



Научная статья

УДК 544.031:544.35.038:544.353.2:546.212

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОРДИНАРНОГО ЯВЛЕНИЯ «ТЕРМОАКТИВИРУЕМОГО ИЗОБАРИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО УПЛОТНЕНИЯ СТРУКТУРЫ» ВОДЫ КАК РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В НЕКОТОРЫХ АЛКАНОЛАХ И АЛКИЛАМИНАХ

Е. В. Иванов¹, Е. Ю. Лебедева¹, А. А. Пакина², Н. Г. Иванова³

Евгений Викторович Иванов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник; Елена Юрьевна Лебедева, канд. хим. наук, научный сотрудник; Арина Алексеевна Пакина, студент; Надежда Геннадьевна Иванова, канд. хим. наук, доцент

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
evi@isc-ras.ru, eyl@isc-ras.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
arinapakina22@gmail.com

³Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия,
nadezhda.ing@gmail.com

Ключевые слова:
растворенная вода,
сольватация,
метанол,
трет-бутанол,
трет-пентанол,
трет-бутиламин,
этилендиамин,
стандартные
молярные объемы,
отрицательная
парциальная
молярная
расширяемость

Аннотация. В обзоре обобщены имеющиеся в литературе сведения, включая опубликованные авторами результаты собственных прецизионных денсиметрических измерений, по исследованию необычного с физической точки зрения явления «термоактивируемого изобарического парциального уплотнения структуры» (ТИПУС) растворенной воды или ее т.н. «отрицательной парциальной молярной расширяемости» (ОПМР) в ряде органических растворителей. В качестве последних представлены амфипротонные гидроксилсодержащие среды трех спиртов: метилового (МС), третичных бутилового (ТБС) и амилового или пентилового (ТПС), а также протофильные среды двух аминов: трет-бутиламина (ТБА) и этилендиамина (ЭДА). Обсуждаемое явление ТИПУС, связанное с уменьшением стандартного (парциального при бесконечном разведении) объема сольватированной воды с ростом температуры, было обнаружено около полувека назад в алканольных растворах H₂O и сравнительно недавно – в водосодержащих средах алкиламинов. Однако до настоящего времени этот неординарный эффект пока еще не обрел своего физически обоснованного толкования, которое позволило бы прогнозировать возможность проявления ТИПУС в конкретно выбранной для исследования бинарной жидкофазной системе. Проведенный нами всесторонний анализ существующей на сегодняшний день информации по рассматриваемому вопросу позволил сделать несколько умозаключений касательно основных характеристик стандартного раствора H₂O в органическом растворителе, благодаря которым возникают столь неординарные изменения в объеме образующегося сольватоконплеса воды под влиянием повышающейся температуры. Во-первых, энергетические параметры межмолекулярного взаимодействия (относительного сродства) вода – растворитель заметно доминируют над таковыми при взаимодействии



растворитель – растворитель, и эти различия становятся все более выраженными с ростом температуры. Во-вторых, вследствие указанных различий, обнаруживается более высокий темп термического расширения структуры органического растворителя в объеме (inbulk), чем это имеет место в случае воздействия температуры на структурную упаковку образующегося смешанного молекулярного агрегата или сольватного комплекса воды. В-третьих, различие в параметрах взаимодействия вода – растворитель и растворитель – растворитель находится в зависимости не только от протонодонорных/акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей характер стерических препятствий для образования Н-связей. С учетом этих обстоятельств установлено, что абсолютные величины упомянутых параметров относительного сродства при 298,15 К возрастают в ряду: МС << ЭДА ≈ ТБА < ТПС < ТБА, что может свидетельствовать об относительном усилении в указанной последовательности специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротонного или протофильного растворителя. Иначе говоря, в обсуждаемых жидких средах алкиламинов (ТБА и ЭДА) и третично-изомерных алканолов (ТБС и ТПС) – с наиболее выраженной основностью – указанная выше разница в энергиях водородной связи растворитель-растворитель и вода-растворитель оказалась заметно большей, чем в структурной упаковке метанольного раствора воды, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.

Для цитирования:

Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Пакина А.А., Иванова Н.Г. Сравнительная характеристика неординарного явления «термоактивируемого изобарического парциального уплотнения структуры» воды как растворенного вещества в некоторых алканолах и алкиламинах // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 8-32 URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

Введение

Уникальность структурной природы жидкой воды (или ее водородного/кислородного изотополога) как индивидуального (*унарного*) растворителя основывается, прежде всего, на способности ее молекул к образованию пространственно-координированной непрерывной (континуальной) трехмерной сетки водородных связей различной конфигурации [1]. С точки зрения проявления особенностей 3D-структуры воды в специфических (через Н-связывание) межмолекулярных взаимодействиях, пожалуй, наиболее интересным представляется факт аномального изменения объемных свойств водной среды при низких температурах. То есть структура жидкофазной воды претерпевает с ростом температуры такую трансформацию, результатом которой становится появление максимума плотности или минимума молярного объема (V_w) рассматриваемого растворителя. Хорошо известно, что явление уменьшения V_w при повышении температуры, или т.н. «отрицательного расширения» структурной упаковки, для нормальной (протиевой) воды наблюдается в весьма узком температурном интервале от 273,15 до 277,13 К. При переходе к дейтериевой (D_2O) и тритиевой (T_2O) водам данный диапазон температур становится более широким, составляя соответственно (276,97–284,34) К и (277,63–286,55) К [2-7]. То же самое относится



и к «тяжелокислородным» (^{-17}O , ^{-18}O) или «смешанным» изотопологам воды [4, 5]. Наличие максимума плотности указывает на то, что каждый из изотопологов жидкой воды не является простой однокомпонентной системой. Поэтому в литературе уже много лет активно обсуждаются различные модели гетерогенной структуры водной среды (см., например, в [7-13]). Аномальные свойства воды в имеющихся ныне модельных подходах чаще всего связываются с двумя формами локальных структур или кластеров. При этом «высокоплотная» (*high-density*) форма характеризуется наличием заметно менее развитой сетки водородных связей, чем соответствующая «низкоплотная» (*low-density*) форма. Благодаря тетраэдрически-координированной или *открытой* структуре водной матрицы, термоактивируемое равновесие между двумя указанными структурными формами является необходимым условием для возникновения аномалий в изменении как плотности, так и молярного объема воды, с соответствующими корреляциями водородных связей, характеризующих тетраэдрическую сеть [11-13].

Термин «отрицательное тепловое расширение» (ОТР) начал широко использоваться в научной литературе, пожалуй, с конца восьмидесятых годов прошлого века [14]. До этого обсуждаемый необычный объемный эффект именовался как «сокращение при нагревании» (*contraction upon heating*). В литературе неоднократно отмечалось, что с чисто физической точки зрения аббревиатура ОТР не кажется обоснованной [2, 15-17]. Процесс объемного расширения жидкого (твердого) вещества при постоянном давлении формально должен быть связан с положительными термодинамическими величинами $E_p = \alpha_p V = (\partial V / \partial T)_p$, где E_p и α_p - изобарная молярная расширяемость и коэффициент термического расширения соответственно. Однако термин ОТР в настоящее время является общепринятым в научном сообществе при изучении соединений, характеризующихся уменьшением как линейных, так и объемных параметров с ростом температуры. Внутренние механизмы возникновения ОТР весьма специфичны и в подавляющем большинстве случаев описаны для твердофазных (кристаллических, гибридных, аморфных или полимерных) материалов [2]. Как упомянуто выше, среди унарных растворителей подобными свойствами обладает жидкая вода, хотя и в очень узком температурном интервале.

Справедливости ради, здесь следует также обратить внимание на то, что кроме жидкой протонированной воды (H_2O) и ее изотопологов подобного рода аномалия в изменении молярного объема свойственна также и изотопу жидкого гелия ^4He , плотность которого, вследствие явления сверхтекучести (в криогенных условиях), максимальна при 2,17 К [18]. Но как и в наших предыдущих работах по рассматриваемой проблеме [1, 2, 7, 15-17, 19, 20] в данном обзоре мы будем вести речь об эффектах ОТР, которые проявляются в бинарных жидкофазных системах, находящиеся исключительно лишь в «обычных» условиях, т.е. при температурах, начиная с $T = 273,15$ К и выше, атмосферном давлении ($p \sim 0,1$ МПа). Это вызвано условиями «протекания» большинства биохимических и целого ряда технологически важных процессов, в которых свойства и состояние присутствующего водного компонента играет определяющую роль [1, 7, 21-25]. Как мы отмечали ранее [1], наличие (а иногда и отсутствие) примесей воды в реакционной среде может повлечь за собой достаточно серьезные последствия. Вода в качестве растворенного вещества теряет свою характеристическую или ажурную



структуру, а вместе с ней и многие уникальные свойства. При этом молекулы, ассоциаты или кластеры водного компонента оказывают существенное возмущающее влияние на «сольватное окружение», что приводит в итоге к возникновению качественно нового растворителя с иными, чем у безводной органической среды, физико-химическими и термодинамическими свойствами [1, 7, 15-17, 19, 23-27].

В свою очередь, структурное поведение воды в случае предельно низкого содержания ее в некоторых амфипротных органических растворителях, где отсутствует характерная для водной среды 3D-сетка водородных связей, остается пока еще малоизученным. В основном это касается фактов проявления необычного с физической точки зрения эффекта уменьшения с ростом температуры парциального молярного объема воды или ее т.н. «отрицательной парциальной молярной расширяемости» (ОПМР) как растворенного вещества в отдельных сольватирующих средах. Рассматриваемое явление «сжатия» стандартного V_2° (парциального \bar{V}_2^{∞} или кажущегося $V_{\phi,2}^{\infty}$ при бесконечном разбавлении) молярного объема растворенного вещества при повышении температуры было обнаружено около полувека назад при исследовании растворов воды и мочевины в метиловом спирте (МС), а также воды в *третичном* бутиловом спирте (ТБС) [28-31]. Дальнейшие прецизионные денсиметрические исследования [7, 15, 19, 20, 32-40] подтвердили правомерность сделанных ранее выводов об атипичном изменении объема, занимаемого молекулами воды, будучи сольватированными в среде каждого из указанных выше алканолов. Более того, был установлен факт наличия отрицательной производной $(\partial V_w^{\circ} / \partial T)_p$ для воды, растворенной в третичном амиловом или *трет*-пентиловом спирте (ТПС) [41]. Однако в данном случае отражающее явление ОПМР отрицательное значение $E_{p,w}^{\circ}$ наблюдается лишь в диапазоне температур до $T \approx 300$ К, выше которого рассматриваемая величина стандартной молярной расширяемости растворенной в ТПС воды меняет знак с отрицательного на положительный. Особый интерес вызывают полученные сравнительно недавно результаты денсиметрического исследования растворов воды в протофильных сольватирующих средах двух алкиламинов - *третичного* бутилового амина (ТБА) и этилендиамина (ЭДА) [17, 42, 43]. Основной вклад в работах по установлению и интерпретации обсуждаемого неординарного явления в водосодержащих алкиламинах принадлежит авторам данного обзора и Г.И. Егорову с группой сотрудников ИХР РАН (г. Иваново) [17, 43]. Как показано ниже (в последующих разделах настоящей работы), наряду с обнаруженным феноменом ОПМР растворенная в ТБА и ЭДА вода испытывает наиболее выраженную «потерю» объема, достигающую более $9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T > 290$ К {в случае системы (ТБА + H₂O) [17]}.

