

4. Chimirri A., Gitto R., Quartarone S., Orlando V., De Sarro A., De Sarro G. Synthesis and pharmacological properties of new 3-ethoxycarbonyl-11H-[1,2,4]triazolo[4,5-c][2,3]benzodiazepines // *Il Farmaco*, 2002. — V. 57. — P. 759–763.
5. Chimirri A., De Sarro G., De Sarro A., Gitto R., Quartarone S., Zappala M., Constanti A., Libri V. 3,5-Dihydro-4H-2,3-benzodiazepine-4-thiones: A New Class of AMPA Receptor Antagonists // *J. Med. Chem.*, 1998. — V. 41. — № 18. — P. 3409–3416.
6. Zappala M., Gitto R., Bevacqua F., Quartarone S., Chimirri A., Rizzo M., De Sarro G., De Sarro A. Synthesis and Evaluation of Pharmacological and Pharmacokinetic Properties of 11H-[1,2,4]triazolo[4,5-c][2,3]benzodiazepin-3(2H)-ones // *J. Med. Chem.*, 2000. — V. 43. — № 25. — P. 4834–4839.
7. Gitto R., Barreca M. L., De Luca L., De Sarro G., Ferreri G., Quartarone S., Russo E., Constanti A., Chimirri A. Discovery of a Novel and Highly Potent Noncompetitive AMPA Receptor Antagonist // *J. Med. Chem.*, 2003. — V. 46. — № 1. — P. 197–200.
8. De Sarro G., Chimirri A., Meldrum B. Group III mGlu receptor agonists potentiate the anticonvulsant effect of AMPA and NMDA receptor block // *Eur. J. Pharm.*, 2002. — V. 451. — P. 55–61.
9. Gatta F., Piazza D., Del Giudice M. R., Massotti M. Derivatives of 2,3-benzodiazepines // *Il Farmaco Ed. Sc.* - 1985. - V. 40, № 12. - P. 942-955.
10. Bevacqua F., Basso A., Gitto R., Bradly M., Chimirri A. Solid-phase Friedel-Crafts acylation on polystyrene resins-synthesis of antiepileptic 1-aryl-3,5-dihydro-4H-2,3-benzodiazepin-4-ones // *Tetrahedron Lett.*, 2001. — V. 42. — P. 7683–7685.
11. Monge A., Martinez M. T., Palop J. A., Mateo J. M., Fernandez-Alvarez E. Synthesis of 1H-(1,2)Diazepino(4,5-b)indole Derivatives // *J. Heterocycl. Chem.*, 1981. — V. 18. — P. 889–892.
12. Monge A., Martinez M. T., Palop J. A., Goni T., Fernandez-Alvarez E. Synthesis of 3H(1,2)Diazepino(5,6-b)indole and 3H(1,2)Diazepino(4,5-b)indole Derivatives // *J. Heterocycl. Chem.*, 1984. — V. 21. — P. 381–384.
13. Monge A., Palop J. A., Goni T., Martinez A., Fernandez-Alvarez E. About the Synthesis of (1,2)Diazepinoindole Derivatives from Ethyl 2-(1-Methylindole)acetate, 2-Indole and 3-Indoleacetohydrazones // *J. Heterocycl. Chem.*, 1985. — V. 22. — P. 1445–1451.
14. Tolkunov V.S., Perepichka I.F., Dulenko V.I. Reaction of 2-Acyl-6-methylbenzo[b]furan-3-acetic Acids Derivatives with Hydrazine // *J. Het. Chem.*, 2005. — V. 42. — P. 811–817.
15. Толкунов В. С., Ересько А. Б., Хижан А. И., Шишкин О. В., Паламарчук Г. В., Толкунов С. В. Гетероциклизации производных 2-ацилиндол-3-уксусных кислот гидразином. Синтез 2,3-дигидро-2-оксо-5-*R*-1-Н-[1,2]дiazеино[4,5-*b*]-индолов // *ХГС*, 2009. — № 6. — С. 907–917.
16. Высоцкий Ю.Б., Горбань О. А., Шишкина С.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Дуленко В. И. Реакции солей 3-ариламинобензофуоро-, 3-ариламинобензотиено и 3-ариламиноиндоло[2,3-*c*]пирилия с нуклеофильными агентами // *ХГС*, 2005. — № 4 — С. 601–612.

