



УДК: 544.353.2:544.332+544.582.6:546.212.027

DOI: 10.52957/27821900_2021_01_40

СОСТОЯНИЕ И СОЛЬВАТАЦИЯ Н/D-ИЗОТОПОЛОГОВ ВОДЫ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова

Иванов Е.В., канд. хим. наук

Лаборатория термодинамики растворов неэлектролитов и биологически активных веществ, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: evi@isc-ras.ru

Иванова Н.Г., канд. хим. наук, доцент

Кафедра химии и химических технологий в энергетике, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, 34, Иваново, Российская Федерация, 150003

E-mail: nadezhda.ing@gmail.com

Ключевые слова:

Н/D-изотопологи воды, апротонные диполярные органические растворители, стандартные молярные энтальпии растворения и сольватации, изотопные эффекты, водородная связь, донорно-акцепторные характеристики

В обзоре на основании анализа имеющихся в литературе термодинамических данных, включая опубликованные авторами результаты собственных калориметрических измерений, по исследованию состояния и сольватации молекул H_2O и D_2O в апротонных диполярных средах органической природы выявлены три группы растворителей, различающиеся по характеру специфического взаимодействия с Н/D-изотопологами воды. Первую группу составляют умеренно электронодонорные тетрагидрофуран (ТГФ), пара-диоксан (ДО) и ацетон (Ац), образующие с растворенной водой водородные связи, которые по энергетике ненамного уступают таковой между молекулами H_2O или D_2O . Эффекты образования гетерокомпонентных Н(D)-связей в преимущественно электроноакцепторных растворителях второй группы – пропиленкарбонате (ПК), ацетонитриле (АН) и нитрометане (НМ) – во многом определяются мерой доступности их донорно-акцепторных центров для взаимодействия с молекулами изотополога воды. Если ПК в этом смысле больше соответствует растворителям первой группы, то стерические несоответствия при взаимодействии АН и, особенно, НМ с молекулами H_2O или D_2O весьма заметно уменьшают вклад водородных связей в процессе образования «сольватоконплеса» воды. Процесс сольватации молекул H_2O или D_2O в растворителях третьей группы – N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметилацетамиде (ДМАА), гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), электронодонорная способность которых выше, чем у воды, – напротив, сопровождается образованием энергетически более стабильных гетерокомпонентных Н- или D-связей, по сравнению с существующими в «унарной» водной среде. Установлено, что D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ) в стандартной энтальпии сольватации воды достаточно корректно соотносятся с энергией водородной связи H_2O – апротонный диполярный растворитель. Указанные энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в целом коррелируют и с полусуммой донорных и акцепторных чисел (по Гутману) для сравниваемых апротонных диполярных сред. Показана возможность построения корректной зависимости ИЭ в энтальпии сольватации воды в амидах от параметра структурированности растворителя (по Отаки).



Введение

Известно, что уникальность жидкой воды как «чистого» (унарного) растворителя определяется способностью ее молекул образовывать трехмерную (3D) непрерывную или континуальную сетку водородных связей различной конфигурации. С точки зрения проявления особенностей пространственно-координированной структуры воды как в специфических (через образование Н-связей) межмолекулярных взаимодействиях, так и в гидрофобных эффектах, к настоящему моменту создана весьма внушительная база данных по свойствам разбавленных водных растворов органических неэлектролитов. Однако имеющиеся в литературе сведения об исследовании воды как растворенного вещества в органических средах (включая представляющие в настоящее время особый интерес ионные жидкости) различной природы пока крайне ограничены [1-35]. Вместе с тем, рассматривая неводный (органический) растворитель как одно из эффективных средств управления тонким химическим процессом, следует иметь в виду, что факт присутствия (а иногда и отсутствия) микропримесей воды в реакционной среде влечет за собой достаточно серьезные последствия, заканчивающиеся, в том числе, и заменой самого растворителя [7, 11]. Поскольку вода, растворенная в микроколичествах в среде органического растворителя, теряет свою характеристическую (ажурную) структуру и вместе с ней многие уникальные свойства, ее молекулы (димеры, кластеры) оказывают существенное возмущающее влияние на «сольватное окружение». Это приводит к возникновению качественно нового растворителя с иными, чем у безводного унарного компонента, физико-химическими и термодинамическими свойствами [4, 6-8, 11].

С другой стороны, структурное поведение воды в случае экстремально низкого содержания ее в органическом растворителе, где отсутствует характерная для водной среды трехмерная сетка водородных связей, остается пока малоизученным. Поэтому исследование состояния и сольватации молекул воды в жидких средах органического происхождения, а также характера их воздействия на структуру и термодинамические характеристики окружающего растворителя является важной задачей как физикохимии растворов, так и современных технологий, базирующихся на использовании неводных систем. К таковым следует отнести, прежде всего, технологические процессы тонкого органического синтеза и разделения/экстракции жидких систем, а также процессы, направленные на получение особо чистых соединений [4, 6, 8].

Известно, что «деполимеризация» воды напрямую связана с химической природой растворяющей (или сольватирующей) органической среды, то есть с ее молекулярной структурой и донорно-акцепторной способностью. С этой точки зрения значительный интерес представляют *апротонные диполярные* растворители, обозначаемые далее в формулах подстрочным индексом «1». Формально к данному классу растворителей относятся жидкости, у которых относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_1 и дипольный момент молекулы μ_1 составляют не менее 15 единиц и 2,5 Дебая (Д), или $\sim 8,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, соответственно [36-38]. Молекулы таких жидкофазных соединений не способны быть донорами водородных связей, поскольку имеющиеся в них связи С–Н недостаточно сильно поляризованы. Однако из-за наличия неподеленных электронных пар у атомов кислорода, азота, фосфора, серы и др. в молекулах такого рода, они могут



вступать в достаточно сильные специфические взаимодействия (через образование прочных Н-связей) с молекулами растворенной воды, которые обладают выраженной электроноакцепторной способностью [38-40]. Относящиеся к апротонным диполярным растворителям структурные и термодинамические свойства непосредственно связаны с их свойствами в предельно или высоко разбавленных относительно воды растворах [11]. Поскольку рассматриваемые органические среды используются в многочисленных процессах и экспериментальных устройствах, которые сопряжены с присутствием воды (часто в виде атмосферной влаги), наличие достоверных термодинамических и физико-химических данных для таких водосодержащих растворителей является абсолютно необходимым условием для успешной реализации поставленных практических и теоретических задач. При этом, как уже было подчеркнуто выше, интенсивность и направленность структурных изменений и межмолекулярных взаимодействий в каждой апротонной диполярной среде под влиянием микродобавок воды в значительной степени зависят от донорно-акцепторных свойств сольватного окружения.

