высокую температуру Крафта, и ККМ для него определена при 60°C.

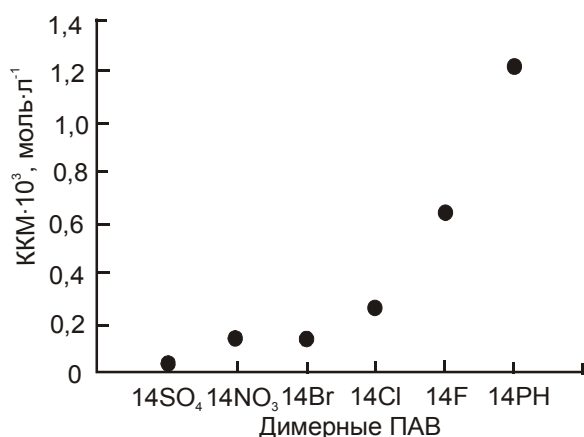


Рис. 1. Зависимость критических концентраций мицеллообразования ККМ, моль · л⁻¹ от структуры неорганического противоиона димерных ПАВ 14X

$C_0/KKM > 2$ для длинноцепочечных ПАВ типа 2-m-2 уже наблюдается образование цилиндрических мицелл [27]. Определенную сложность для исследования этих ПАВ представляют низкие концентрации (высокие требования к чистоте продукта и растворителя), малые числа агрегации (соблюдение соотношения концентрации зондов в мицелле) и узкий интервал концентрации ПАВ, соответствующей исследуемой морфологии наноагрегата. Выбранные в настоящей работе концентрационные условия обеспечивают отсутствие в растворе агрегатов более высокого порядка, чем условно сферические мицеллы.

Неординарным следует считать тот факт, что оценки полярности микроокружения с использованием двух различных зондов являются прямо противоположными. Большой сдвиг в спектре МО соответствует более сильной дегидратации, и, как следует ожидать, удовлетворительно с величинами степени ионизации [27]. В то же время, RB проявляет порядок, обратный предполагаемому. Для интерпретации данного факта следует принимать во внимание место локализации сольватохромного зонда, т.е. тот факт, что наблюдаемые нами сдвиги характеризуют микроокружение той области мицеллы, где сольбилизован зонд. В числе причин, позволяющих объяснить неординарное поведение бетаина Райхардта, следует отметить возможное «выталкивание» красителя с мицеллярной поверхности с увеличением гидрофильности противоиона, аналогично тому, как это наблюдается в спектрах красителя в мицеллярных растворах ПАВ в присутствии добавок алкилсульфатов [17, 21]. Монотонность зависимости свидетельствует о том, что свойства микроокружения изменяются симбатно с изменением гидрофобности противоиона ПАВ.

На рис. 2 представлены величины сдвигов максимумов поглощения в спектрах двух сольватохромных индикаторов в условиях концентрации ПАВ, вдвое превышающей ККМ: $C_0/KKM = 2$. Выбор данных условий имеет большое значение, поскольку димерные ПАВ с длиной спейсера в два метиленовых звена (m-2-m) обнаруживают крайне сильное отталкивание катионных головных групп. Это приводит к аномалиям в мицеллообразовании даже в ряду димерных ПАВ — сферические мицеллы образуются в очень узком интервале концентраций, а при