Учитывая это, исследование состояния и сольватации молекул воды в жидких средах упомянутых выше алканолов и алкиламинов, а также характера воздействия содержащегося в микроколичествах водного компонента на структурную упаковку и термодинамические характеристики окружающего растворителя являются актуальной задачей как физикохимии растворов, так и целого ряда современных технологий, базирующихся на использовании неводных систем. Среди таковых следует выделить технологические процессы разделения и экстракции жидких систем, а также направленные на получение особо чистых соединений. Основываясь на биохимической



и физиологической точке зрения, весьма примечательным представляется также факт наличия явления ОПМР в стандартных растворах мочевины (М) в тех же органических средах, что и в случае обсуждаемых водосодержащих систем [2, 16, 28, 44, 45]. Это подтверждает имеющиеся во многих литературных источниках (см., например, в [46-54]) выводы о высокой степени комплементарности образующихся в водном растворе М структур. С другой стороны, это является свидетельством незаменимости М как основного метаболита в протекающих в живом организме физиологически важных процессах. Вместе с тем освещение данного вопроса не входит в задачи настоящего обзорного исследования и требует отдельного рассмотрения.

Приступая непосредственно к анализу имеющихся в литературе сведений об объемных свойствах и структурном состоянии бесконечно разбавленных (стандартных) растворов воды в метанольной, *трет*-бутанольной, *трет*-пентанольной и упомянутых выше алкиламиновых средах, нельзя не остановиться и на основополагающе важной проблеме терминологического описания обсуждаемого нами неординарного явления. Прежде всего, необходимо заметить, что термин «отрицательная парциальная молярная расширяемость» с соответствующей аббревиатурой ОПМР был введен в научный обиход два десятилетия назад некоторыми из авторов данного обзора (Е.В. Ивановым и Е.Ю. Лебедевой) в соавторстве (с ныне покойным) проф. В.К. Абросимовым [15]. При этом авторы [15] констатировали, что указанная терминология носит формальный характер, и ее за неимением другого, более физически обоснованного определения рассматриваемого объемного эффекта, следует применять с достаточной долей осторожности, «закавычивая». Дело в том, что ситуация становится весьма противоречивой, если заменить унарный растворитель с эффектом ОТР (см. выше) на бинарный раствор, бесконечно разбавленный по отношению к одному из его компонентов. В такой (двухкомпонентной) системе только парциальный или кажущийся молярный объем растворенного вещества $\bar{V}_w^\infty = V_{\phi,w}^\infty (\equiv V_w^\circ)$ показывает тенденцию к его уменьшению при повышении температуры. Иначе говоря, объем, занимаемый одним молем растворенной воды (в качестве структурной единицы раствора) при условии полного исключения взаимодействия между молекулами H_2O , должен гипотетически уменьшаться на фоне термически расширяющейся сольватирующей среды *inbulk* (в объеме растворителя). В этом состоит некоторая «абсурдность» термина ОПМР, о чем красноречиво свидетельствуют итоговые результаты недавней дискуссии по данному вопросу в научной литературе [2, 55].

В этой связи нами ранее [2, 16, 17, 45, 56] были предприняты попытки изменить данную ситуацию на основе представлений о нормальной (т.е. положительной по знаку) изобарной термической расширяемости как раствора в целом, так и его составляющих, с привлечением известных термодинамических и полуэмпирических модельных приближений [7, 57-59]. В частности установлено, что основная причина уменьшения V_w° с ростом температуры (или наличия отрицательного знака у $E_{p,w}^\circ$) состоит в различии скоростей объемного расширения структурной упаковки амфипротного растворителя в сольватном окружении растворенного вещества и в объеме образовавшегося стандартного раствора. Вследствие этого возникает эффект относительного «сжатия» или, точнее сказать, уплотнения структуры локального смешанного агрегата



(сольватоконплекса воды) на фоне термоактивируемого «разрыхления» молекулярной упаковки *балковского* растворителя. Поэтому при упоминании обсуждаемого здесь неординарного объемного эффекта далее будем придерживаться, на наш взгляд, более физически обоснованной терминологии – *термоактивируемое изобарическое парциальное уплотнение структуры* образующегося сольватного конплекса (сокращенно ТИПУС).

Обсуждение результатов исследования явления ТИПУС в стандартных растворах воды

Анализ сопровождающих явление ТИПУС структурно-энергетических преобразований, происходящих в жидкой среде амфипротного органического растворителя под влиянием растворенных (сольватированных) в нем молекул воды, невозможен без привлечения данных о физико-химических и термодинамических свойствах как образовавшегося стандартного бинарного раствора, так и его компонентов. Напомним, что, согласно рекомендациям ИЮПАК [60-62], *стандартное состояние* постулирует гипотетическое существование молекул растворенного вещества (в нашем случае – воды) исключительно в мономерной форме в окружении бесконечно большого количества молекул растворителя. Очевидно, что в таком растворе полностью отсутствуют зависящие от его концентрации взаимодействия вода – вода, а все объемные (структурные) изменения имеют место только в окружающей сольватирующей среде под воздействием силового поля молекулы растворенного вещества, при условии, что последняя остается фактически несжимаемой. Это допущение во многом облегчает интерпретацию структурных и термодинамических эффектов, индуцированных взаимодействиями в водосодержащей органической среде [1, 7, 37, 38, 63]. Поскольку процесс «деполимеризации» воды напрямую связан с химической природой растворяющей (или сольватирующей) органической среды, т.е. с ее молекулярной структурой и способностью к донорно-акцепторному и/или иному взаимодействию, рассмотрим основные характеристики выбранных амфипротных растворителей, в которых проявляется эффект ТИПУС.

Сравнительный анализ амфипротных органических растворителей, характеризующихся наличием в них эффекта ТИПУС или «отрицательной парциальной молярной расширяемости» сольватированного водного компонента

По общепринятой классификации [64, 65], базирующейся на теории кислот и оснований Льюиса и протолитической теории Брэнстеда-Лоури, рассматриваемые нами *амфипротные* растворители условно делятся на *амфипротонные гидроксилсодержащие* (МС, ТБС и ТПС), включая воду, и *протофильные доноры Н-связи* (ТБА и ЭДА). В свою очередь, первые из них (амфипротонные кислотные и основные) включают в себя подгруппы растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ^* (вода и МС) и с низким значением ϵ^* (ТБС и ТПС). Преимущественно основные протофильные жидкие среды аминов (ТБА и ЭДА) также характеризуются весьма невысокими величинами ϵ^* (табл. 1).

**Таблица 1.** Основные свойства рассматриваемых амфипротных растворителей при $T = 298,15$ К, $p = 101325$ Па

Характеристика	Вода	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
Молекулярная брутто-формула	H ₂ O	CH ₄ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₅ H ₁₂ O	C ₄ H ₁₁ N	C ₂ H ₈ N ₂
Молярная масса M^* , г·моль ⁻¹	18,015	32,042	74,123	88,150	73,138	60,099
Температура плавления $T_{m,p}^*$, К	273,15	175,5	298,8	264,2	206,2	284,3
Температура кипения $T_{b,p}^*$, К	373,15	337,8	355,5	375,2	317,6	391,2
Молярный объем V_m^* , см ³ ·моль ⁻¹	18,069	40,747	95,103	109,62	106,47	67,376
Ван-дер-ваальсовский объем V_{vdw} , см ³ ·моль ⁻¹	12,4	21,7	52,3	62,6	54,3	41,5
Относительная упакованность молекул, V_{vdw}/V_m^*	0,686	0,533	0,550	0,571	0,510	0,616
Коэффициент объемного расширения $10^3 \alpha_p^*$, К ⁻¹	0,2571	1,132	1,299	1,059	1,556	1,054
Коэффиц. изотермич. сжимаемости $10^{10} \beta_T^*$, Па ⁻¹	4,524	12,48	12,45	11,12	16,69	5,08
Энтальпия испарения $\Delta_{var} H_m^{*o}$, кДж·моль ⁻¹	43,99	37,43	46,94	50,30	29,71	46,00
Изобарная теплоемкость $C_{p,m}^*$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	75,299	80,35	221,88	248,86	191,71	172,59
Относительн. диэлектрическая проницаемость ϵ^*	78,30	32,63	12,20	5,82	4,13	12,60
Дипольный момент молекулы μ^* , D	1,84	2,87	1,66	1,70	1,29	1,90
Электростатический фактор, $\epsilon^* \mu^*$, D	144,1	93,65	20,25	9,89	5,33	23,94
Показатель преломления, n_D^*	1,3325	1,3266	1,3852	1,4049	1,3776	1,4540
Молекулярная поляризуемость $10^{24} \alpha_0^*$, см ³	1,465	3,26	8,82	10,64	9,69	7,21
Донорное число (по Гутману) DN , ккал·моль ⁻¹	18,0	19,0	38,0	44,0	57,0	55,0
Акцепторное число (по Гутману) AN	54,8	41,3	27,1	22,2	(6,70)	20,9
Параметр «структурированности» (по Отаки) S_p	19,3	8,6	~ 0	1,7	(-3,5)	2,2
Энергия специфич. взаимодействия, кДж·моль ⁻¹	38,45	23,93	14,78	16,70	(-2,36)	1,84
Энергия неспециф. взаимодействия, кДж·моль ⁻¹	3,06	11,02	29,68	31,13	29,59	41,68

Примечание. Данные для ТБС приведены при $T = 299,15$ К. 1 Дебай (D) = $3,33564 \times 10^{-30}$ Кулон (С)·м

В табл. 1 представлены основные физико-химические и термодинамические свойства рассматриваемых органических растворителей, в том числе непосредственно связанные со способностью взаимодействовать с молекулами растворенной в них воды. Кроме того, рис. 1 иллюстрирует особенности строения молекул, составляющих структурную упаковку каждой из перечисленных в таблице жидких сред.