Результаты проведенных в этой области физикохимии растворов исследований показывают, что, наряду с ИК-спектроскопическим анализом [4-6, 8-10, 17], данные о стандартных молярных термодинамических характеристиках растворения воды дают незаменимую информацию как о взаимодействиях растворенного водного компонента с растворителем, так и о структурных особенностях образующейся бинарной системы. Указанные характеристики, как известно, несут информацию только о структурно-усредненных или *надмолекулярных* свойствах жидкофазной системы [6, 7, 11]. Поэтому необходимые сведения о структурных и энергетических аспектах межмолекулярного «гетерокомпонентного» взаимодействия на микроуровне могут быть получены лишь косвенным путем с привлечением различного рода подходов и приближений [11, 15-18]. Однако целого ряда проблем удастся избежать при исследовании термодинамических свойств Н/Д-изотопных аналогов воды (H_2O и D_2O : далее в формулах - «2») в одном и том же апротонном диполярном органическом растворителе. Извлекаемые при этом D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ: δ) растворенного вещества, в силу своей квантовой природы происхождения [1, 41-44], дают порой незаменимую информацию о характере межмолекулярных специфических взаимодействий и структурных преобразований во вновь сформированном «сольватном комплексе» вода - органический растворитель.

Наиболее информативными в этом смысле оказались данные об ИЭ в объемных и энтальпийных характеристиках сольватации воды в рассматриваемых органических средах. Вместе с тем, если всестороннему обсуждению объемно-изотопных эффектов растворения и сольватации воды в апротонных диполярных растворителях отведено значительное место как в отдельных обзорах [11, 45], так и в периодических изданиях [12-15, 22, 24-28, 46-50], имеющиеся в литературе сведения о подобных энтальпийно-изотопных эффектах весьма разобщены и ранее не систематизировались. Вследствие этого некоторые вопросы, касающиеся термодинамического состояния растворенной воды, все еще остаются без ответа. Один из них, пожалуй, наиболее важный, связан с установлением особенностей взаимодействия молекул воды с сольватирующей средой в зависимости от структурной (электронной) конфигурации последней. Обобщая предыдущие



наши исследования и работы других авторов, в данном кратком обзоре мы постарались заполнить этот «пробел» на основе анализа данных по ИЭ в энтальпии сольватации воды и их взаимосвязи со свойствами обсуждаемого класса растворителей.

Сравнительная характеристика H/D-изотопологов воды и апротонных дипольных растворителей органической природы

Анализ структурно-энергетических преобразований, происходящих в жидкой среде апротонного дипольного органического растворителя под влиянием растворенных в нем молекул H_2O на D_2O , невозможен без привлечения данных о физико-химических свойствах компонентов образующегося *стандартного* бинарного раствора. Согласно рекомендациям ИЮПАК [51, 52], за стандартное состояние растворенного вещества (2) в растворе принято его состояние в гипотетически идеальном растворе единичной концентрации ($c_2^0 = 1$), в котором молекулы находятся в том же энергетическом состоянии, что и в бесконечно разбавленном по компоненту 2 растворе. Стандартным состоянием растворителя (1) в растворе является состояние чистого растворителя при давлении ~ 0.1 МПа и «текущей» температуре. Иначе говоря, 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 должны полностью отсутствовать зависящие от его концентрации 2-2-взаимодействия. Это допущение во многом облегчает интерпретацию термодинамических эффектов, индуцированных 1-2-взаимодействиями в водосодержащей органической среде [11, 16, 45].

Нельзя оставить без внимания и весьма важный вопрос о номенклатуре изотопных форм дейтерозамещенных соединений. Исходя из принятой ИЮПАК терминологии [53], изомерные соединения, имеющие одинаковое число изотопных атомов каждого вида в брутто-формуле молекулы, называются *изотопомерами*. К таковым, например, относятся метанола CH_3OD и CH_2DOH или CD_3OH и CHD_2OD . В свою очередь, молекулы, которые отличаются друг от друга только изотопным составом, принято называть *изотопологами*. К последним относятся и изотопологи воды – H_2O и D_2O , что дает нам основание использовать эти наименования в дальнейшем при обсуждении энтальпийных эффектов сольватации в апротонных дипольных органических средах с изотопно-различающимися формами растворенного водного компонента.

Поскольку в данном обзоре речь идет о термодинамических характеристиках H/D-изотопологов воды как растворенного вещества, нет необходимости фокусироваться на анализе структурных и иных различий сравниваемых водных сред. Информацию о свойствах молекул H_2O и D_2O можно найти, например, в работах [11, 42, 54]. Показано, что H/D-изотопологи воды состоят из склонных к sp^3 -гибридизации атомных орбиталей молекул с большими, но незначительно различающимися моментами диполя μ_2 (табл. 1). Одной из основных причин изменения μ_2 является квантовый эффект, который определяется разностью амплитуд ангармоничных нулевых колебаний молекул H_2O и D_2O . Последнее обстоятельство вызывает также изменение межъядерных расстояний в молекуле воды и, как следствие, ее ван-дер-ваальсового объема $v_{вдв,2}$. Так, замещение $O-H \rightarrow O-D$



индуцирует сокращение связи на $\sim 3\%$ [44], а величины $\nu_{\text{вдв},2}$ – на $0,07 \text{ нм}^3$ [11, 55]. В свою очередь, это приводит к изменению донорно-акцепторных свойств молекулы воды, то есть ее способности образовывать водородные связи с соседними молекулами. Согласно выводам [11, 56], следствием перераспределения электронной плотности в молекулярных квантовохимических комплексах воды при замещении H_2O на D_2O является усиление электроноакцепторной и ослабление электронодонорной способности (соответственно, значения AN_2 и DN_2 в таблице 1) у дейтерированного изотополога. Данный фактор, наряду со снижением частот либраций (крутильных колебаний) и валентно-деформационных колебаний внутримолекулярной связи О–Н при замещении протона дейтроном, предопределяет возрастание энергии диссоциации водородных связей в тяжелой воде [11, 41-43]. По результатам исследований [42, 57] ИЭ в энергии водородной связи вода – вода $\delta E_{\text{вс},2-2}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ составляет $-(1,2 \pm 0,2) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ на «фоне» хорошо скоррелированного значения энергии Н-связей в среде обычной (протонированной) воды: $E_{\text{вс},2-2} = -(15,5 \div 16,0) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [8, 11, 15, 58].