© Толкунов В.С., 2010

Поступила в редакцию 05.01.2010 г.

УДК 553.96+66.094.7

Бован Л.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В. А. (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БУРОГО УГЛЯ В ХОДЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ

Методом рентгеноструктурного анализа изучены изменения надмолекулярной структуры Александрийского бурого угля при его превращении в нанопористый материал при нагревании до 800 °С в присутствии гидроксида калия (соотношение КОН/уголь 1 г/г). Установлено, что при нагревании до 400 °С высота кристаллитов L_c не меняется, а межслоевое расстояние d_{002} снижается. С повышением температуры до 800 °С величина L_c снижается (с 2,8 до 2,0 нм), а d_{002} растет (от 0,356 до 0,373 нм), причем линейно с ростом величины поверхности и объема нанопор

диаметром до 1 нм. Влияние щелочи на средний диаметр полиаренов L_a не обнаружено. Результаты сопоставлены с данными по термолизу исходного бурого угля и интерпретированы в рамках модели щелочной активации, включающей восстановление ионов K^+ и интеркалирование калия в межслоевые и межкристаллитные пространства.

Ключевые слова: бурый уголь, термолиз, нанопористые материалы, надмолекулярная структура.

Введение

Термолиз ископаемых углей при 700–900°C в присутствии гидроксидов щелочных металлов (главным образом, гидроксидов калия и натрия) приводит к образованию материалов с развитой нанопористой структурой и высокой удельной поверхностью (1000–3000 м²/г) [1]. Такого рода нанопористые материалы (НПМ) получают из разных видов бурых и каменных углей, а также антрацитов [2–4]. С повышением степени метаморфизма реакционная способность угля снижается, в связи с чем их превращение в НПМ требует применения более высоких температур активации и повышенных начальных соотношений щелочь/уголь (до 5 г/г и выше [5]). Бурый уголь наиболее активен по отношению к щелочам и легко превращается в НПМ при относительно небольших соотношениях щелочь/уголь (1–2 г/г) [6,7]. Последнее важно с точки зрения утилизации щелочных растворов, образующихся при последующем выделении НПМ.

Ранее нами получены НПМ из импрегнированного гидроксидом калия бурого угля Александрийского месторождения [7–9]. Они проявили высокую эффективность при адсорбции йода и метиленового голубого [9], фенола [10], ксенона и водорода при повышенном давлении [11]. Для того чтобы управлять адсорбционными и прочностными характеристиками получаемых НПМ, необходимо установить основные процессы и реакции, отвечающие за формирование их пространственного каркаса и пористости. Ранее методом ИК-спектроскопии изучены изменения молекулярной структуры бурого угля при неизотермическом нагревании с КОН [12].

Цель данной работы — исследование изменений надмолекулярной структуры бурого угля в ходе его превращения в НПМ при нагревании в присутствии гидроксида калия.

Экспериментальная часть

В работе использовали бурый уголь (БУ) Александрийского месторождения с размером частиц 0,5–1,0 мм и следующими характеристиками (%): W^a 12,4; A^d 11,7; V^{daf} 57,6; C^{daf} 70,4; H^{daf} 6,0; S^{daf} 3,8; N^{daf} 2,0; O^{daf}_{dif} 17,8.

Гидроксид калия вводили в угольный каркас импрегнированием — пропиткой водно-щелочным раствором с последующей сушкой. Навеску БУ (20 г) приводили в контакт с 50%-ным раствором КОН, выдерживали в течение 24 ч при 20±2°C и высушивали до постоянной массы при 110–120°C. Объем щелочного раствора выбирали таким, чтобы создать заданное соотношение щелочь/уголь (R_{KOH} , г/г). В данной работе образцы получены при одном и том же значении $R_{KOH} = 1,0$ г/г.