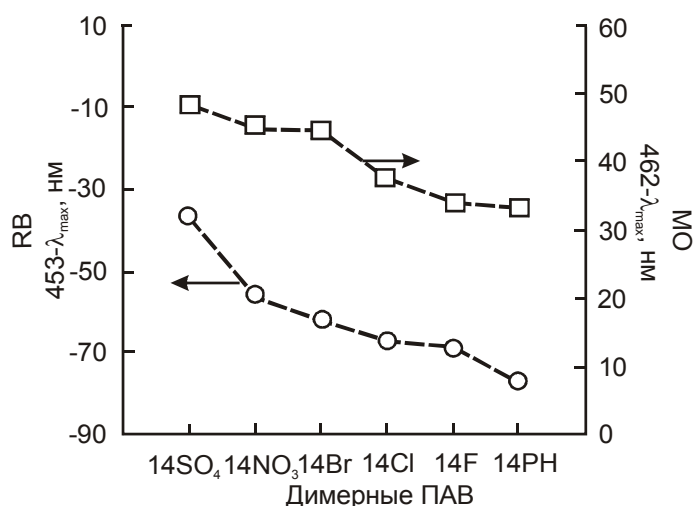


Рис. 2. Сдвиг полосы поглощения в спектрах индикатора Райхардта (RB) и метилового оранжевого (МО) в присутствии мицелл димерных ПАВ 14X с неорганическими противоионами

Зависимость параметра полярности Райхардта от длины алифатического «хвоста» ПАВ и длины спейсера (табл. 1) представлены на рис. 3. Очевидно, что длина «хвоста» от C10 до C14 не оказывает существенного влияния на полярность места локализации RB.

Таблица 1. Величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ), величины длин волн максимума поглощения спектров сольватохромных индикаторов RB и MO ($\lambda_{\text{макс}}$, нм) и параметр полярности Райхардта $E_T(30)$ для димерных ПАВ с неорганическими противоионами

Димерные ПАВ	ККМ 10^4 моль л ⁻¹	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (RB)	$E_T(30)$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (MO)
14-2-14				
Br	1,4	515	55,52	419
NO ₃	1,4	509	56,17	418 [27]
Cl	2,6	520	55,00	425 [27]
Form	5,8	-	-	435 [27]
Ac	6,07	515	55,52	436
F	6,4	522	54,77	428
Phosph	12,3	530	53,95	429 [27]
I	130	-	-	-
SO ₄	0342	490	58,35	414
m-2-m-2Br				
10	10,3 [25]	518	55,20	422
12	6,5 [25]	517	55,30	421
16	0,33	485	58,95	380

В то же время, если дальнейшее увеличение длины цепи алкилтриаммониевого ПАВ (переход ДТАБ-ТТАБ-ЦТАБ, см. рис. 3.) приводит лишь к небольшому уменьшению полярности среды (этот факт адекватно объясняется увеличением гидрофобности мицеллярной поверхности вследствие удлинения гидрофобного «хвоста» молекулы ПАВ), то переход от 14Br к 16Br сопровождается резким сдвигом в спектре RB в сторону увеличения полярности среды (возрастание значения $E_T(30)$).



Рис. 3. Зависимость величин параметра $E_T(30)$ (ур. (1)) в присутствии мицелл ПАВ различной структуры с противоионом Br⁻. Данные для 16-s-16-2Br и CmТАБ заимствованы из работ [20, 22]

В случае изученного нами ПАВ 16-2-16 причиной такого поведения может быть более плотная упаковка мицелл ПАВ при малых числах агрегации (предполагаемые значения ~ 10), вследствие чего происходит как выталкивание с поверхности мицеллы молекул воды (поверхность становится более гидрофобной, аналогично тому, как это имеет место как для предмицеллярных агрегатов [1]), так и крупных гидрофобных молекул, не несущих заряда (RB). Представленные на рис. 4 данные для анионного красителя (МО) дают дополнительные доказательства в пользу этой точки зрения.