Рис. 1. Структурные формулы молекул апротонных диполярных растворителей

Обзор литературных источников по обсуждаемой проблеме выявил наличие сведений о стандартных энтальпийных характеристиках растворения H_2O и D_2O ($\Delta_p H_2^\circ$) в десяти апротонных диполярных растворителях органической природы (рис. 1): ацетоне (Ац) [59, 60]; ацетонитриле (АН) [46, 61]; *N,N*-диметилацетамиде (ДМАА) [62]; *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) [62]; диметилсульфоксиде (ДМСО) [62]; *para*-(1,4)-диоксане (ДО) [60,63]; гексаметилфосфотриамиде, или гексаметаполе (ГМФТА) [62, 64]; нитрометане (НМ) [61,64]; пропиленкарбонате (ПК) [61] и тетрагидрофуране (ТГФ) [60, 65].



При этом приведенные в указанных работах значения $\Delta_p H_2^\circ$ в большинстве своем относятся исключительно к $T = 298,15$ К как наиболее часто используемой («референсной») температуре в термодинамических исследованиях жидкофазных систем. Сравнительная характеристика перечисленных растворителей приведена в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства апротонных дипольных растворителей и H/D-изотопологов воды, обуславливающие их способность к межмолекулярному взаимодействию, при $T = 298,15$ К и $p = 0,1$ МПа

| Среда | DN | AN | S_p | ϵ | μ |
|------------------|-------|-------|-------|------------|-------|
| ТГФ | 20,0 | 8,0 | 7,16 | 7,58 | 1,75 |
| ДО | 14,8 | 10,8 | 10,0 | 2,21 | 0,45 |
| Ац | 17,0 | 12,5 | 5,48 | 20,6 | 2,69 |
| НМ | 2,7 | 20,5 | 24,0 | 38,0 | 3,56 |
| АН | 14,1 | 18,9 | 12,5 | 36,0 | 3,44 |
| ПК | 15,1 | 18,3 | 12,4 | 65,0 | 4,98 |
| ДМСО | 28,9 | 19,3 | 13,7 | 46,7 | 3,96 |
| ДМФА | 26,6 | 16,0 | 12,5 | 36,7 | 3,86 |
| ДМАА | 27,8 | 13,6 | 16,6 | 37,8 | 3,72 |
| ГМФТА | 38,8 | 10,6 | 0,39 | 29,6 | 5,54 |
| H ₂ O | 18,0 | 54,8 | 19,3 | 78,4 | 1,84 |
| D ₂ O | < (↑) | > (↑) | 20,7 | 78,2 | 1,86 |

По общепринятой классификации, базирующейся на теории кислот и оснований Льюиса и протолитической теории Брэнстеда-Лоури, органические растворители в таблице 1 условно делятся на три категории [36, 40]. Это: *апротонные протофобные* (Ац, АН, НМ и ПК), *апротонные протофильные* (ГМФТА, ДМАА, ДМФА и ДМСО) и *доноры электронов с низкой диэлектрической проницаемостью* (ДО и ТГФ). Следует отметить, что последние два растворителя по формально установленным условиям (см. выше) не следовало бы относить к классу апротонных дипольных жидкостей из-за слишком низких значений диэлектрической проницаемости среды (ϵ_1) и дипольного момента молекулы (μ_1). Однако, исходя из целей данного обзорного исследования, следует основываться на других, более информативных физико-химических свойствах, предопределяющих способность каждого из перечисленных в таблице 1 растворителей взаимодействовать с молекулами растворенного изотополога воды. Согласно выводам [36-40], среди полуэмпирических параметров, отражающих на молекулярном уровне баланс кислотно-основных свойств растворителя в химических процессах, основными являются электронные донорные и акцепторные числа. В таблице 1 они представлены значениями AN и DN по шкале Гутмана [38-40]. Согласно определению [39], AN – безразмерная величина, а значения DN , измеряемые в ккал·моль⁻¹, не принято выражать в системе единиц СИ, и, как правило, они постулируются быть условно безразмерными. Таковым является и безразмерный параметр *Отаки* [40, 66] (значения S_p , деленные на кДж·моль⁻¹, в табл. 1), который идентичен энергии межмолекулярного взаимодействия при гипотетически «трехмерном молекулярном упорядочивании» в жидкости: $S_p = \Delta_{исп}H - DA - VDW$, где $\Delta_{исп}H$ – энтальпия испарения жидкости, а DA и VDW – энергии донорно-акцепторного и других (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий соответственно. Величина DA



рассчитывается как $4,184 \cdot 10^{-2} \cdot f_{DA} \cdot DN \cdot AN$, где $f_{DA} = 1$ (для воды: $f_{DA} = 0,5$, для АН: $f_{DA} = 0,8$), а $VDW = 0,222V$ (где V – молярный объем растворителя). Напомним также, что значения μ в таблице 1 выражены в Дебаях ($1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$).

Анализ данных таблицы 1 с точки зрения вариации «параметров взаимодействия» растворителя позволяет выделить три общие группы апротонных диполярных сред, в которых наблюдаются характерные тенденции изменения DN_1 и AN_1 . В первой из них собраны Ац, ДО и ТГФ – умеренно электронодонорные растворители, значения AN_1 которых ниже, чем у изотопологов воды и других растворителей в таблице 1 (исключая ГМФТА). Вторую группу составляют АН, НМ и ПК, являющиеся преимущественно электроноакцепторными растворителями, тогда как ДМАА, ДМФА, ДМСО и ГМФТА образуют третью группу – преимущественно электронодонорных растворителей (их значения DN выше таковых у изотопологов воды и других жидкостей в таблице 1). Хотя такое разделение и является весьма условным, оно позволяет выявить некоторые закономерности в изменении как $\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta_p H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$, так и соответствующих ИЭ в зависимости от донорно-акцепторной природы сольватирующей среды.

Энтальпийные характеристики растворения и сольватации H_2O и D_2O

Как уже отмечалось выше, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -изотопное замещение, являющееся по своей сути квантовым эффектом, это – весьма «тонкий» инструмент для анализа изменений в структуре и межмолекулярных взаимодействиях, включая эффекты «Н-связывания», индуцированные присутствием растворенных молекул воды. Поэтому при замене H_2O на D_2O в органических средах представляется важным проводить калориметрические измерения [67] в одних и тех же условиях и с одним и тем же набором растворителей.