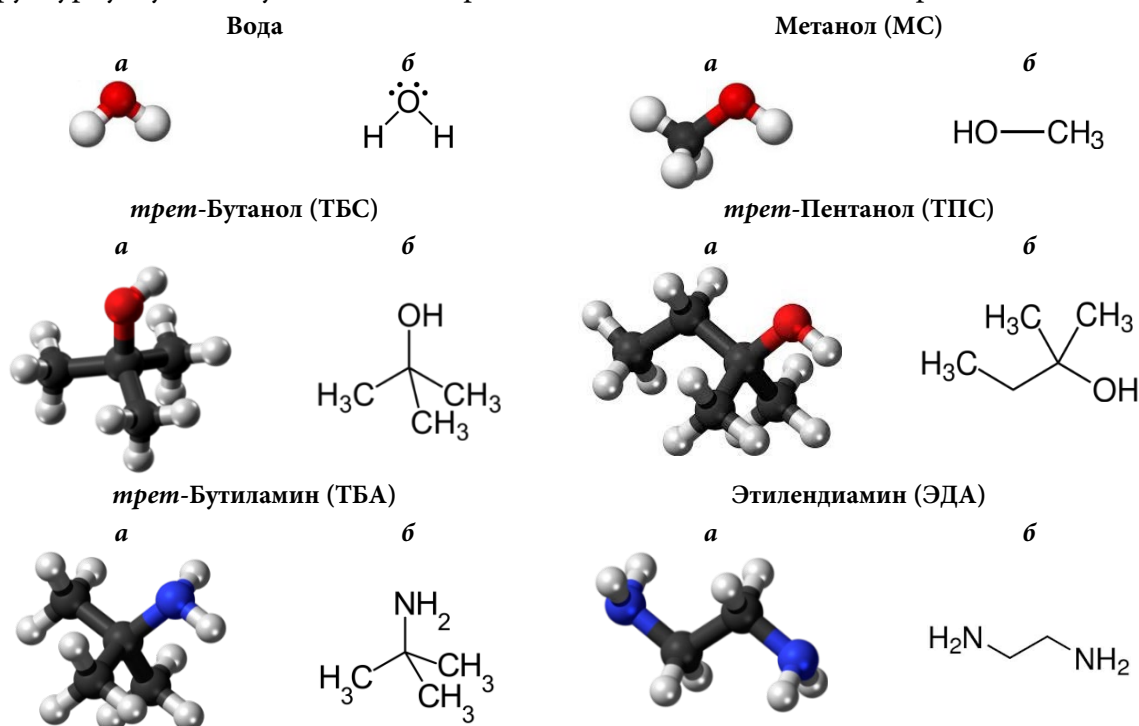


Рис. 1. 3D (*a*) и 2D (*б*) структурные отображения молекул рассматриваемых амфипротных растворителей, включая воду



Обращаясь (далее по тексту) к табл. 2 следует заметить, что представленные в ней численные значения являются, как правило, «средневзвешенными» на основе систематизации скомпилированных литературных данных по каждой из перечисленных характеристик растворителя [7, 16, 17, 19, 24, 31-33, 38-43, 45, 64-71]. При этом наряду с экспериментально установленными свойствами в таблицу включены также и полуэмпирические параметры, основанные на различного рода модельных подходах или формально оценивающих шкалах. К таковым относятся донорно-акцепторные числа растворителей (AN и $DN_{(SbCl_5)}$), параметры *структурированности* (S_p) и энергетические характеристики межмолекулярного взаимодействия различной природы. В качестве последних в табл. 1 представлены энергии специфического взаимодействия U_{sp} (через сильные диполь – дипольные контакты или водородные связи) и неспецифических контактов U_{nsp} (посредством *универсальных* или ван-дер-ваальсовых сил). Данный принцип разделения общей энергии межмолекулярного взаимодействия $U_{tot} = U_{sp} + U_{nsp}$ в унарной жидкости базируется на концепции Дэка [70]. Согласно выводам [70], $U_{tot} \equiv p_{coh}V_m^* = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - RT$, где p_{coh} – плотность энергии когезии. В свою очередь, для выражения неспецифической составляющей величины U_{tot} использовано одно из фундаментальных термодинамических соотношений Максвелла, связывающих внутреннее давление жидкости p_{int} с ее внутренней энергией U : $p_{int} = (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p \approx \alpha_p^* T / \beta_T^*$, где p – внешнее давление при $p_{int} \gg p$. Отсюда, $U_{sp} = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - RT - (V_m^* \alpha_p^* T / \beta_T^*) [\equiv U_{nsp}]$ (см. табл. 1). Совершенно по-иному трактуется безразмерный параметр *структурированности* S_p в табл. 1, предложенный Отаки [71]. Концепция [71] заключается в допущении, что величина $\Delta_{vap}H_m^{*,o}$ состоит из энергий донорно-акцепторного взаимодействия DA , которую можно оценить по числам Гутмана (AN и DN в табл. 1), и других взаимодействий, относящихся к ван-дер-ваальсовым – VDW . Кроме того, учитывается также вклад энергии взаимодействия STR , обусловленный пространственно-трехмерным упорядочиванием молекул в структурной упаковке жидкости. Значения $DA / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ постулируются как отвечающие выражению: $4,18 \times 10^{-2} \cdot f_{DA} \cdot DN \cdot AN$, где параметр f_{DA} принят равным 0,5 для воды и 0,6 – для остальных амфипротных растворителей. Значения $VDW / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ оцениваются, учитывая предположения о том, что данный вклад в S_p тождественен величине $0,222V_m^* / (\text{см}^3)$, которая пропорциональна энтальпии испарения (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) соответствующего (по молярному объему) n -алкана при $T = 298,15 \text{ К}$. С учетом этого $S_p \equiv STR / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - 0,0418 \cdot f_{DA} (AN \times DN) - 0,222V_m^*$ [71].

Исходя из сказанного, наиболее структурированными (в смысле пространственного распределения молекул и прочности образующихся водородных связей) представляются жидкофазные среды воды и МС. В этих растворителях наблюдается явное доминирование вклада U_{sp} с высокими значениями электростатического фактора $\varepsilon^* \mu^*$ (см. табл. 1). С другой стороны, *трет*-алканола (ТБС и ТПС) сопоставимы по соотношению U_{sp} / U_{nsp} и величине S_p с аналогичными характеристиками для апротонных диполярных сред органической природы [1]. Соответствующие результаты для алкиламинов (ТБА и ЭДА) свидетельствуют, однако, о проблематичности использования указанных моделей в данном случае (см. табл. 1).



По всей видимости, это связано как со сложностями в определении акцепторных и донорных чисел [66, 67], так и с наличием заметного разброса в имеющихся литературных значениях «силовых» (энергетических) характеристик, особенно для жидкофазной среды ТБА [64-69].

В этом контексте более «аутентичным» выглядит сравнительный анализ как отдельных свойств (из представленных в табл. 1), так и их совокупности для обсуждаемых здесь амфипротных растворителей. Согласно [72, 73], если рассматривать «изотермический модуль объемного сжатия» $K_T = 1/\beta_T^*$ в качестве меры упругости пространственной сетки Н-связей, то напрашивается вывод о некотором сходстве молекулярных упаковок, образующих жидкие среды воды и ЭДА (см. табл. 1). Формально необходимым условием для возникновения трехмерной (тетраэдрически-координированной) сетки водородных связей является наличие в молекуле растворителя двух электронодонорных и двух электроноакцепторных центров [72]. Молекулы H_2O и ЭДА, в отличие от молекул других растворителей в табл. 1, удовлетворяют данным требованиям. Это во многом предопределяет «водоподобность» поведения указанного диамина по целому ряду свойств, таких как $\Delta_{\text{vap}}H_m^{*\circ}$, V_{vdw}/V_m^* , μ^* и удельная теплоемкость $c_p = C_{p,m}^*/M^*$, а также относительно низкое значение α_p^* и довольно высокий электростатический фактор (см. табл. 1). Напротив, структура *трет*-бутилового моноамина представляется довольно рыхлой с низким электростатическим полем вокруг молекул, что указывает на преимущественно универсальный характер межмолекулярных взаимодействий в жидкой среде ТБА. Исходя из данных табл. 1, молекулы как метанола, так и обоих *третично*-изомерных спиртов (ТБС и ТБП) образуют прочные водородные связи с окружением. Однако, если в первом случае (МС) эта способность весьма выражена, то во втором – очевидны проявления т.н. *стерического фактора* (особенно, в случае ТБС), обусловленного структурно-упаковочными несоответствиями для реализации направленных (специфических) межмолекулярных контактов.

Сделанные умозаключения во многом подтверждаются результатами компьютерного моделирования и структурных (спектроскопических) исследований рассматриваемых нами растворителей. Так, согласно простой *решеточной модели* [74], локальное ориентационное упорядочение молекул в жидком метаноле соответствует объединению в зигзагообразные цепочечные кластеры. Форма кластеров в ТБС представляет собой большое разнообразие разветвленных структурных образований, в том числе циклического строения (вплоть до гексамеров) [75]. Учитывая это, изобарная теплоемкость ТБС демонстрирует заметно более выраженную изменчивость с температурой, чем это наблюдается для неразветвленного МС [75, 76]. Несмотря на незначительные различия в основных термодинамических свойствах (см. табл. 1), переход от ТБС к ТПС влечет за собой возрастание стерических эффектов из-за большего числа возможных структурных конформаций в жидкой среде последнего из этих алканолов (по результатам расчетов с привлечением *теории функционала плотности*) [77]. Между тем, ТПС остается в жидком состоянии до температур ниже $T = 273,15$ К, что делает этот спирт полезной альтернативой *трет*-бутанолу в изучении эффектов сольватации воды. Как и в случае ТБС и ТПС, *гош*-конформационные взаимодействия играют важную роль в энергетической стабилизации структуры жидкого ЭДА [78-80].



При этом прогнозируемая в [78, 79] возможность образования двух сильных и двух слабых водородных связей через каждый атом азота подтверждает сделанное выше предположение о наличии в жидкой среде этого диамина трехмерной разветвленной сетки Н-связей. Впрочем, последняя является менее развитой, чем в воде [80]. В свою очередь, стерический фактор обуславливает заметное снижение основности (электронодонорной способности) ТБА, по сравнению с изомерными *n*- и *втор*-бутиламинами [81], и это, очевидно, одна из наиболее вероятных причин столь незначительной специфической составляющей в общей энергии взаимодействия между его молекулами в конденсированном состоянии (см. табл. 1).