Термолиз выполняли в вертикальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Реактор продували аргоном (≈ 2 дм³/ч), осушаемым

барботажем через концентрированную ($\geq 96\%$) серную кислоту. Через 10 мин после начала подачи аргона включали нагрев печи реактора. Температурный режим процесса включал период неизотермического нагревания ($4^\circ\text{C}/\text{мин}$) до заданной температуры термоллиза (t), изотермическую выдержку при этой температуре в течение 1 ч и быстрое охлаждение в токе аргона до $t \leq 50^\circ\text{C}$. Образец твердого продукта термоллиза (ТПТ) отмывали от щелочи водой, затем 0,1M раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- (по AgNO_3). Полученный образец сушили при $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Серия ТПТ, полученных в присутствии KOH, обозначена как ТПТ-К.

Надмолекулярную структуру углей и ТПТ изучали методом рентгеноструктурного анализа с использованием методик обработки данных, приведенных в работах [13–16]. Дифрактограммы порошков исследуемых углей получены на дифрактометре ДРОН УМ1 с NiK_α излучением (длина волны 0,166 нм). Условия съемки: щели 1:4; фильтр 0,5; напряжение на аноде рентгеновской трубки 26 кВ, ток 4 мА, скорость счетчика 2 град/мин, отметка через 1 град.

Результаты и обсуждение

Исходную дифрактограмму преобразовывали (рис. 1) вычитанием фона, описываемого экспоненциальной зависимостью $I(\theta) = A + B \exp(-C\theta)$, где θ — угол, град; A , B и C определяется по началу и концу дифракционной кривой для

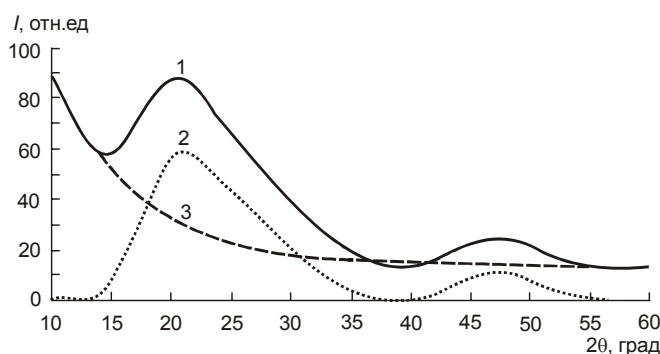


Рис. 1. Дифрактограмма ТПТ, полученного при 800°C из бурого угля, импрегнированного KOH: 1 — исходная дифрактограмма, 2 — преобразованная дифрактограмма, 3 — фон

каждого конкретного образца [13].

Преобразованную дифрактограмму раскладывали на гауссианы (рис. 2), исходя из того, что профиль рефлекса каждой отдельной рентгенографической фазы описывается уравнением Гаусса. Разложение выполняли итерационным методом таким образом, чтобы разность между исходной дифрактограммой и суммой гауссиан была минимальной [14, 15].

Нормальный закон распределения для интенсивности рефлекса принят вследствие того, что в угле присутствует большое число близких по размерам кристаллитов, имеющих близкие значения параметров надмолекулярной структуры. В преобразованной дифрактограмме (рис. 2) выделяли 3 основных профиля — профили с индексами (002), (010) и профиль, отнесенный к γ -полосе [13–16]. Рассчитывали следующие параметры

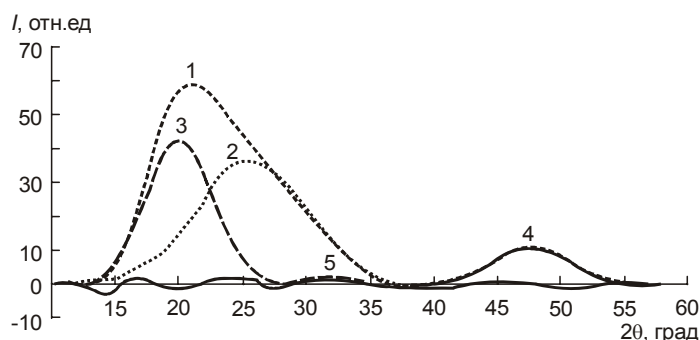


Рис. 2. Разложение преобразованной дифрактограммы ТПТ: 1 — преобразованная дифрактограмма, 2 — профиль (002), 3 — профиль γ -полосы, 4 — профиль (010), 5 — остаток