В таблице 2 скомпилированы имеющиеся в литературе данные по $\Delta_p H_2^\circ$ для H_2O и D_2O как растворенных веществ в апротонных диполярных растворителях. В основном приведенные стандартные молярные энтальпийные характеристики были определены путем усреднения результатов калориметрического измерения интегральных тепловых эффектов растворения изотопологов воды в исследуемых средах при $T = 298,15 \text{ К}$. Для сравнения в таблице 2 содержатся также отдельные литературные значения $\Delta_p H_2^\circ$ для обычной воды. Кроме того, выделенные курсивом данные по $\Delta_p H_2^\circ$ (см. табл. 2) были получены нами в результате экстраполяции (на бесконечное разведение) зависимостей приведенной молярной энтальпии смешения H^E/x_2 от молярно-долевого содержания изотополога воды x_2 в разбавленных относительно его растворах [46, 59, 65]. Поскольку статистическая выборка имеющихся экспериментальных данных по $H^E(x_2)$ была явно недостаточной для адекватного математического описания области составов смеси, богатой органическим растворителем ($x_2 < 0,05$ м.д.), достоверность полученных таким образом (т.е. через избыточные энтальпии) величин $\Delta_p H_2^\circ$ в целом оставляет желать лучшего (см. табл. 2). Для ряда систем, однако, весьма заметен разброс значений $\Delta_p H_2^\circ$, полученных и «прямым калориметрированием» эффектов растворения изотопологов воды. Прежде всего, это относится к обсуждаемым данным для водосодержащих сред ДО, НМ, ПК и ДМАА. Вместе с тем определяющим здесь является не сам факт различия



абсолютных значений $\Delta_p H_2^\circ$, а то, как при этом соотносятся соответствующие ИЭ: $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$.

Учитывая это, далее будут рассматриваться только результаты калориметрических измерений, полученные ранее сотрудниками ИХР РАН (Иваново), а именно, одним из авторов этого обзора совместно со *Смирновым* [60-62], а также данные *Батова* для систем {ДМАА + H₂O (D₂O)} и {НМРТ + H₂O (D₂O)} [64] (результаты, выделенные полужирным шрифтом в таблице 2). Причина такого выбора, как мы уже отмечали выше, заключается в «жестком» соблюдении одинаковых экспериментальных условий при проведении исследований и системного анализа в указанных работах.

Таблица 2. Стандартные молярные энтальпии растворения H₂O и D₂O, $\Delta_p H_2^\circ$ (кДж·моль⁻¹), в сравниваемых апротонных диполярных растворителях при $T = 298,15$ К и $p = 0,1$ МПа

| Среда | $\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ | $\Delta_p H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$ |
|-------|--|--|
| ТГФ | 4,28 ± 0,04 [60] | 4,84 ± 0,02 |
| | 4,59 ± 0,09 [65] | 5,03 ± 0,09 |
| | 4,36 ± 0,03 [68] | - |
| ДО | 6,09 ± 0,04 [60] | 6,47 ± 0,02 |
| | 6,29 ± 0,02 [63] | 6,62 ± 0,02 |
| | 6,08 ± 0,17 [68] | - |
| Ац | 4,33 ± 0,05 [60] | 4,76 ± 0,04 |
| | 3,68 ± 0,11 [59] | 3,91 ± 0,10 |
| | 4,39 ± 0,05 [69] | - |
| НМ | 12,82 ± 0,02 [61] | 13,85 ± 0,03 |
| | 12,63 ± 0,03 [64] | 13,47 ± 0,04 |
| АН | 7,92 ± 0,05 [61] | 8,63 ± 0,06 |
| | 7,80 ± 0,02 [46] | 8,58 ± 0,03 |
| | 7,91 ± 0,05 [69] | - |
| ПК | 8,25 ± 0,06 [61] | 8,60 ± 0,05 |
| | 8,19 ± 0,05 [69] | - |
| | 8,08 ± 0,08 [70] | - |
| ДМСО | -5,38 ± 0,05 [62] | -5,24 ± 0,04 |
| | -5,44 ± 0,05 [8] | - |
| | -5,40 ± 0,04 [70] | - |
| ДМФА | -3,55 ± 0,04 [62] | -3,47 ± 0,04 |
| | -3,60 ± 0,04 [69] | - |
| ДМАА | -5,61 ± 0,03 [62] | -5,45 ± 0,03 |
| | -5,92 ± 0,03 [64] | -5,75 ± 0,07 |
| | -5,65 ± 0,05 [69] | - |
| ГМФТА | -7,40 ± 0,05 [64] | -7,50 ± 0,02 |

Согласно данным таблицы 2, процесс растворения H₂O и D₂O в растворителях первой и второй из выделенных нами групп сопровождается поглощением тепла. Эндотермичность рассматриваемого эффекта становится в целом более выраженной при переходе от (ТГФ, Ац и ДО) к (АН, ПК и НМ). В третьей группе апротонных диполярных растворителей (см. табл. 2), напротив, изотопологи воды растворяются с экзотермическим эффектом, который становится все более заметным при переходе от ДМФА к ДМСО и ДМАА и далее к ГМФТА. Следует также отметить факт наличия



сопоставимости $\Delta_r H_2^\circ$ (в пределах экспериментальной погрешности) в тех случаях, когда рассматриваются по отдельности пары ТГФ и Ац или АН и ПК в качестве сольватирующих воду сред. То же самое касается и пары растворителей ДМСО/ДМАА, где различие в $\Delta_r H_2^\circ$ составляет лишь $0.2 \div 0.3$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 2). С другой стороны, эндотермичность процесса растворения изотополога воды возрастает почти вдвое при переходе от первой группы растворителей ко второй, а в пределах каждой из этих групп наблюдается увеличение $\Delta_r H_2^\circ$ (почти в полтора раза) в случае перехода к ДО или НМ (см. табл. 2). В третьей группе растворителей неординарным является факт различия эффектов растворения H_2O и D_2O в *N,N*-диметилзамещенными амидах, которое составляет ~ 2 кДж·моль⁻¹, несмотря на очевидное сходство приведенных в таблице 1 характеристик взаимодействия ДМФА и ДМАА. При этом экзотермичность процесса растворения изотополога воды в ГМФТА более чем вдвое выше, чем в ДМФА, и превышает соответствующий эффект для H_2O и D_2O в ДМСО или ДМАА на те же ~ 2 кДж·моль⁻¹ (по абсолютной величине).