Результаты денсиметрического исследования объемных свойств воды как растворенного вещества в амфипротных органических средах с экспериментально установленным эффектом ТИПУС

Относящиеся к амфипротным органическим растворителям (см. табл. 1) структурные и термодинамические свойства непосредственно связаны с их характеристиками в предельно разбавленных (или стандартных) относительно воды растворах [7, 15, 17, 19-25, 31-43, 70, 82]. Как уже упоминалось выше, рассматриваемые сольватирующие среды используются в целом ряде технологических процессов и экспериментальных устройств, которые сопряжены с присутствием в них следов воды (часто в виде атмосферной влаги). В результате, получение достоверной информации о термодинамических и структурных свойствах таких (бинарных) жидких систем является необходимым условием для успешной реализации поставленных практических и теоретических задач. В соответствии с данными табл. 1 интенсивность и направленность структурных изменений и межмолекулярных взаимодействий в каждой амфипротной среде под влиянием молекул растворенной воды зависят не только от донорно-акцепторных и других электростатических свойств сольватного окружения, но во многом и от особенностей строения (упаковки) последнего. Скомпилированные в табл. 2 результаты денсиметрического исследования растворов воды в рассматриваемых нами сольватирующих средах органической природы наглядно демонстрируют это.

В большинстве из приведенных в табл. 2 литературных источников значения V_w° были рассчитаны с использованием традиционной процедуры экстраполяции концентрационной зависимости кажущегося молярного объема $V_{\phi,w}$ к состоянию бесконечного разведения водного компонента в растворе. С этой целью, как правило, применялась процедура либо линейного, либо полиномиального МНК-регрессионного анализа, позволяющая адекватно описывать (восстанавливать) экспериментально получаемые функции $V_{\phi,w} - m$, где m - моляльность раствора. Вместе с тем, существующие ограничения для точного определения $V_{\phi,w}(m)$ денсиметрическим методом в области составов с предельно малым содержанием растворенного вещества приводят, как известно, к «катастрофическим» последствиям [83, 84]. А именно, $V_{\phi,w} \rightarrow \pm\infty$ при $m \rightarrow 0$. Иначе говоря, возникает т.н. эффект «граммофонной трубы» погрешностей в оценке $V_{\phi,w}(m)$ из-за резкого возрастания статистического веса этой величины в области высокого разбавления по отношению к растворенному компоненту [84].

**Таблица 2.** Имеющиеся в литературе сведения о стандартных (парциальных) молярных объемах воды (V_w° , см³·моль⁻¹) в исследуемых амфипротных растворителях при различных температурах (T) и $p = 0,1$ МПа

T , К	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
278,15	14,72 ± 0,02 [15], 14,54 ± 0,02 [19, 20], 14,55 ± 0,03 [31], 14,73 ± 0,03 [32], 14,71 ± 0,04 [34]	-	15,24 ± 0,05 [41]	9,41 ± 0,02 [17]	13,14 ± 0,03 [43] (экстраполяция \bar{V}_w из смесей к «чистому» ЭДА)
283,15	-	-	-	9,27 ± 0,02 [17]	-
288,15	14,59 ± 0,02 [15], 14,43 ± 0,03 [19, 20], 14,44 ± 0,06 [31], 14,67 ± 0,03 [32]	17,73 ± 0,05 [36] (экстраполяция \bar{V}_w из смесей к «чистому» ТБС)	14,68 ± 0,05 [41]	9,08 ± 0,02 [17], 5,06 ± 0,05 [36]	12,43 ± 0,03 [43], 11,81 ± 0,10 [42]
293,15	-	-	-	8,96 ± 0,02 [17], 4,75 ± 0,05 [36]	11,16 ± 0,10 [42]
298,15	14,47 ± 0,02 [15], 14,35 ± 0,02 [19, 20], 14,41 ± 0,02 [31], 14,48 ± 0,03 [32], 14,49 ± 0,07 [34]	16,87 ± 0,05 [36] (экстраполяция \bar{V}_w из смесей к «чистому» ТБС)	14,56 ± 0,05 [41]	8,82 ± 0,02 [17], 4,53 ± 0,05 [36]	12,30 ± 0,03 [43], 11,50 ± 0,10 [42]
299,15	-	17,06 ± 0,02 [15], 17,07 ± 0,03 [33], 16,61 ± 0,03 [39]	-	-	-
303,15	-	16,85 ± 0,02 [15], 16,80 ± 0,03 [33], 16,31 ± 0,03 [39]	-	8,68 ± 0,02 [17], 4,48 ± 0,05 [36]	11,75 ± 0,10 [42]
308,15	14,34 ± 0,02 [15], 14,24 ± 0,02 [19, 20], 14,34 ± 0,03 [31], 14,29 ± 0,03 [32]	16,58 ± 0,02 [15], 16,56 ± 0,03 [33], 16,60 ± 0,05 [36], 15,63 ± 0,03 [39]	14,61 ± 0,05 [41]	4,34 ± 0,05 [36]	12,24 ± 0,03 [43], 11,72 ± 0,10 [42]
313,15	-	16,32 ± 0,02 [15], 16,30 ± 0,03 [33], 15,44 ± 0,03 [39]	-	-	11,71 ± 0,10 [42]
318,15	14,21 ± 0,02 [15], 14,14 ± 0,03 [19, 20], 14,23 ± 0,02 [31], 14,19 ± 0,03 [32], 14,20 ± 0,04 [34]	16,05 ± 0,02 [15], 16,05 ± 0,03 [33], 16,17 ± 0,05 [36], 15,16 ± 0,03 [39]	14,70 ± 0,05 [41]	-	11,69 ± 0,10 [42]
323,15	-	14,58 ± 0,03 [39]	-	-	12,13 ± 0,03 [43], 11,73 ± 0,10 [42]
328,15	-	-	-	-	11,72 ± 0,10 [42]
333,15	-	13,95 ± 0,03 [39]	-	-	12,03 ± 0,03 [43], 11,73 ± 0,10 [42]

Примечание. Курсивом выделены значения, которые были использованы нами для дальнейшего анализа. Молярные объемы воды V_w^* (в см³·моль⁻¹) [5, 7, 24]: 18,016 (278,15 К); 18,021 (283,15 К); 18,031 (288,15 К); 18,048 (293,15 К); 18,069 (298,15 К); 18,094 (303,15 К); 18,123 (308,15 К); 18,157 (313,15 К); 18,193 (318,15 К); 18,233 (323,15 К); 18,276 (328,15 К) и 18,323 (333,15 К).

Как видно из данных табл. 2, достаточно хорошо согласуются между собой только значения V_w° в МС и ТБС, пожалуй, за исключением результатов, заимствованных из работ [19, 20, 39]. Соответствующие значения для системы (ТПС + H₂O) известны на сегодняшний день лишь благодаря единственной публикации Сакураи [41]. То же самое относится и к результатам исследования авторами [43] объемных свойств растворов воды в ЭДА, если принять во внимание факт отсутствия какой-либо регулярности в зависящем от температуры изменении V_w° в указанном диаметре по данным Вальца и др. [42].



Что касается имеющихся значений $V_w^\circ(T)$ в *трет* бутиловом амине, то результаты авторов [36] выглядят абсурдными из-за нереально больших потерь в молярном объеме воды (V_w^*) при ее растворении в ТБА (см. табл. 2). Так, согласно данным [36], эти потери, составляющие около $13 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T = 288 \text{ К}$, возрастают до $\sim 13,8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при повышении температуры до 308 К (см. табл. 2). Причина «обнаружения» столь значительных объемных эффектов в [36], очевидно, кроется в недостаточном контроле авторами остаточной воды в среде ТБА. Это привело к заметному уменьшению вычисленных значений $V_{\phi,w}(m)$ и, как следствие, к существенному занижению экстраполированной величины (V_w°). Кроме необходимой подготовки растворителя не менее важным фактором в работе с растворами воды являются особенности экспериментальной процедуры измерения плотности, связанные как с чувствительностью денсиметра, так и с воспроизводимостью получаемых данных [83,84].

По указанным причинам при проведении сравнительного анализа объемных эффектов растворения воды важно учитывать условия, обеспечивающие достоверность получения V_w° при экспериментальном исследовании амфипротных органических сред различной природы. Принимая это во внимание, далее мы будем рассматривать только (выделенные в табл. 2 курсивом) результаты работ [41, 43] для систем (ТПС + H_2O) и (ЭДА + H_2O), а также данные некоторых авторов настоящего обзора [15, 17], которые были получены для растворов воды в высокоочищенных МС, ТБС и ТБА с применением рациональной процедуры вычисления V_w° . Последняя основана на использовании в качестве базовой величины при расчете $V_{\phi,w}$ *общего* объема раствора V_s в сольвомолярной шкале концентраций sm [15-17, 45, 83-86]:

$$V_s(sm) = (55,50843M_a^* + smM_w^*)\rho_s^{-1} = V_s^\circ + V_{\phi,w}sm, \quad (1)$$

где M_w^* и M_a^* - молярные массы воды (w) и амфипротного органического растворителя (a), соответственно, ρ_s - плотность раствора, а $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$ - общий объем раствора при $sm \rightarrow 0$ (здесь $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$ - общий объем растворителя). Важно отметить, что в отличие от «традиционного» способа расчета величины $V_{\phi,w} = \{M_w^*/\rho_s - 10^3(\rho_s - \rho_a^*)/(m\rho_s\rho_a^*)\}$ [84], экспериментальное значение ρ_s в уравнении (1) используется единожды. Нормализующий множитель 55,50843, равный числу молей H_2O в 1 кг воды, водится для того чтобы в *безразмерной* (по определению) шкале sm отношение количества растворенного вещества (n_w моль) к количеству растворителя (n_a моль) оставалось таким же, как в водном растворе, где концентрации m и sm численно совпадают [83, 84, 86].