надмолекулярной структуры: расстояние между аренами в кристаллитах d_{002} , высоту кристаллита L_c и число слоев n , диаметр аренового слоя кристаллита L_a , степень упорядоченности h/l , где h — высота максимума (002), мм; l — полуширина максимума (002), мм [13]. Погрешность определения значений $d_{002} \pm 0,004$ нм, $L_c \pm 0,1$ нм, $L_a \pm 0,5$ нм.

Параметры надмолекулярной структуры ТПТ, полученных в исследуемом температурном диапазоне, сведены в таблице.

Таблица. Рентгеноструктурные параметры ТПТ

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$d_{002}, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	n	h/l
ТПТ	20	0,369	2,56	7,07	7,9	1,03
	400	0,369	1,80	4,35	5,9	0,53
	450	0,369	2,77	6,08	8,5	0,72
	500	0,362	2,53	8,72	8,0	0,73
	550	0,369	3,02	5,19	9,2	0,76
	600	0,349	2,32	7,22	7,7	0,32
	650	0,356	1,75	4,35	5,9	0,60
	700	0,351	2,43	5,61	7,9	0,45
	750	0,343	2,57	5,55	8,5	0,55
	800	0,343	3,00	7,17	9,7	0,59
ТПТ-К	20	0,369	2,77	7,20	8,5	0,71
	400	0,356	2,80	9,58	8,9	0,23
	450	0,356	2,32	5,53	7,5	0,43
	500	0,356	2,62	6,99	8,4	0,48
	550	0,356	2,93	6,84	9,2	0,45
	600	0,362	2,56	8,88	8,1	0,40
	650	0,362	2,23	5,40	7,2	0,34
	700	0,369	2,08	5,95	6,6	0,44
	750	0,369	1,93	4,92	6,2	0,42
	800	0,373	1,76	7,59	5,7	0,61

Примечания: ТПТ - продукт из исходного бурого угля, ТПТ-К – продукт из бурого угля, импрегнированного КОН (1 г/г).

Межслоевое расстояние в кристаллитах исходного бурого угля ($d_{002}=0,369$ нм) совпадает с приведенным в литературе ($d_{002}=0,37$ нм [14]), а высота кристаллитов больше: $L_c = 2,56$ нм против $L_c = 1,7$ нм по данным [15]. Причинами расхождений значений L_c могут быть различия в структуре разных видов бурых углей либо различия в методике выделения гауссиан. Импрегнирование угля щелочью не приводит к увеличению параметра d_{002} , то

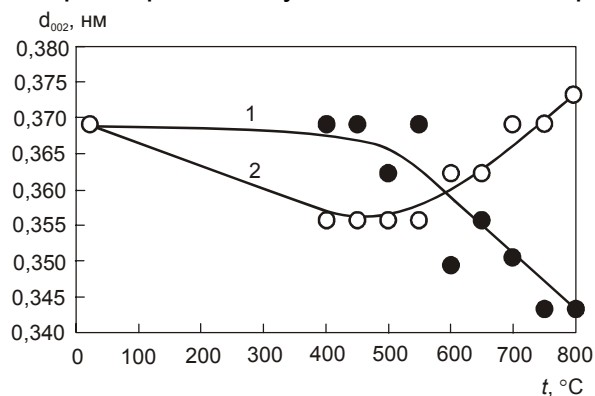


Рис. 3. Межслоевые расстояния в кристаллитах ТПТ из исходного бурого угля (1) и ТПТ, полученных в присутствии КОН (2)

есть интеркалирование КОН в межслоевые пространства кристаллитов не происходит.