Для того чтобы понять причины изменения $\Delta_r H_2^\circ$ при переходе от одной группы растворителей к другой (и внутри каждой группы) необходимо иметь в виду, что эта характеристика фактически отражает разницу в энергетике взаимодействия молекул H_2O или D_2O с сольватным окружением и с себе подобными, собственно, в водной среде (*in bulk*) [11, 16, 68]. Действительно, энтальпийный эффект растворения изотополога воды ($\Delta_r H_2^\circ$) может быть представлен в виде двух составляющих:

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_c H_2^\circ + \Delta_{\text{исп}} H_2^* = \Delta_c H_2^\circ - \Delta_{\text{конд}} H_2^*, \quad (1)$$

где $\Delta_c H_2^\circ$ – стандартная молярная энтальпия сольватации H_2O или D_2O , а $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ и $\Delta_{\text{конд}} H_2^*$ ($\equiv -\Delta_{\text{исп}} H_2^*$) – молярные энтальпийные характеристики процессов испарения и конденсации изотополога воды соответственно. То есть сольватацию воды можно отождествить с конденсацией одного моля ее газообразных молекул в бесконечно большом количестве апротонного диполярного растворителя. Отсюда положительный/отрицательный знак у величины $\Delta_r H_2^\circ$ предполагает, что 2-1-взаимодействие должно быть слабее/сильнее, чем взаимодействие между молекулами H_2O или D_2O в изотопно-различающихся водных средах. При этом основной вклад в $\Delta_r H_2^\circ$ вносят два эффекта, связанных с (i) затратами энергии на создание сольватной полости в растворителе (положительный вклад) и (ii) выделением тепла в процессе образования «сольватного комплекса», или молекулярной ассоциации обычной или тяжелой воды с окружающим растворителем за счет Н- или D-связей (отрицательный вклад) [60-62, 65]. Отсюда знак и численное значение $\Delta_r H_2^\circ$ в таблице 2 определяются тем, какой из этих двух энтальпийных эффектов является доминирующим.

Вместе с тем необходимо иметь в виду, что значения $\Delta_r H_2^\circ$ и соответствующие ИЭ, $\delta \Delta_r H_2^\circ (H_2O \rightarrow D_2O)$, не могут дать полной информации об энергетических изменениях в структуре растворителя, индуцированных процессом сольватации молекул воды, из-за существующей разницы в величине $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ для изотопологов воды в уравнении (1). Поскольку в случае замены H_2O на D_2O $\Delta_{\text{исп}} H_2^*$ возрастает с 44,00 до 45,39 кДж·моль⁻¹ при $T = 298,15$ К [11, 42], эта разница составляет почти 1,4 кДж·моль⁻¹(!). Иначе говоря, для сравнения эффектов сольватации H_2O на D_2O в одном и том же апротонном диполярном



растворителе следует учитывать величину энергии, затрачиваемой на разрушение структурной упаковки каждого из изотопологов воды:

$$\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}) = \delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}) - \delta\Delta_{\text{исп}} H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}). \quad (2)$$

Таблица 3. Стандартные молярные энтальпии сольватации H_2O и D_2O , $\Delta_c H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, в сравниваемых апротонных диполярных растворителях при $T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 0,1 \text{ МПа}$

| Среда | $-\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ | $-\Delta_c H_2^\circ(\text{D}_2\text{O})$ |
|-------|---|---|
| ТГФ | $39,72 \pm 0,04$ [60] | $40,55 \pm 0,02$ |
| ДО | $37,91 \pm 0,04$ [60] | $38,92 \pm 0,02$ |
| Ац | $39,67 \pm 0,05$ [60] | $40,63 \pm 0,04$ |
| НМ | $31,18 \pm 0,02$ [61] | $31,54 \pm 0,03$ |
| АН | $36,08 \pm 0,05$ [61] | $36,76 \pm 0,06$ |
| ПК | $35,75 \pm 0,06$ [61] | $36,79 \pm 0,05$ |
| ДМСО | $49,38 \pm 0,05$ [62] | $50,63 \pm 0,04$ |
| ДМФА | $47,55 \pm 0,04$ [62] | $48,86 \pm 0,04$ |
| ДМАА | $49,61 \pm 0,03$ [62] | $50,84 \pm 0,03$ |
| | $49,92 \pm 0,03$ [64] | $51,14 \pm 0,07$ |
| ГМФТА | $51,40 \pm 0,05$ [64] | $52,89 \pm 0,02$ |

В таблице 3 приведены рассчитанные по уравнению (1) значения стандартной молярной энтальпии сольватации изотопологов воды $\Delta_c H_2^\circ$ в апротонных диполярных растворителях, отнесенных к различным группам органических сред по характеру их взаимодействия с растворенными молекулами H_2O и D_2O . Анализ данных таблицы 3 позволяет сделать вывод, что во всех рассматриваемых нами системах в целом имеет место усиление сольватации воды в результате дейтерирования ее молекул (т.е. $\delta\Delta_c H_2^\circ < 0$). Для детализации тенденций изменения ИЭ в стандартных энтальпиях растворения и сольватации воды, $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ и $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$, необходимо провести сопоставление численных данных по этим термодинамическим характеристикам в корреляции их со свойствами как растворителя (см. табл. 1), так и раствора. Такие данные содержатся в таблице 4, наряду с имеющимися в литературе сведениями об энергии Н-связи вода - органический растворитель, $E_{\text{вс},2-1}$, отнесенной к молю водородных связей.

Таблица 4. D_2O - H_2O -изотопные эффекты в стандартных молярных энтальпиях растворения, $\delta\Delta_p H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, и сольватации, $\delta\Delta_c H_2^\circ/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, воды в сравниваемых апротонных диполярных растворителях, а также значения энергии Н-связи между компонентами раствора, $E_{\text{вс},2-1}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$, при $T = 298,15 \text{ К}$

| Среда | $\delta\Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ | $\delta\Delta_c H_2^\circ$ | $E_{\text{вс},2-1}$ |
|-------|---|----------------------------|---------------------|
| ТГФ | $0,56 \pm 0,04$ [60] | -0,83 | -13,0 |
| ДО | $0,38 \pm 0,05$ [60] | -1,01 | -13,8 |
| Ац | $0,43 \pm 0,06$ [60] | -0,96 | -13,5 |
| НМ | $1,03 \pm 0,04$ [61] | -0,36 | -8,8 |
| АН | $0,71 \pm 0,08$ [61] | -0,67 | -12,3 |
| ПК | $0,35 \pm 0,08$ [61] | -1,04 | -14,0 |
| ДМСО | $0,14 \pm 0,06$ [62] | -1,25 | -17,2 |
| ДМФА | $0,08 \pm 0,06$ [62] | -1,31 | -16,8 |
| ДМАА | $0,16 \pm 0,04$ [62] | -1,23 | -17,8 |
| | $0,17 \pm 0,08$ [64] | -1,22 | |
| ГМФТА | $-0,10 \pm 0,06$ [64] | -1,49 | -18,8 |