Для расчета V_w° в рамках рассматриваемой процедуры применялось соотношение [16, 17, 85], выражающее избыточный молярный объем раствора воды в выбранном амфипротном растворителе V_s^E относительно 55,50843 молей последнего:

$$V_s^E(sm) = V_s(sm) - V_s^\circ - V_w^\circ sm = (V_{\phi,w} - V_w^\circ)sm. \quad (2)$$

В случае разбавленных растворов значение V_s^E может быть заменено разложением в вириальный ряд по степеням sm [85, 87]:

$$V_s^E(sm) = v_{ww}sm + v_{www}sm^2 + \dots \quad (3)$$



Преобразование уравнений (2) и (3) относительно $V_{\phi,w}(sm)$ в уравнении (1) позволяет получить относительно простое соотношение для определения V_w° :

$$V_s(sm) - V_s^\circ = V_{\phi,w}sm = V_w^\circ sm + v_{ww}sm^2 + v_{www}sm^3 + \dots \quad (4)$$

Коэффициенты v_{ww} и v_{www} в рамках «формализма» теории растворов Макмиллана-Майера [85,87] представляют собой объемные вклады в величину $V_{\phi,w}$ {уравнение (4)} от индуцированных растворителем парных и тройных (перекрестных) w-w-взаимодействий. Учитывая тот факт, что в денсиметрических исследованиях нами использовались достаточно разбавленные растворы воды, скомпилированные в табл. 2 значения V_w° были рассчитаны в основном (за исключением метанольного раствора воды) по уравнению (4) без учета пренебрежительно малого (по результатам критериальной оценки) параметра v_{www} .

Исходя из вышеизложенного, основным достоинством *рационального* подхода к оценке V_w° , основанного на уравнении (4) и сольвомолярной шкале концентраций, является замена экстраполяционной процедуры на интерполяционную. Это выражается в том, что значения $V_{\phi,w}(sm)$ в области достаточно высоких разведений лежат в узком доверительном интервале относительно линии, пересекающей ось ординат в известной точке: $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$, которая задается заранее. Данный факт практически элиминирует влияние упоминавшегося выше эффекта «граммофонной трубы», вызванного катастрофическим возрастанием ошибок в определении $V_{\phi,w}$ при $sm \rightarrow 0$.

Влияние природы амфипротонного или протофильного растворителя и температуры на объемные эффекты растворения воды, сопряженные с явлением ТИПУС

Для того чтобы сделать шаг к пониманию причины появления отрицательного знака у $E_{p,w}^\circ = (\partial V_w^\circ / \partial T)_p$ или явления ТИПУС, проанализируем приведенное выше уравнение (4). Продифференцировав по температуре все его части, для предельного случая ($sm \rightarrow 0$) можно составить следующие неравенства:

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p > 0 \text{ при } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p > 0, \quad (5)$$

с другой стороны,

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p < 0 \text{ при } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p < 0. \quad (6)$$

На основании термодинамического неравенства (6) можно подтвердить сделанное нами выше заключение о том, что структурные упаковки приведенных в табл. 1 и 2 амфипротных органических растворителей в присутствии молекул растворенной в них воды становятся в целом менее расширяемыми под воздействием растущей температуры. Следует, однако, иметь в виду, что в рассматриваемом случае речь идет о локальных структурных агрегатах или сольватоконплексах, образованных молекулами воды в среде конкретного растворителя при условии бесконечного разбавления.

Аналогичный вывод напрашивается в случае детализации одного из самых известных термодинамических перекрестных соотношений Максвелла [17, 35]:

$$-(\partial V_w^\circ / \partial T)_p = -E_{p,w}^\circ = (\partial S_w^\circ / \partial p)_T, \quad (7)$$



где S_w° – стандартная (парциальная) молярная энтропия сольватированного вещества. Как следует из уравнения (7), отрицательный знак при $E_{p,w}^\circ$ должен отвечать возрастанию S_w° , обусловленному структурированием амфипротного растворителя, окружающего молекулу воды, под влиянием повышающегося давления. Иначе говоря, образующиеся в стандартном растворе связи вода – растворитель должны быть прочнее таковых в растворителе *inbulk*.

В табл. 3 содержатся данные о значениях $E_{p,w}^\circ$ в сравниваемых органических средах.

Таблица 3. Стандартные (парциальные) молярные расширяемости воды ($E_{p,w}^\circ$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) в амфипротных растворителях, оцененные для соответствующих интервалов температур (см. табл. 2), при $p = 0,1$ МПа

T , К	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
278,15	$-0,0127 \pm 0,0003$	-	$-0,1120 \pm 0,0030$	$-0,0241 \pm 0,0023$	-
288,15		-	$-0,0241 \pm 0,0030$		$-0,0084 \pm 0,0018$
298,15		$-0,0531 \pm 0,0006$	$-0,0017 \pm 0,0030$		
308,15			$0,0075 \pm 0,0030$		
318,15			$0,0123 \pm 0,0030$	-	

Примечание. Значения расширяемостей воды в ТБС даны при температурах от 299,15 К. Для системы (ТБА + H_2O) температурный интервал ограничивается 303,15 К, а для системы (ЭДА + H_2O) – 333,15 К.

Для того чтобы найти $E_{p,w}^\circ$, преимущественно линейные функции $V_w^\circ - T$ (выделены курсивом в табл. 2) были аппроксимированы регрессионным уравнением первого порядка:

$$V_w^\circ(T) = V_w^\circ(\theta) + [\partial V_w^\circ(T)/\partial (T - \theta)]_p (T - \theta), \quad (8)$$

где θ – «средневзвешенная» температура (сравнения). Значения $E_{p,w}^\circ$ для системы (ТПС + H_2O) были получены путем подбора математической модели, адекватно восстанавливающей температурную зависимость V_w° в соответствующем температурном интервале (см. табл. 2) с последующей процедурой дифференцирования по $(T - \theta)$.

Если, абстрагируясь от выбранной модели для оценки значений $E_{p,w}^\circ(T)$ в табл. 3, аппроксимировать зависимость V_w° от температуры для стандартного раствора воды в ТПС (см. табл. 2) линейным уравнением (8), то получим производную $[\partial V_w^\circ(T)/\partial (T - \theta)]_p = -(0,0115 \pm 0,0075) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Учитывая это и принимая во внимание абсолютные значения $E_{p,w}^\circ$, представленные в табл. 3, растворители можно расположить по выраженности в них явления ТИПУС относительно растворенной воды в ряд: ЭДА < (ТПС) < МС << ТБА << ТБС. Естественно, указанная последовательность должна претерпевать изменения по отношению к *трет*-пентанольному раствору воды в области низких температур (см. табл. 3). Причина столь резкого проявления эффекта ТИПУС в системе (ТПС + H_2O) при $T = (278,15 - 288,15)$ К пока еще не нашла достаточно разумного объяснения. Возможно, это связано как с трудностями в подготовке данного алканола для опытов, так и с неточностями в процедуре определения $V_w^\circ(T)$, что обосновывает необходимость тщательной проверки данных [41] по плотности растворов воды в ТПС. В соответствии с этим далее будем придерживаться интерпретации, базирующейся на предложенной выше последовательности в изменении $E_{p,w}^\circ$ (298,15 К) при переходе от одной водосодержащей амфипротной системы к другой.



Рис. 2 иллюстрирует тенденции изменения с ростом температуры *стандартных избыточных* (парциальных) молярных объемов воды $V_w^{\circ,E} = V_w^{\circ} - V_w^*$ в рассматриваемых здесь растворителях (см. табл. 1, 2). Согласно определению [7, 63, 88], по своему физическому смыслу величина $V_w^{\circ,E}$ тождественна изменению объема одного моля растворенной воды в изобарно-изотермическом процессе замены структурной упаковки, свойственной водной среде, вокруг молекулы H_2O , на окружение из молекул сольватирующей среды. В данном контексте $V_w^{\circ,E}$ может рассматриваться как *объемный эффект растворения* воды [63]. Для расчета $V_w^{\circ,E}(T)$ были использованы литературные данные по $V_w^*(T)$ из табл. 2.

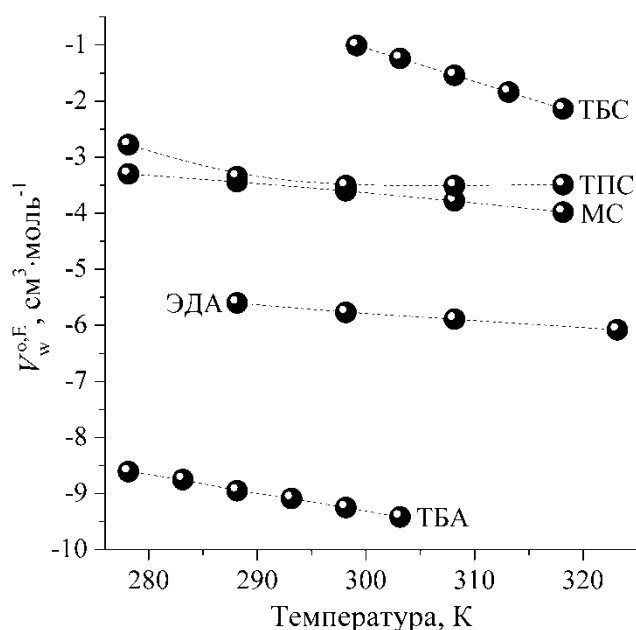


Рис. 2. Температурные зависимости объемных эффектов растворения воды в амфипротных органических растворителях с экспериментально выявленным явлением ТИПУС

Из приведенных на рис. 2 эволюций объемных эффектов $V_w^{\circ,E}$ с ростом температуры можно сделать, по крайней мере, два общих вывода.

Во-первых, наиболее существенные «потери» объема воды (на моль H_2O) наблюдаются при ее растворении в алкиламинах. Причем, объем сольватного комплекса, образующегося при встраивании молекул водного компонента в структурную матрицу ТБА, составляет при $T < 293$ К менее половины от молярного объема воды (V_w^*). Столь значительное уплотнение структуры в окружении молекулы воды, очевидно, обусловлено как наиболее выраженной способностью ТБА к протонированию, так и наименьшей компактностью структурной упаковки этого амина по сравнению с другими растворителями, содержащимися в табл. 1. Последнее обстоятельство предполагает наличие пустот в структурной упаковке ТБА, пригодных для размещения в них мономерных молекул H_2O . Исходя из выводов [89], это должно приводить к сжатию структуры сольватоконплекса воды, усиливающемуся в случае образования прочных водородных связей вода – амид. Встраивание молекулы воды в более плотноупакованную, чем в ТБА, МС или *трет*-алканолах, структурную матрицу ЭДА (см. табл. 1) сопровождается образованием сольватной полости соответствующего



размера [42, 73, 80, 89]. Однако ввиду наличия у молекулы этого растворителя двух незамещенных аминогрупп, способных к образованию с водой более прочных, чем в унарной водной или спиртовой среде, водородных связей, структура образовавшегося сольватоконплекса H_2O -ЭДА также претерпевает заметное уплотнение.