С увеличением температуры межслоевое расстояние в ТПТ изменяется, причем характер изменений различен для ТПТ из исходного угля и ТПТ, полученных в присутствии КОН (рис.3). Видно, что до температуры 400 $^\circ\text{C}$ межслоевое расстояние в ТПТ-К снижается с 0,369 нм до 0,356 нм, тогда как у ТПТ из исходного угля в пределах экспериментальных ошибок не

меняется. Причина снижения величины d_{002} в присутствии гидроксида калия следующая. При нагревании щелочь расщепляет некоторые С-О и С-С связи между ареновыми фрагментами каркасообразующих цепей [17] и отщепляет алкановые заместители в полиаренах [18]. Оба этих процесса приводят к образованию более низкомолекулярных незамещенных аренов, которые организуются в более компактные надмолекулярные образования.

В интервале 400-800°C межслоевое расстояние в кристаллитах ТПТ из исходного угля снижается с 0,362 нм до 0,343 нм, т.е. приближается к межслоевому расстоянию графита ($d_{002}=0,334$ нм). Такой эффект является обычным при нагревании ископаемых углей и проявляется вплоть до температур графитации [19]. В присутствии КОН реализуется диаметрально противоположная ситуация — с повышением температуры от 400 до 800°C

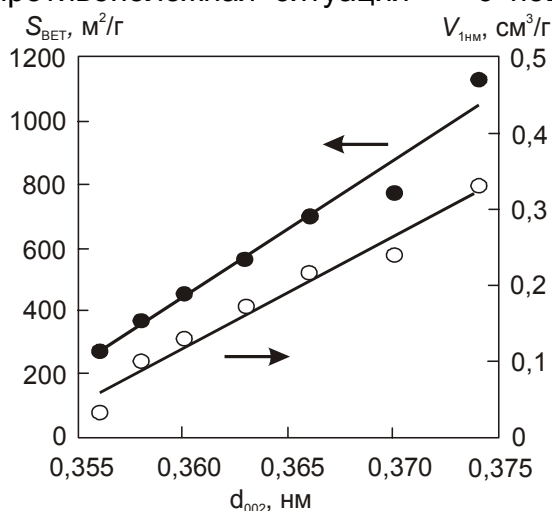


Рис. 4. Корреляционная зависимость между межслоевым расстоянием и объемом пор диаметром до 1 нм, а также межслоевым расстоянием и удельной поверхностью для серии ТПТ, полученных нагреванием бурого угля в присутствии КОН в интервале температур 400–800°C

с гидроксидом калия. В пользу этой гипотезы свидетельствуют линейные корреляции (рис. 4) между величиной d_{002} и объемом пор диаметром до 1 нм ($V_{1\text{нм}}$), а также d_{002} и площадью удельной поверхности $S_{\text{вет}}$. Они передаются уравнениями $V_{1\text{нм}}=14,8d_{002}-5,2$ ($R^2=0,97$) и $S_{\text{вет}}=43400d_{002}-15200$ ($R^2=0,97$). Величины $V_{1\text{нм}}$ определены из распределения микропор по размерам, рассчитанного методом теории функционала плотности [24].

На рис. 5 приведены изменения высоты кристаллитов ТПТ, полученных при варьировании температуры. Для серии образцов ТПТ-К параметр L_c в пределах ошибок не меняется до 500°C, а далее снижается с 2,6 нм до 1,8 нм. Это обусловлено снижением числа слоев в кристаллите (примерно с 9

межслоевое расстояние в кристаллитах растет с 0,356 нм до 0,373 нм. Этот эффект подтверждает интеркалирование в системах уголь-КОН при повышенных температурах, наличие которого признается в ряде работ по щелочной активации различных углеродсодержащих веществ [20–23]. Для его реализации необходимо появление металлического калия вследствие восстановления $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^0$, а оно и происходит в интервале 400–800°C [20–23]. Кроме того, повышение d_{002} может быть связано с ростом величины удельной поверхности и развитием пористости (особенно пор диаметром меньше 1 нм) в этом интервале температур вследствие выгорания части органического вещества за счет взаимодействия углеродного каркаса