Заметим, что собранные в таблице 4 значения $E_{\text{вс},2-1}$ заимствованы из нескольких литературных источников, авторы которых, в свою очередь, использовали различные экспериментальные (термодинамические, спектроскопические и т.п.) подходы для определения рассматриваемой характеристики. Вследствие этого, для целого ряда из представленных в таблице 4 апротонных диполярных сред имеет место существенный разброс данных по $E_{\text{вс},2-1}$. Достаточно сказать, что оцененные в работах [4, 58] значения $E_{\text{вс},2-1}$ для системы (Ац + H₂O) демонстрируют почти двукратное различие, изменяясь от -11,3 до -20,2 кДж·моль⁻¹. Немного лучше ситуация и для растворов воды в ДО и АН: в первом случае рассматриваемый параметр «укладывается» в диапазоне (-10,5 ÷ -13,8) кДж·моль⁻¹ [1, 4, 8, 69, 70], а во втором - изменяется от -9.6 до -15.0 кДж·моль⁻¹ [1,4, 70]. Учитывая достаточно большую погрешность определения $E_{\text{вс},2-1}$ (1 ÷ 2 кДж·моль⁻¹), в качестве «реперных» были выбраны основанные на ЯМР- и ИК-спектроскопических измерениях [1, 4, 70] значения $E_{\text{вс},2-1}$ для Ац, ДО, НМ и ДМСО (см. табл. 4). Аналогичное значение для стандартного раствора воды в АН получено путем усреднения данных [1, 4, 15, 69]. Единичные сведения о значениях $E_{\text{вс},2-1}$ для систем (ТГФ + H₂O) и (ПК + H₂O) содержатся в работах [25, 65]. Что касается соответствующих данных для воды в амидах (ДМФА, ДМАА и ГМФТА), то таковые являются наиболее скоррелированными в имеющейся выборке литературных источников [8, 69-71].

В литературе практически отсутствуют данные по ИЭ в энергии водородных связей вода - апротонный диполярный растворитель ($\delta E_{\text{вс},2-1}$). Поэтому в качестве такой меры представляется логичным использовать далее значения $\delta \Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ (см. табл. 4).

D₂O–H₂O энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в апротонных диполярных растворителях органической природы

Как следует из данных таблицы 4, положительный энтальпийно-изотопный эффект процесса растворения воды (с учетом погрешности его определения) возрастает в последовательности: ДМФА ≤ ДМСО ≈ ДМАА < ПК ≈ ДО ≤ Ац < ТГФ < АН < НМ. Здесь обращают на себя внимание два момента. Во-первых, исходя из тенденций изменения $\Delta_p H_2^\circ$ в таблице 2, из рассматриваемого ряда «выпадают» два циклических эфира - ДО и ПК. Невысокие положительные значения ИЭ в $\Delta_p H_2^\circ$ в указанных растворителях, учитывая особенности их строения и свойства (см. рис. 1 и табл. 1), можно объяснить большей доступностью электронодонорных центров в молекулярном цикле для образования водородных связей с молекулами изотополога воды. Напротив, стерические эффекты способствуют ослаблению сольватации H₂O и, особенно, D₂O в преимущественно электроноакцепторном НМ по причине образующейся конформации с антипараллельным расположением схожих по геометрии связей Н–О–Н и О–N–О [5, 61]. В целом это предопределяет «чисто диполярный» характер взаимодействия между компонентами раствора. Во-вторых, весьма необычным в таблице 4 выглядит факт уменьшения экзотермичности растворения воды при дейтерировании ее молекул в средах ДМСО, ДМФА и ДМАА, что противоречит «классическим» представлениям о дифференцирующем влиянии Н/D-изотопного замещения на энтальпийные эффекты в растворах [46, 48, 56, 59-65]. В частности, если такое донорно-акцепторное соединение как вода растворяется с экзоэффектом, величина ИЭ $\delta \Delta_p H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ должна быть отрицательной, как в случае образования сольватоккомплекса воды в ГМФТА (см. табл. 4). Очевидно, что



наблюдаемая инверсия знака $\delta\Delta_p H_2^\circ$ в ряду апротонных протопфильных растворителей из третьей группы в таблице 4 тоже связана с различной способностью молекул H_2O и D_2O встраиваться в исходную структурную матрицу сольватирующей среды. Однако эти различия весьма незначительны, учитывая то, что рассматриваемый ИЭ либо в целом сопоставим с ошибкой его определения (в ДМФА), либо превышает последнюю по абсолютной величине лишь не более чем вдвое (в ДМСО и ГМФТА).

Тенденции изменения $\delta\Delta_p H_2^\circ$ в таблице 4 непосредственно связаны с характером эволюции энтальпийно-изотопных эффектов сольватации воды, которые, как уже было упомянуто выше, несут более полную информацию об энергетических изменениях в структуре апротонного диполярного растворителя под влиянием молекул H_2O и D_2O . Прежде всего, необходимо отметить, что абсолютные значения $\delta\Delta_c H_2^\circ(H_2O \rightarrow D_2O)$ возрастают в направлении, прямо противоположном вышеуказанному ряду ИЭ в $\Delta_p H_2^\circ$, с максимумом для системы (ГМФТА + вода). Попытки установления взаимосвязи $\delta\Delta_c H_2^\circ$ с донорными, акцепторными или другими свойствами растворителей всех трех рассматриваемых групп в целом (см. табл. 1) не принесли удовлетворительного результата. В то же время, анализируя данные таблицы 4, можно прийти к выводу о наличии функционального соответствия между ИЭ в $\Delta_c H_2^\circ$ и величиной $E_{вс,2-1}$, характеризующей прочность гетерокомпонентных водородных (Н- или D-) связей в сольватоконплексе воды. Возможность построения такой корреляции, несмотря на субъективность оценки некоторых значений $E_{вс,2-1}$ в таблице 4, иллюстрируется рис. 2.

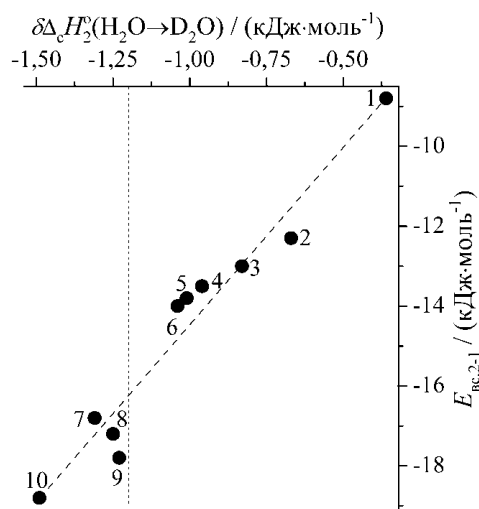


Рис. 2. Корреляционное соотношение между энергией водородной связи вода – апротонный диполярный растворитель и Н/Д-изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации водного компонента: 1 – НМ, 2 – АН, 3 – ТГФ, 4 – Ац, 5 – ДО, 6 – ПК, 7 – ДМФА, 8 – ДМСО, 9 – ДМАА, 10 – ГМФТА ($T = 298.15$ К)