Во-вторых, представленные на рис. 2 и в табл. 3 данные показывают, что, несмотря на существенные различия в структурной организации бесконечно разбавленных (стандартных) растворов воды, самыми «подходящими» для обсуждаемого здесь необычного объемного эффекта (ТИПУС) являются «родственные» (по строению) амфипротные среды *третичных* бутанола и бутиламина. Отчасти это относится и к среде *трет*-пентанола в области низких температур (см. рис. 2), если принять за факт высокий уровень достоверности данных [41]. Указанные растворители имеют сопоставимые значения молярного объема (V_a^*) и плотности пространственного распределения молекул в структурной упаковке ($V_{w,a}/V_a^*$). Небольшое различие в молекулярных поляризуемостях ($\alpha_{0,a}^*$) обуславливает сходство значений энергии неспецифического взаимодействия в жидких средах ТБС, ТБА и ТПС (см. табл. 1). Вместе с тем упомянутый выше стерический фактор препятствует образованию в *трет*-бутиловом амине прочной структуры, что делает ее заметно более сжимаемой и расширяемой по сравнению с таковой в ТБС или ТПС. В пользу данного заключения говорит и весьма низкое значение энтальпии испарения ТБА (см. табл. 1). Отсюда можно предположить, что включение молекул воды в наиболее приспособленную для этого исходную матрицу ТБА оказывает выраженный структурирующий эффект за счет образования сильных гетерокомпонентных Н-связей. Не исключено, что растворенная вода (в мономерном состоянии) создает вокруг себя структуру наподобие тетраэдрически-координированной упаковки из молекул сольватирующей среды. Согласно данным табл. 3 и рис. 2 эта тенденция, по-видимому, должна усиливаться с ростом температуры и ослабевать при переходе от ТБА к ТБС и далее к МС (ТПС) и ЭДА.

Таким образом, приведенные выше рассуждения подтверждают тезис о том, что в основе явления ТИПУС лежат как баланс энергетических характеристик взаимодействия между компонентами раствора, так и структурно-упаковочные особенности сольватирующей среды. Поскольку рассматриваемое состояние бесконечного разбавления исключает факт взаимодействия между молекулами растворенной воды, пожалуй, важнейшей задачей при термодинамическом анализе феномена ТИПУС является установление взаимосвязи между *параметрами молекулярного сродства* вода-растворитель и растворитель-растворитель.

Параметры «относительного сродства» между молекулами взаимодействующих компонентов в стандартных растворах воды, характеризующихся наличием явления ТИПУС

Отчасти решение сформулированной выше проблемы может быть достигнуто при использовании полуэмпирического подхода, предложенного Бен-Наимом и Маркусом [57-59], согласно которому, связанный с объемными эффектами в растворе



энергетический параметр относительного сродства $\Delta G^{*,\circ}$ может быть представлен в виде соотношения:

$$\Delta G^{(*),\circ} = kT\rho_a^{(*)}(V_w^\circ - V_a^*) = RT(V_w^\circ - V_a^*)(V_a^*)^{-1}, \quad (9)$$

где k - постоянная Больцмана, $\rho_a^{(*)} = N_A/V_a^*$ - параметр численной плотности (*number density parameter*). Необходимые для расчетов $\Delta G^{(*),\circ}$ значения молярных объемов $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$ обсуждаемых нами сольватирующих сред органической природы даны в табл. 4.

Таблица 4. Численные значения молярных объемов (V_a^* , см³·моль⁻¹) и расширяемостей ($E_{p,a}^*$, см³·моль⁻¹·К⁻¹, даны в скобках) амфипротных органических растворителей при различных температурах (T) и $p = 0,1$ МПа

T , К	МС [19, 20]	ТБС [33]	ТПС [41]	ТБА [17]	ЭДА [43]
278,15	39,796 (0,04611)	-	107,19 (0,1161)	103,27 (0,1557)	-
283,15	-	-	-	104,04 (0,1582)	-
288,15	40,265 (0,04756)	-	108,39 (0,1215)	104,88 (0,1608)	66,683 (0,06871)
293,15	-	-	-	105,64 (0,1633)	-
298,15	40,747 (0,04902)	94,980* (0,1229)*	109,62 (0,1269)	106,47 (0,1658)	67,383 (0,07089)
299,15	-	95,103 (0,1237)	-	-	-
303,15	-	95,604 (0,1267)	-	107,33 (0,1684)	-
308,15	41,245 (0,05048)	96,247 (0,1305)	110,91 (0,1323)	-	68,102 (0,07306)
313,15	-	96,909 (0,1343)	-	-	-
318,15	41,747 (0,05193)	97,590 (0,1381)	112,27 (0,1377)	-	-
323,15	-	-	-	-	69,220 (0,07632)
333,15	-	-	-	-	69,997 (0,07850)

Примечание. Выбранные температуры для каждого растворителя соответствуют таковым для стандартных растворов воды в табл. 2 (значения, выделенные курсивом). (*) - Аппроксимированное значение

Принимая во внимание предельные выражения теории Кирквуда-Баффа (КБ) для молярных объемов, величину V_w° можно интерпретировать как [57, 58]:

$$V_w^\circ = \left[1 - \rho_a^{(*)}(G_{aa}^\circ - G_{aw}^\circ) \right] (\rho_a^{(*)})^{-1}, \quad (10)$$

где G_{aa}° и G_{aw}° - связанные с объемными эффектами интегралы КБ, которые относятся к взаимодействиям растворитель-растворитель и растворитель-вода соответственно.

Учитывая это, уравнение (9) может быть трансформировано в форму:

$$\Delta G^{(*),\circ} = RT(G_{aa}^\circ - G_{aw}^\circ)(V_a^*)^{-1}. \quad (11)$$



Из уравнений (9) и (11) следует, что значение $V_a^* \Delta G^{(*)\circ} / RT$ может рассматриваться как мера относительного сродства молекул в растворителе и образующейся бинарной системе:

$$G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ} = V_w^{\circ} - V_a^*, \quad (12)$$

Зависящие от температуры данные по $G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}$ или $V_w^{\circ} - V_a^*$ для растворов воды в сравниваемых сольватирующих средах приведены в табл. 5, а значения $\Delta G^{(*)\circ}$ в зависимости от температуры – на рис. 3. Согласно представленным в них результатам, $\Delta G^{(*)\circ} < 0$, так как $G_{aa}^{\circ} < G_{aw}^{\circ}$. Этот факт позволяет заключить, что сродство молекул растворенной воды к молекулам амфипротного органического растворителя рассматриваемого здесь ряда (табл. 1–5) в целом преобладает над сродством молекул последнего друг к другу.

Таблица 5. Численные значения параметров $\{(G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}) = (V_w^{\circ} - V_a^*), \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\}$ для исследуемых жидкофазных систем (амфипротный растворитель + вода) при различных температурах (T) и $p = 0,1$ МПа

T , К	МС [15,19,20]	ТБС [15,33]	ТПС [41]	ТБА [17]	ЭДА [43]
278,15	-25,08	-	-91,95	-93,86	-
283,15	-	-	-	-94,77	-
288,15	-25,68	-	-93,71	-95,80	-54,25
293,15	-	-	-	-96,68	-
298,15	-26,28	-77,98*	-95,06	-97,65	-55,08
299,15	-	-78,04	-	-	-
303,15	-	-78,75	-	-98,65	-
308,15	-26,91	-79,66	-96,30	-	-55,86
313,15	-	-80,59	-	-	-
318,15	-27,54	-81,54	-97,57	-	-
323,15	-	-	-	-	-57,09
333,15	-	-	-	-	-57,97

Примечание. Выбранные температуры для каждого растворителя соответствуют таковым в табл. 2–4.

(*) - Аппроксимированное значение

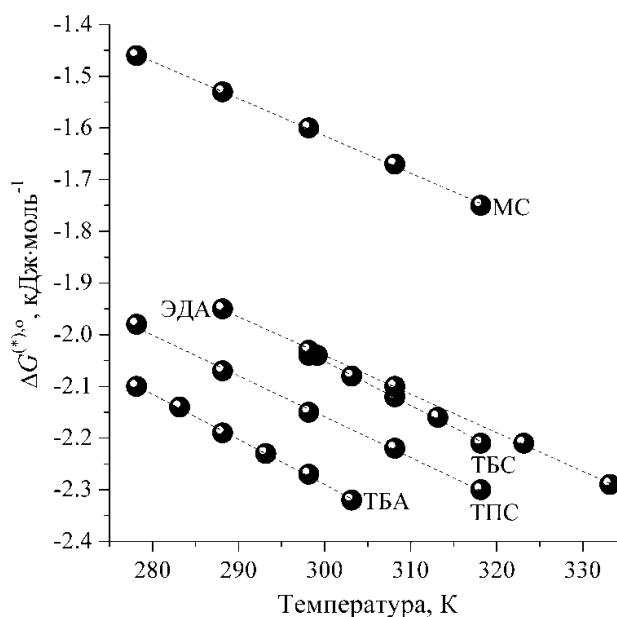


Рис. 3. Температурные зависимости параметров «относительного сродства» в стандартных растворах воды в амфипротных органических растворителях с экспериментально установленным явлением ТИПУС



Представленные на рис. 3 зависимости показывают, что, за исключением раствора воды в МС, различие в параметрах $\Delta G^{(*)\circ}$ составляет в целом небольшую величину. Следует, однако, учитывать, что результаты исследований явления ТИПУС для сравниваемых жидких систем относятся (по указанным выше причинам) к различным температурным интервалам. Единственная температура, при которой можно проводить сопоставление полученных нами данных по $\Delta G^{(*)\circ}$, это $T = 298,15$ К {в случае системы (ТБА + Н₂О) искомое значение оценено посредством интерполяции}. При указанной температуре значения $\Delta G^{(*)\circ}$ (в кДж× моль⁻¹) образуют ряд: МС (1,60) << ЭДА (2,03) ≈ ТБС (2,04) < ТПС (2,15) < ТБА (2,19). По нашему мнению, составленная последовательность отражает факт относительного усиления специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротонного или протофильного растворителя. Иначе говоря, в жидких средах с наиболее выраженной основностью (см. табл. 1) – алкиламинах (ТБА и ЭДА) и *третично*-изомерных алканолах (ТБС и ТПС) – найденная разница в энергиях водородной связи растворитель – растворитель и вода – растворитель оказалась заметно большей, чем в структурной упаковке предельно разбавленного раствора воды в метаноле, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.