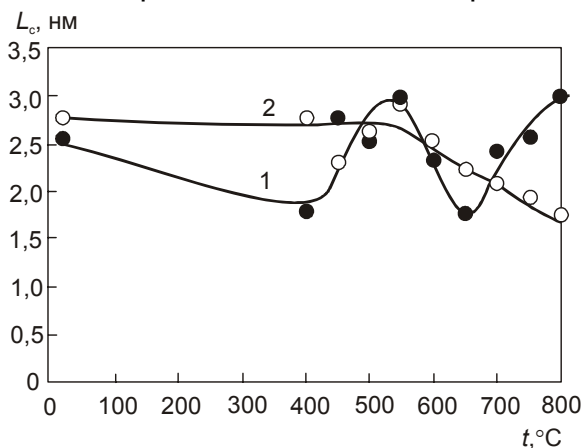


Рис. 5. Высота кристаллитов ТПТ из исходного бурого угля (1) и ТПТ, полученных в присутствии КОН (2)

до 6), которое, вероятно, вызвано разупорядочивающим действием молекул щелочи при повышенной температуре и формированием множества нанопор в трехмерном пространственном углеродном каркасе. Температурная

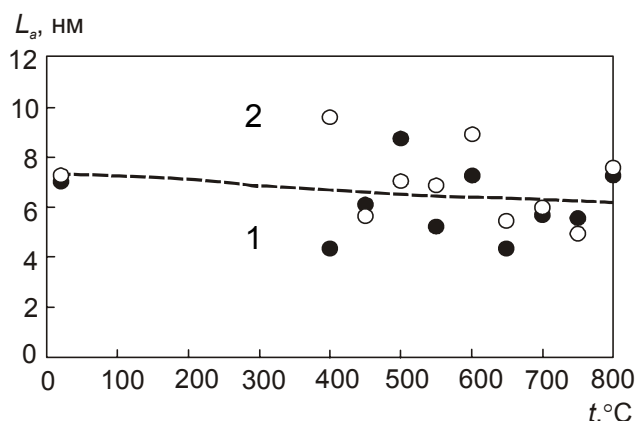


Рис. 6. Зависимость диаметра аренового слоя для ТПТ из БУ (1) и БУ-КОН (2) от температуры

зависимость L_c для исходного бурого угля имеет сложный характер и показывает снижение высоты кристаллитов до 400 °C, локальный максимум величины L_c в интервале 400–650 °C и последующий рост при нагревании до 800 °C. Причины этого пока не ясны, но столь сложная картина указывает на конкуренцию двух диаметрально противоположных процессов: термодеструкции угольного каркаса на низкомолекулярные фрагменты и их конденсации в

высокомолекулярные соединения и надмолекулярные образования.

Средний диаметр полиаренового слоя L_a в кристаллитах ТПТ варьируется в широких пределах (рис. 6). Значения L_a для двух серий образцов близки и проявляют слабо выраженную тенденцию к снижению с ростом температуры. Влияние щелочи на параметр L_a не выявлено. Оно либо отсутствует, либо средний диаметр зависит от неучитываемого пока фактора процесса, вызывающего достаточно большой разброс значений L_a (рис. 6).

Выводы

1. При нагревании (800 °C) импрегнированного гидроксидом калия бурого угля образуется нанопористый материал (НПМ), пространственный каркас которого состоит из кристаллитов, подобных кристаллитам исходного угля, но имеющих меньшую высоту и увеличенное межслоевое расстояние.

2. Нанопористость НПМ формируется при нагревании от 400 до 800 °C; объем пор диаметром до 1 нм и величина удельной поверхности линейно растут с ростом межслоевого расстояния.

3. Влияние щелочи на средний диаметр полиаренов L_a в кристаллитах НПМ не обнаружено. Оно либо отсутствует, либо на размер L_a влияет неизвестный фактор термолитиза.