В аналитической форме приведенную на рис. 2 корреляционную зависимость можно выразить в виде уравнения первого порядка (обозначено штриховой линией):

$$E_{вс,2-1}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -5,6 (\pm 0,8) + 8,9 (\pm 0,7) \cdot \delta\Delta_c H_2^\circ; \quad r^2 \approx 0,94. \quad (3)$$

Из соотношения (3) следует, что в апротонной диполярной растворяющей среде с нулевым энтальпийно-изотопным ($H_2O \rightarrow D_2O$)-эффектом сольватации воды значение $E_{вс,2-1}$ составило бы менее 6 кДж·моль⁻¹ в абсолютном выражении. В свою очередь, в случае



гипотетического состояния стандартного раствора воды без специфических взаимодействий, т.е., при $E_{\text{вс},2-1} = 0$ в уравнении (3), ИЭ в $\Delta_c H_2^\circ$ имел бы положительное значение ($\approx 0,6$ кДж·моль⁻¹). Другой важной особенностью изображенной на рис. 2 корреляции является наличие двух отчетливо выраженных областей, разделяющих исследуемые растворители по их способности взаимодействовать с молекулами воды {пунктирным линиям отвечают значения $E_{\text{вс},2-2}$ и $\delta E_{\text{вс},2-2}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ }. В том случае, когда $E_{\text{вс},2-1} > E_{\text{вс},2-2}$, значение $\delta \Delta_c H_2^\circ$ превышает по абсолютной величине ИЭ в энергии водородной связи вода – вода. Сюда относятся ДМСО, ДМФА, ДМАА и ГМФТА – преимущественно электронодонорные растворители, у которых $DN_1 \gg DN_2$ (см. табл. 1). И наоборот, «семейство» сольватирующих сред с $E_{\text{вс},2-1} < E_{\text{вс},2-2}$ и $|\delta E_{\text{вс},2-2}| > |\delta \Delta_c H_2^\circ|$ образуют растворители двух первых групп в таблицах 1-4 (см. рис. 2). Иначе говоря, обнаруженные нами общие закономерности в изменении энергетических характеристик взаимодействия молекул изотопологов воды с сольватным окружением подтверждают имеющиеся в литературе предположения о том, что НМ, АН, ТГФ, Ац, ДО и ПК образуют с H_2O и D_2O связи менее прочные, чем существующие в водной среде.

Как уже отмечалось выше, нам не удалось установить корреляционной (физически обоснованной) взаимосвязи между энтальпийно-изотопными эффектами сольватации воды и отдельно взятыми донорными (DN_1) и акцепторными (AN_1) характеристиками апротонных диполярных растворителей из выборки, представленной в таблицах 1 и 4. Вместе с тем известно, что изменение многих свойств растворов неэлектролитов (и ионных соединений) при варьировании структурной природы растворителя хорошо коррелирует с полусуммой донорного и акцепторного чисел сольватирующей среды: $0,5(DN_1 + AN_1)$ [72, 73]. Учитывая факт изменения донорных и акцепторных свойств воды как растворенного вещества при дейтерозамещении в ее молекулах [11, 56], нами была построена корреляционная зависимость $\delta \Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ от $0,5(DN_1 + AN_1)$ (см. табл. 1 и 4), которая отображена на рис. 3.

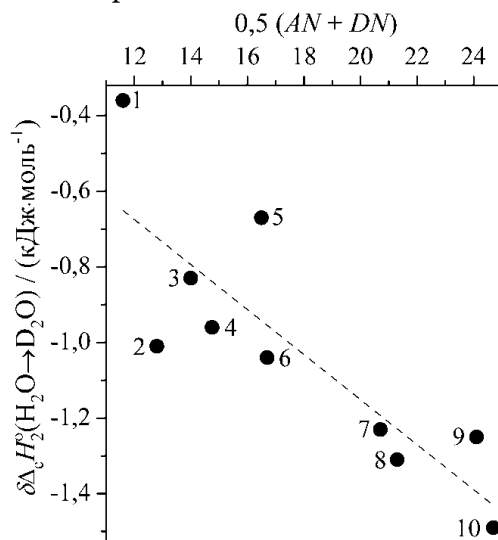


Рис. 3. Корреляционное соотношение между Н/Д-изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации воды и полусуммой донорных и акцепторных чисел апротонного диполярного растворителя: 1 – НМ, 2 – ДО, 3 – ТГФ, 4 – Ац, 5 – АН, 6 – ПК, 7 – ДМАА, 8 – ДМФА, 9 – ДМСО, 10 – ГМФТА ($T = 298,15$ К)



Как можно наблюдать на рис. 3, поведение большинства из обсуждаемых здесь неэлектролитных систем вполне корректно отвечает предсказанной взаимосвязи между величинами $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ от $0,5(DN_1 + AN_1)$. Исключение составляют, пожалуй, лишь эффекты взаимодействия изотопологов воды с сольватным окружением в НМ, АН, ДО и ДМСО. Однако, на наш взгляд, указанные отклонения от рассматриваемой корреляции (см. рис. 3) имеют свою структурно-обоснованную интерпретацию.

Так, введение второго атома кислорода в пятичленный цикл молекулы *моноэфира* (ТГФ) с образованием симметричной молекулы шестичленного циклического *диэфира* (1,4-ДО) обуславливает заметное снижение эндотермичности процесса растворения воды при дейтерировании ее молекул (см. табл. 2 и 4). Возникшая ситуация связана с взаимодействием двух *пара*-координированных атомов кислорода, которое вызывает ослабление конфигурационных эффектов при переходе к стандартному раствору D_2O в ДО [5]. Это крайне важно для умеренно донорных растворителей первой группы (ТГФ, ДО, Ац) в случае их взаимодействия с более электроноакцепторным D-изотопологом воды [1, 11, 14, 15, 22, 28, 60]. Стоит также обратить внимание на достаточно большие значения $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$, близкие в целом к ИЭ в $E_{\text{вс},2-2}$ (см. табл. 4), в апротонных диполярных средах данной группы, что указывает на их способность образовывать весьма прочные водородные связи с растворенными молекулами H_2O и D_2O .