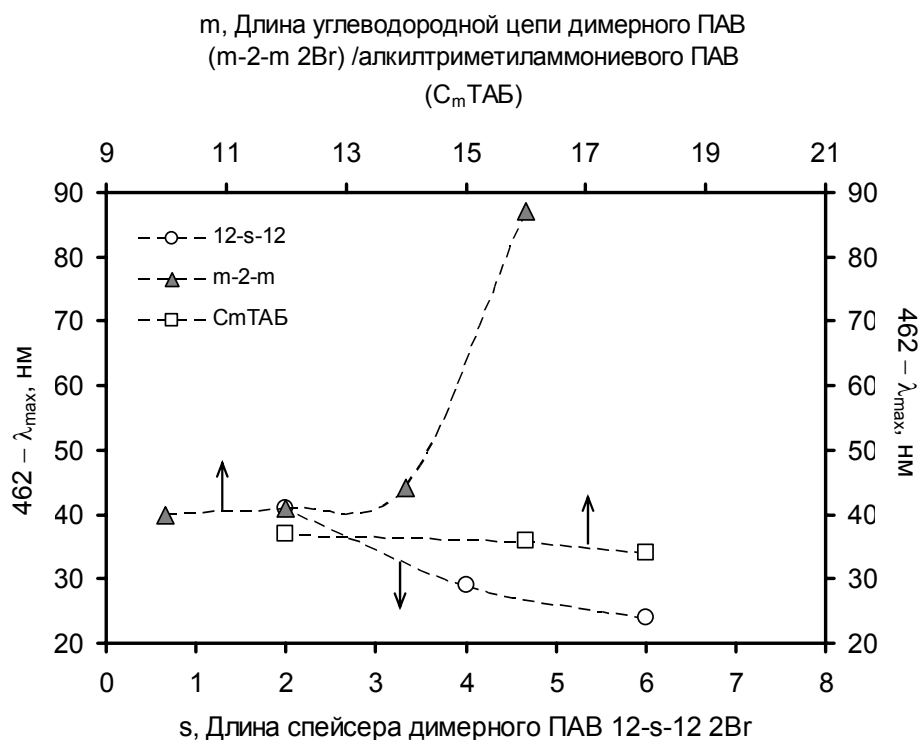


Рис. 4. Зависимость смещения максимума полосы поглощения в спектрах метилового оранжевого (МО) в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ различной структуры. Данные для 12-s-12·2Br и C_mТАБ заимствованы из работ и [24, 25]

Автор выражает благодарность профессору Р.Ода за возможность использования оборудования Европейского института химии и биологии (Франции) для выполнения настоящего исследования.

Литература

1. Bunton C.A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // Adv. Coll. Int. Sci, 2006. — Vol. 123–126. — P. 333–343.
2. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants // Pure Appl. Chem., 2008. — Vol. 80. — No. 7. — P. 1381–1397.
3. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Карпичев Е.А., Прокопьева Т.М., Савелова В.А., Бантон К.А. Мицеллярные эффекты функциональных детергентов-галогенидов 1-цетил-3-(2-гидроксиминопропил)имидазолия в реакциях 4-нитрофенилтозилата, 4-нитрофенилдиэтилфосфата и 4-нитрофенилдиэтилфосфоната // Журн. орган. химии, 2002. — Т. 38. — Вып. 9. — С. 1369–1380.
4. Anacker E.W., Ghose H.M. Counterions and micelle size. II. Light scattering by solutions of cetylpyridinium salts // J. Am. Chem. Soc., 1968. — Vol. 90. — P. 3161–3166.
5. Anacker E.W., Underwood A.J. Organic counterions and micellar parameters. n-Alkyl carboxylates // J. Phys. Chem., 1981. — Vol. 85. — N 17. — P. 2463–2466.
6. Myers D. Surfactant science and technology. — New Jersey: Wiley, 2006. — 298 p.