Литература

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. — Amsterdam: Elsevier Sci. and Technol. Books, 2006. — P. 536.
2. Durie R.A., Shafer H.N.S. Production of active carbon from brown coal in high yield // Fuel, 1979. — V. 58. — № 6. — P. 472–476.
3. Verheyen V., Rathbone R., Yagtoyen M., Derbyshire F. Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coals // Carbon, 1993. — V. 33. — № 6. — P. 763–772.
4. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel, 2002. — V. 81. — № 15. — P. 1717–1722.
5. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения нанопористого углеродного материала // Пат. № 2331468 РФ/ Б.И. № 23. — 7 с.

6. Guy P.J., Verheyen T.V., Heng S., Felber M.D., Perry G.J. Physical properties of activated carbons derived from alkali treated Victorian brown coal // *Coal Science: Proc. 1989 Int. Conf.* — Tokyo: IEA., 1989. — Vol. 1. — P. 21–24.
7. Тамаркина Ю.В. Конверсия бурого угля в адсорбенты термоллизом в присутствии гидроксида калия. Влияние температуры // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*, 2008. — Вип. 134(10). — С. 144–149.
8. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, импрегнированного гидроксидом натрия или калия // *Вопросы химии и химической технологии*, 2007. — № 5. — С. 193–197.
9. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // *Журнал прикладной химии*, 2008. — Т. 81. — Вып. 7. — С. 1088–1091.
10. Исаева Л.Н., Тамаркина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А. Адсорбция фенола активными углями, полученными термоллизом бурого угля с гидроксидом калия. *Журнал Сибирского Федерального Университета: Химия*, 2009. — Т. 2. — № 1. — С. 25–32.
11. Тамаркина Ю.В., Колобродов В.Г., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией Александрийского бурого угля // *Химия твердого топлива*, 2009. — № 4. — С. 46–50.
12. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Изменение молекулярной структуры бурого угля при термоллизе в присутствии щелочи // *Вопросы химии и химической технологии*, 2008. — № 5. — С. 77–81.
13. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства. — Киев: Наук. думка, 1988. — 192 с.
14. Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества // *Химия твердого топлива*, 1989. — № 6. — С. 11–19.
15. Головин Г.С., Королев Ю.М., Луин В.В., Родэ В.В. Рентгенографическое исследование структуры гумусовых углей // *Химия твердого топлива*, 1999. — № 4. — С. 7–27.
16. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Zielinska-Blajet M. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons // *Fuel*, 2009. — V. 79. — № 12. — P. 1461–1466.
17. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термоллиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // *Журнал общей химии*, 1995. — Т. 65. — Вып. 8. — С. 1256–1264.
18. Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Газообразные продукты термоллиза бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия // *Химия твердого топлива*, 2009. — № 5. — С. 14–19.
19. Скрипченко Г.Б., Касаточкин В.И. Исследование механизма гомогенной и гетерогенной графитации // *Структурная химия углерода и углей*. — М: Наука, 1969. — С. 67–77.
20. Kapteijn F., Jurriaans J., Moulijn J.A. Formation of intercalate-like structures by heat treatment of K₂CO₃-carbon in an inert atmosphere // *Fuel*, 1983. — V. 62. — № 2. — P. 249–251.
21. Diaz-Teran J., Nevskaja D.M., Fierro J.L.G., Lopez-Peinado A.J., Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD // *Microporous and mesoporous materials*, 2003. — V. 60. — P. 173–181.
22. Xue R., Shen Z. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH // *Carbon*, 2003. — V. 41. — № 9. — P. 1862–1864.
23. Lozano-Castello D., Calo J.M., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen // *Carbon*, 2007. — V. 45. — № 13. — P. 2529–2536.
24. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Цыба Н.Н., Кучеренко В.А. Развитие пористости бурого угля при его термоллизе со щелочами разной природы // *Химия, физика и технология поверхности*. — Киев: Наук. Думка, 2008. — Вып. 14. — С. 224–229.

© Бован Л.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В. А., 2010

Поступила в редакцию 08.12.2009 г.