Очевидно, что молекулы воды, внедряясь в структурную упаковку амфипротного органического растворителя, образуют Н-связанные сольватные комплексы, энергетически гораздо более устойчивые по сравнению с молекулярными агрегатами в сольватирующей среде *inbulk*. В метанольном растворе это различие минимально, а в среде *трет*-бутиламина – наиболее выражено. Вместе с тем относительное упрочнение гетерокомпонентной Н-связи не всегда связано с термоактивируемым возрастанием компактности молекулярной упаковки образующегося сольватоконплеса (см. табл. 2). Обращает на себя внимание и тот факт, что тенденции изменения с ростом температуры значений $\Delta G^{(*)\circ}$ несколько отличаются от характера их распределения при $T = 298,15$ К. Из рис. 3 видно, что наиболее заметную эволюцию претерпевают величины относительного сродства для системы (ТБА + Н₂О), а менее всего они изменяются в случае стандартного раствора воды в МС. Эти обстоятельства подтверждают наши предположения о зависимости величины $\Delta G^{(*)\circ}$ не только от донорно-акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей характер стерических препятствий для образования водородных связей. По указанным причинам характер изменения величин $|\Delta G^{(*)\circ}|$ и $|V_w^{\circ,E}|$ с ростом температуры (см. рис. 2, 3) согласуется с выводами [2, 15-17] о влиянии природы амфипротной среды на различие темпов объемного расширения структурной упаковки растворителя в сольватном окружении растворенного вещества и в объеме образовавшегося стандартного раствора.

Таким образом, можно констатировать, что частичная замена связей растворитель – растворитель на связи вода – растворитель приводит к возрастанию вклада специфических взаимодействий через группы –ОН или –NH₂ в молекулах последнего. Это подтверждается образованием более компактной упаковки молекул в сольватной оболочке по сравнению с таковой в исходном (*балковском*) амфипротном растворителе



при повышении температуры (см. рис. 2). Принимая во внимание уравнения (11) и (12), наблюдаемое увеличение $|\Delta G^{(*),\circ}|$ с ростом температуры (см. рис. 3) связано с более заметным уменьшением составляющей $|G_{aa}^{\circ}|$ по сравнению с $|G_{aw}^{\circ}|$ из-за меньшей стабильности связей растворитель – растворитель.

Краткое заключение

Проведенный нами анализ результатов исследования необычного явления ТИПУС, связанного с уменьшением стандартного (парциального при бесконечном разведении) молярного объема воды в некоторых амфипротных органических растворителях позволил сформулировать ряд основных выводов.

Во-первых, непосредственно связанные с объемными эффектами энергетические параметры межмолекулярного взаимодействия (относительного сродства) растворитель-вода заметно доминируют над таковыми при взаимодействии растворитель-растворитель и эти различия становятся все более выраженными с ростом температуры.

Во-вторых, вследствие указанных различий обнаруживается более высокий темп термического расширения структуры органического растворителя в объеме (*inbulk*), чем это имеет место в случае влияния повышающейся температуры на структурную упаковку образующегося смешанного молекулярного агрегата или сольватоконплекса воды.

В-третьих, различие в параметрах взаимодействия вода-растворитель и растворитель-растворитель находится в зависимости не только от протонодонорных/акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей как топологию сетки Н-связей, так и характер стерических препятствий для их образования.

С учетом этих обстоятельств установлено, что абсолютные величины упомянутых параметров относительного сродства при 298,15 К возрастают в ряду: МС \ll ЭДА \approx ТБС $<$ ТПС $<$ ТБА, что, вероятнее всего, свидетельствует об относительном усилении в указанной последовательности специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротного или протофильного растворителя. Иначе говоря, в обсуждаемых жидких средах алкиламинов (ТБА и ЭДА) и *третично*-изомерных алканолов (ТБС и ТПС) – с наиболее выраженной основностью – указанная выше разница в энергиях водородной связи растворитель-растворитель и вода-растворитель оказалась существенно большей, чем в структурной упаковке метанольного раствора воды, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.

Список источников

1. Ivanov E.V. Ivanova N.G. State and solvation of water H/D-isotopologues in aprotic dipolar organic media based on results thermochemical investigations // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 1. P. 126-143. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_40. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-1>



2. **Ivanov E.V.** Reply to comments by G.I. Egorov concerning the terminology to the phenomenon of “partial isobaric compression” being occurred in a number of binary liquid system // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 393. 123499. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123499
3. **Goldblatt M.** The density of liquid T₂O // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, no. 1. P. 147-151. DOI: 10.1021/j100783a024.
4. **Рабинович И.Б.** Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
5. **Kell G.S.** Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1977. Vol. 6, no. 4. P. 1109-1131. DOI: 10.1063/1.555561.
6. **Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W.** Simple relationship between the properties of isotopic water // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 9. P. 3825-3827. DOI: 10.1021/jp953268z.
7. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация. В кн: Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет (серия «Проблемы химии растворов») / под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 277-346.
8. **Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W.** Properties of liquid water: Origin of the density anomalies // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, no. 9. P. 2222-2230. DOI: 10.1021/j100060a002.
9. **Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.** An explanation of the density maximum in water // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, no. 10. P. 1651-1654. DOI: 10.1103/physrevlett.76.1651.
10. **Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V.** Thermodynamics of supercooled water // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136, no. 9. 094507. DOI: 10.1063/1.3690497.
11. **Yasutomi M.** Thermodynamic mechanism of the density anomaly of liquid water // *Front. Phys.* 2015. Vol. 3, no. 8. DOI: 10.3389/fphy.2015.00008.
12. **Okajima H., Ando M., Hamaguchi H.-o.** Formation of “nano-ice” and density maximum anomaly of water // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. Vol. 91, no. 6. P. 991-997. DOI: 10.1246/bcsj.20180052.
13. **Simões M., Yamaguti K.E., Cobo R.F., Steudel A., Amaral R., Santos A.P.R.** An analytical approach to the anomalous density of water // *Phys. Fluids.* 2022. Vol. 34, no. 7. 074111. DOI: 10.1063/5.0098604.
14. **Roy R., Agrawal D.K., McKinstry H.A.** Very low thermal expansion coefficient materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989. Vol. 19, no. 1. P. 59-81. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.000423.
15. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Феномен отрицательной парциальной молярной расширяемости воды в H/D-изотопомерах метанола и трет-бутанола // *Докл. Акад. наук.* 2003. Т. 391, № 1. С. 58-61.
16. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu.** The phenomenon of “partial isobaric compression” of urea as a solute in tertiary butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 370. 121039. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121039.
17. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu.** Temperature-dependent volume properties of water as a solute in tertiary butylamine at ambient pressure // *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 394. 123638. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123638.
18. **Daunt J.G., Smith R.S.** The problem of liquid helium – Some recent aspects // *Rev. Mod. Phys.* 1954. Vol. 26, no. 2. P. 172-236. DOI: 10.1103/RevModPhys.26.172.
19. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Объемные свойства растворов H₂O и D₂O в H/D-изотопомерах метилового спирта при различных температурах // *Журн. неорг. химии.* 1995. Т. 40, № 6. С.1047-1051.
20. **Ivanov E.V., Abrossimov V.X.** Volumetric properties of mixtures of water and methanol H/D-isotopomers between 5 and 45°C // *J. Solution Chem.* 1996. Vol. 25, no. 2. P. 191-201. DOI: 10.1007/BF00972689.
21. **Карякин А.В., Кривенцова Г.А.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях. Москва: Наука, 1973. 176 с.
22. **Luck W.A.P.** Water in nonaqueous solvents // *Pure Appl. Chem.* 1987. Vol. 59, no. 9. P. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
23. **Абросимов В.К.** Сольватация и состояние воды в неводных растворителях // *Сб. науч. тр. Термодинамика растворов неэлектролитов.* Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. С. 66-69.
24. **Белоусов В.П., Панов М.Ю.** Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
25. **Dei L., Grassi S.** Peculiar properties of water as solute // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, no. 24. P. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.



26. **Bonner O.D., Choi Y.S.** Hydrogen-bonding of water in organic solvents // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, no. 17. P. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
27. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Изотопный эффект в парциальной расширяемости растворенной воды как индикатор способности апротонного диполярного растворителя к образованию Н-связей // *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45, № 6. С. 1020-1026.
28. **Hamilton D., Stokes R.H.** Apparent molar volumes of urea in several solvents as functions of temperature and concentration // *J. Solution Chem.* 1972. Vol. 1, no. 3. P. 213-221. DOI: 10.1007/BF00645102.
29. **de Visser C., Perron G., Desnoyers J.E.** The heat capacities, volumes, and expansibilities of *tert*-butyl alcohol - water mixtures from 6 to 65 °C // *Can. J. Chem.* 1977. Vol. 55, no. 5. P. 856-862. DOI: 10.1139/v77-11.
30. **Benson G.C., Kiyohara O.** Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-*n*-alcohol mixtures at several temperatures // *J. Solution Chem.* 1980. Vol. 9, no. 10. P. 791-804. DOI: 10.1007/BF00646798.
31. **Sakurai M., Nakagawa T.** Densities of dilute solutions of water in benzene and in methanol at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes \bar{V}_w and values of $\partial\bar{V}_w/\partial T$ for water in benzene and in methanol // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. Vol. 14, no. 3. P. 269-274. DOI: 10.1016/0021-9614(82)90017-9.
32. **Sakurai M., Nakagawa T.** Densities of dilute solutions of water in *n*-alkanols at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes of water in *n*-alkanols // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. Vol. 16, no. 2. P. 171-174. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90151-4.
33. **Sakurai M.** Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. *t*-Butyl alcohol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. Vol. 60, no. 1. P. 1-7. DOI: 10.1246/bcsj.60.1.
34. **Грасин В.И., Абросимов В.К.** Термодинамические свойства водно-органических систем с малым содержанием воды. Сообщение 1. Предельные парциальные молярные объемы D₂O и H₂O в метаноле и 2-пропаноле при 288.15-318.15 K // *Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим.* 1991. № 3. С. 317-320.
35. **Грасин В.И., Абросимов В.К.** Термодинамические свойства водно-органических систем с малым содержанием воды. Сообщение 2. Предельные парциальные молярные объемы D₂O и H₂O в третичном бутиловом спирте and 1,4-диоксане at 288.15 – 318.15 K // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 1992. № 3. С. 568-571.
36. **Kirkemboi P.K., Eastal A.J.** Densities and viscosities of binary aqueous mixtures of nonelectrolytes: *tert*-Butyl alcohol and *tert*-butylamine // *Can. J. Chem.* 1994. Vol. 72, no. 9. P. 1937-1945. DOI: 10.1139/v94-247.
37. **Грасин В.И.** Изотопные эффекты сольватации и состояние воды в различных растворителях при 278-318 K. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХРРАН, 2002. 175 с.
38. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Структурные особенности растворов воды в *n*-алканолах по результатам исследований объемных свойств при различных температурах // *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45, № 5. С. 862-869.
39. **Egorov G.I., Makarov D.M.** Densities and volume properties of (water + *tert*-butanol) over the temperature range of (274.15 to 348.15) K at pressure of 0.1 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. Vol. 43, no. 3. P. 430-441. DOI: 10.1016/j.jct.2010.10.018.
40. **Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.** Liquid phase PVT_x properties of (water + *tert*-butanol) binary mixtures at temperatures from 278.15 to 323.15 K and pressures from 0.1 to 100 MPa. II. Molar isothermal compressions, molar isobaric expansions, molar thermal pressure coefficients, and internal pressure // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. Vol. 61. P. 169-179. DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.008.
41. **Sakurai M.** Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. III. *t*-Pentyl alcohol // *J. Solution Chem.* 1989. Vol. 18, no. 1. P. 37-44. DOI: 10.1007/BF00646081.
42. **Valtz A., Coquelet C., Nikitine C., Richon D.** Volumetric properties of the water + ethylenediamine mixture at atmospheric pressure from 288.15 to 353.15 K // *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 443, no. 2. P. 251-255. DOI: 10.1016/j.tca.2006.01.013.
43. **Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.** Volume properties of liquid mixture of {water (1) + ethylenediamine (2)} over the temperature range from 274.15 to 333.15 K at atmospheric pressure // *Thermochim. Acta.* 2016. Vol. 639. P. 148-159. DOI: 10.1016/j.tca.2016.06.022.
44. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Объемные свойства растворов карбамида и дейтерокарбамида в Н/Д-изотомерах метилового спирта при различных температурах // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71, № 1. С. 70-76.