7. Brady J.E., Evans D.F., Kachar B., Ninham B.W. Spontaneous vesicles // *J. Am. Chem. Soc.*, 1984. — Vol. 106. — P. 4279–4280.
8. Gaillon L., Leliève J., Gaboriaud R. Counterion effects in aqueous solutions of cationic surfactants: electromotive force measurements and thermodynamic model // *J. Colloid Interface Sci.*, 1999. — Vol. 213. — N 2. — P. 287–297.
9. Jiang N., Li P., Wang Y., Yan H., Thomas R. K. Micellization of cationic gemini surfactants with various counterions and their interaction with DNA in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B.*, 2004. — Vol. 108. — N 39. — P. 15385–15391.
10. Bunton C.A., Robinson L., Chaak J., Stam M.F. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents//*J. Org. Chem.*, 1971. — Vol. 36. — N 16. — P. 2346–2350.
11. Menger F.M., Keiper J.S. Gemini surfactants // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000. — Vol. 39. — P. 1906–1920.
12. Handbook of applied surface and colloid chemistry, Vol. 1–2 /Ed. K. Holmberg. Wiley, —2001. — 1100 p.
13. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series/ Ed. R. Zana, J. Xai. — Marcel Dekker, 2004. — 331 p.
14. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // *Chem. Rev.*, 1994. — Vol. 94. — P. 2319–2358.
15. Reichardt C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings // *Pure Appl. Chem.*, 2008. — Vol. 80. — No. 7. — P. 1415–1432.
16. Shekhovtsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N.O., Desenko S. M., Musatov V.I. The interaction of solvatochromic pyridinium N-phenolates with L- and H-acids in solutions. Vis- and NMR-spectroscopic studies. Int. conf. Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07)/ Book of abstracts: Kharkiv, Ukraine. 26–30 June 2007. — P. 339–341.
17. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференциация силы органических кислот в истинных и организованных растворах. — Харьков: Издательство ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 326 с.
18. Zachariasse K.A., N. Van Phuc, Koranklewich B. Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium N-phenolbetaine E_T(30), a polarity probe for aqueous interfaces// *J. Phys. Chem.*, 1981. — Vol. 85. — N 18. — P. 2676–2683.
19. Novaki L.P., El Seoud O.A. Microscopic polarities of interfacial regions of aqueous cationic micelles: effects of structures of the solvatochromic probe and the surfactant // *Langmuir*, 2000. — Vol. 16. — N 1. — P. 35–41.
20. Basu J.K., Shannigrahi M., Ray N., Bagchi S. UV–Vis spectroscopic study of interaction of metal ions with the E_T(30) dye involving micellar media // *Spectrochimica Acta. Part A.*, 2005. — Vol. 61. — P. 2539–2542.
21. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Reichardt C. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium N-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles?// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002. — Vol. 205. — P. 215–229.
22. Luchetti L. Spectroscopic investigations of gemini surfactants with Reichardt's ET-30 dye//*Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2007. — Vol. 297. — P. 249–252.
23. Rinuy J., Piron A., Brevet P. F., Blanchard-Desce M., Girault H. H. Intramolecular electron density redistribution upon hydrogen bond formation in the anion methyl orange at the water/1,2-dichloroethane interface probed by phase interference second harmonic generation // *Chem. Eur. J.*, 2000. — Vol. 6. — N 18. — P. 3434–3441.
24. Karukstis K.K., Savin D.A., Loftus C.T., D'Angelo N.D. Spectroscopic studies of the interaction of methyl orange with cationic alkyltrimethylammonium bromide surfactants // *J. Colloid Interface Sci.*, 1998 — Vol. 203. — N 1. — P. 157–163.
25. Tehrani Bagha A.R., Bahrami H., Movassagh B., Arami M., Menger F. M. Interactions of gemini cationic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dyeability of cotton fabric // *Dyes and Pigments*, 2007. — Vol. 72. — N 3. — P. 331–338.
26. Buwalda R.T., Jonker J. M., Engberts J.B.F.N. Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solution // *Langmuir*, 1999. — Vol. 15 — N 4. — P. 1083–1089.
27. Manet S. Effet de contre-ion sur le propriétés l'amphiphiles cationiques. — These de doctorate pour obtenir le grade de docteur, specialite chimie-physique, Université de Bordeaux 1 , 2007. — 362 p.

© Карпичев Е.А., 2009

Поступила в редакцию 19.01.2009 г.