45. **Litman J.M., Liu C., Ren P.** Atomic polarizabilities for interactive dipole induction models // *J. Chem. Inf. Model.* 2022. Vol. 62, no. 1. P. 79-87. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c01307.
46. **Kuharski R.A., Rossky P.J.** Molecular dynamics study of solvation in urea - water solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, no. 20. P. 5786-5793. DOI: 10.1021/ja00332a005.
47. **Vanzi F., Madan B., Sharp K.** Effect of protein denaturants urea and guanidinium on water structure: a structural and thermodynamic study // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, no. 41. P. 10748-10753. DOI: 10.1021/ja981529n.
48. **Tovchigrechko A., Rodnikova M., Barthel J.** Comparative study of urea and tetramethylurea in water by molecular dynamics simulations // *J. Mol. Liq.* 1999. Vol. 79, no. 3. P. 187-201. DOI: 10.1016/S0167-7322(99)00003-3.
49. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов. М.: Наука, 2001. С. 110-183.
50. **Kustov A.V., Smirnova N.L.** Standard enthalpies and heat capacities of solution of urea and tetramethylurea in water // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, no. 9. P. 3055-3058. DOI: 10.1021/je9010689.
51. **Bandyopadhyay D., Mohan S., Ghosh S.K., Choudhury N.** Molecular dynamics simulation of aqueous urea solution: is urea a structure breaker? // *J. Phys. Chem. B.* 2014. Vol. 118, no. 40. P. 11757-11768. DOI: 10.1021/jp505147u.
52. **Chialvo A.A., Crisalle O.D.** Solute-induced effects in solvation thermodynamics: does urea behave as a structure-making or structure-breaking solute? // *Mol. Phys.* 2019. Vol. 117, no. 23-24. P. 3484-3492. DOI: 10.1080/00268976.2019.1606461.
53. **Ivanov E.V., Kustov A.V., Lebedeva E.Yu.** Solutions of urea and tetramethylurea in formamide and water: A comparative analysis of volume characteristics and solute - solute interaction parameters at temperatures from 288.15 to 328.15 K and ambient pressure // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. Vol. 64, no. 12. P. 5886-5899. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00794.
54. **Kustov A.V., Ivanov E.V.** Solvophobic and solvophilic effects in aqueous and non-aqueous solutions of urea and tetramethylurea. New York: Nova Science Publ., Inc., 2021. P. 75-130.
55. **Egorov G.I.** Comments on the paper "The phenomenon of "partial isobaric compression" of urea as a solute in tertiary butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system" by E.V. Ivanov, E.Yu. Lebedeva // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 83. 122128. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122128.
56. **Batov D.V., Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Kustov A.V., Pakina A.A., Ivanova N.G.** The phenomenon of partial isobaric compressibility ("negative expansibility") of urea as a solute in tert-butanol and methanol media: A comparative analysis // *Proc. XXIII Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan 22-27.08 2022.)*. Kazan: Federal University, 2022. P. 179.
57. **Ben Naim A., Marcus Y.** Solvation thermodynamics of nonionic solutes // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, no. 4. P. 2016-2027. DOI: 10.1063/1.447824.
58. **Ben-Naim A.** Solvation Thermodynamics. New York: Plenum Press, 1987. 251 p.
59. **Ben-Naim A.** Molecular Theory of Solutions. Oxford: Oxford University Press, Inc., 2006. 400 p.
60. **Cox J.D.** Notation for states and processes, significance of the word *standard* in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions (IUPAC recommendations) // *Pure Appl. Chem.* 1982. Vol. 54, no. 9. P. 1239-1252. DOI: 10.1351/pac198254061239.
61. **Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Rätzsch M.T., Somsen G.** Standard quantities in chemical thermodynamics: fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC recommendations) // *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66, no. 3. P. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
62. **Vilhelm E.** Chemical thermodynamics: A journey of many vistas // *J. Solution Chem.* 2014. Vol. 43, no. 3. P. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
63. **Ivanov E.V.** Thermodynamic interrelation between excess limiting partial molar characteristics of a liquid non-electrolyte // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 47. P. 437-440. DOI: 10.1016/j.jct.2011.11.018.
64. **Бурпреп К.** Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
65. **Mamantov G., Popov A.I.** Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. 377 p.
66. **Marcus Y.** The Properties of Solvents. London: John Wiley & Sons, 1998. 254 p.



67. **Gutmann V.** The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. New York: Plenum Press, 1978. 279 p.
68. **Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.** Organic solvents: Physical properties and methods of purification. ("Techniques of chemistry" series). New York: Wiley-Interscience, 1986. 1344 p.
69. **Chickos J.S., Acree W.E., Jr.** Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. Vol. 32, no. 2. DOI: 10.1063/1.1529214.
70. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Взаимосвязь между внутренним давлением и плотностью энергии когезии жидкого неэлектролита. Последствия применения концепции Дэка // *Журн. структур. химии*. 2005. Т. 46, № 5. С. 887-893.
71. **Ohtaki H.** An attempt to parameterize the structuredness of solvents // *J. Solution Chem.* 1992. Vol. 21, no. 1. P. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
72. **Родникова М.Н.** Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67, № 2. С. 275-280.
73. **Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Бартель Й., Каюмова Д.Б.** Об упругости пространственной сетки водородных связей в водных растворах диаминов, диолов и аминоспиртов // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80, № 3. С. 568-570.
74. **Ciach A., Perera A.** A simple lattice model for the microstructure of neat alcohols: Application to liquid methanol // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, no. 4. 044505. DOI: 10.1063/1.3184851.
75. **Jadzyn J., Świergiel J.** Mesoscopic clustering in butanol isomers // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 314. 113652. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113652.
76. **Cerdeiriña C.A., González-Salgado D., Romani L., del Carmen Delgado M., Torres L.A., Costas M.** Towards an understanding of the heat capacity of fluids: A simple two-state model for molecular association // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, no. 14. P. 6648-6659. DOI: 10.1063/1.1667469.
77. **Förner W., Badawi H.M.** Equilibrium structures and vibrational assignments for isoamyl alcohol and *tert*-amyl alcohol: A density functional study // *Z. Naturforsch.* 2013. Vol. 68b, no. 7. P. 841-851. DOI: 10.5560/ZNB.2013-3003.
78. **Chang Y.-P., Su T.-M., Li T.-W., Chao I.** Intramolecular hydrogen bonding, gauche interactions, and thermodynamic functions of 1,2-ethanediamine, 1,2-ethanediol, and 2-aminoethanol: A global conformational analysis // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, no. 34. P. 6107-6117. DOI: 10.1021/jp971022j.
79. **Gubskaya A.V., Kusalik P.G.** Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 1. The local structure in pure liquids // *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108, no. 35. P. 7151-7164. DOI: 10.1021/jp0489222.
80. **Gubskaya A.V., Kusalik P.G.** Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 2. Structure in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108, no. 35. P. 7165-7178. DOI: 10.1021/jp048921+.
81. **Esmailzadeh S., Zare Z., Azimian L.** Synthesis, physical characterization, antibacterial activity and thermodynamic studies of five coordinate cobalt(III) Schiff base complexes // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2016. Vol. 30, no. 2. P. 209-220. DOI: 10.4314/bcse.v30i2.5.
82. **Ivanov E.V.** Volumetric properties of dilute solutions of water in ethanol and water- d_2 in ethanol- d_1 between $T = (278,15 \text{ and } 318,15) \text{ K}$ // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 47. P. 162-170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
83. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Денсиметрия растворов. В кн.: Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. Проблемы химии растворов. М.: Проспект, 2011. С. 425-463.
84. **Ivanov E.V.** Note on "The interpretation of the parameters of the equation used for the extrapolation of apparent molar volumes of the non-electrolyte (solutes) to the infinite dilution" by J. Wawer and J. Krakowiak // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 314. 113637.
85. **Würzburger S., Sartorio R., Guarino G., Nisi M.** Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0,5 and 25 °C // *J. Chem. Soc. FaradayTrans. 1*. 1988. Vol. 84, no. 7. P. 2279-2287. DOI: 10.1039/F19888402279.
86. **Иванов Е.В.** Понятие сольвомолярности как этап в развитии представлений о структурно-термодинамических характеристиках растворов: К юбилейным датам со дня рождения Г.А. Крестова и создания носящего его имя Института химии растворов РАН // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2021. Т. 64, вып. 10. С. 6-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6461.



87. **Franks F.J.** Solute interactions in dilute aqueous solutions. Part 3. Volume changes associated with the hydrophobic interaction // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1977. Vol. 73, no 5. P. 830-832. DOI: 10.1039/F19777300830.
88. **Lepori L., Gianni P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solvents in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach // *J. Solution Chem.* 2000. Vol. 29, no. 5. P. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
89. **de Visser C., Heuvelsland W.J.M., Dunn L.A., Somsen G.** Some properties of binary aqueous liquid mixtures: Apparent molar volumes and heat capacities at 298.15 K over the whole mole fraction range // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1978. Vol. 74, no. 11. P. 1159-1169. DOI: 10.1039/F19787401159.

Поступила в редакцию 06.02.2024

Одобрена после рецензирования 01.03.2024

Принята к опубликованию 12.03.2024