То же самое можно сказать и о стандартных растворах H/D-изотопологов воды в преимущественно электроноакцепторном ПК (см. табл. 1 и 4). В этом случае величина $\delta\Delta_c H_2^\circ = -1.04$ кДж·моль⁻¹ находится в хорошем согласии с выводами из ЯМР- и ИК-спектроскопических измерений [74] о том, что молярная энтальпия димеризации воды только на ~15% превышает молярную энтальпию ассоциации молекул воды и ПК. В свою очередь, два других растворителя из второй группы (НМ и АН в табл. 4), которые «выпали» из представленной на рис. 3 корреляции, *изодиэлектричны* по строению (в силу идентичности их значений μ_1 и ϵ_1 в табл. 1). Однако, в отличие от данных по $\Delta_{\text{p(c)}}H_2^\circ$ в НМ, энтальпийные эффекты растворения и сольватации H_2O и D_2O в АН даже сопоставимы с таковыми в ПК (см. табл. 2 и 3), поскольку значения DN_1 и AN_1 указанных растворителей различаются незначительно (см. табл. 1). Как упоминалось нами выше, основной причиной столь значительных расхождений в $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ здесь также является конфигурационный фактор, обуславливающий меру доступности донорно-акцепторных центров молекул НМ, АН и ПК для их взаимодействия с молекулами H_2O или D_2O . В наиболее выраженной форме стерические эффекты должны проявляться при растворении H/D-изотопологов воды в НМ [75]. По мнению *Боннера и Чоя* [5], вследствие подобия геометрии связей Н-О-Н и О-Н-О, молекула воды занимает такое положение, при котором три противоположно заряженных атома каждой из молекул H_2O и CH_3NO_2 смыкают друг к другу в виде двух наложенных друг на друга «V». Отсюда образование гетерокомпонентной Н- или D-связи является проблематичным и взаимодействие между НМ и изотопологом воды носит почти диполярный характер.

Несколько иная ситуация наблюдается при сравнении значений $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ в ДМСО и N,N-диметилзамещенных амидах (третья группа растворителей в табл. 1). С одной стороны, неожиданно большая разница в $\Delta_c H_2^\circ$ для ДМФА и ДМАА (см. табл. 3) может быть обусловлена тем, что присоединенная к $>\text{C}=\text{O}$ метильная группа более



поляризована и стабилизирует резонансную форму $^-\text{O}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{N}^+$ в большей степени, чем формильный атом водорода в молекуле ДМФА [27, 62, 76]. Вместе с тем, будучи более сильным донором протонов (см. табл. 1), среда ДМФА способствует образованию с Н/Д-изотопологами воды в том числе и С–Н...О-связей (через метиновую группу), давая тем самым дополнительный отрицательный вклад в $\delta\Delta_c H_2^\circ$, по сравнению с таковым для случая сольватации H_2O или D_2O в ДМАА (см. табл. 4). Поскольку донорно-акцепторные числа апротонного диполярного растворителя являются основными составляющими параметра его структурированности S_p (см. табл. 1), вряд ли можно считать неожиданным то, что этот параметр, подобно величине $0,5(DN_1 + AN_1)$ на рис. 3, находится в хорошей корреляции с $\delta\Delta_c H_2^\circ(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ в амидах рассматриваемого ряда (рис. 4). Заметим, что подобного соотношения не обнаруживается, если анализировать значения $\delta\Delta_c H_2^\circ$ и S_p для растворителей из других групп, где $DN_1 < DN_2$ (за исключением ТГФ).

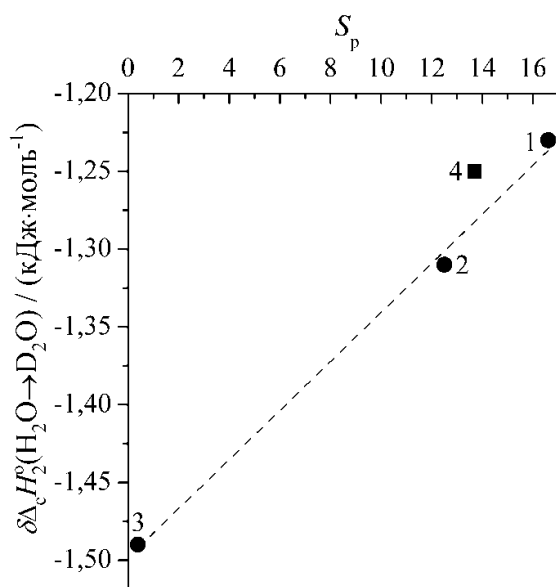


Рис. 4. Корреляционное соотношение между изотопным эффектом в стандартной молярной энтальпии сольватации воды и «параметром структурированности» [40, 66] апротонного диполярного растворителя: 1 – ДМАА, 2 – ДМФА, 3 – ГМФТА, 4 – ДМСО

Наблюдаемые на рис. 3 и 4 отклонения данных для ДМСО от «линии амидов» обусловлены, прежде всего, наличием у молекул этого растворителя сульфоксидной группы ($>\text{S}=\text{O}$). Влияние последней на электронную конфигурацию молекулы ДМСО обуславливает возрастание как основности, так и кислотности сольватирующей среды, по сравнению с величинами (DN_1) и (AN_1) для ДМАА и ДМФА (см. табл. 1). Более того, ДМСО и ГМФТА имеют по-существу сопоставимые значения $0,5(DN_1 + AN_1)$ (см. рис. 3), что указывает на высокую вариабельность $>\text{S}=\text{O}$ -группы в специфических контактах с молекулами растворенного изотополога воды [77]. При этом, согласно [26], структура сольватоккомплекса H_2O или D_2O в ДМСО более плотно упакована, чем в растворах сравниваемых амидов. Отсюда можно предположить, что обсуждаемая неординарность поведения Н/Д-изотопологов воды в среде ДМСО во многом связана с относительным уменьшением затрат энергии на создание сольватной полости в этом растворителе.



Выводы

Резюмируя изложенные выше соображения, следует отметить, что систематическое исследование энтальпийных характеристик растворов воды в апротонных диполярных или других протоноакцепторных средах является необходимым шагом в понимании не только структурно-энергетических эффектов в растворителе, но и термодинамического состояния растворенного компонента, лишенного уникальной трехмерной сетки Н-связей, присутствующей в жидкой воде. Результаты обсуждения затронутой в обзоре проблемы привели нас к выводу о том, что комбинированное использование методов (микро)калориметрии растворения и $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -изотопного замещения в молекулах воды представляется одним из наиболее информативных термодинамических подходов, основанных на минимальном «возмущении» структуры растворителя (раствора).

Пожалуй, наиболее важным итогом нашего исследования является заключение об определяющей роли донорно-акцепторных взаимодействий, в том числе эффектов образования гетерокомпонентных водородных связей, в процессе сольватации воды в сравниваемых апротонных диполярных средах. Исходя из этого, выявлены три группы растворителей, различающиеся по характеру специфического взаимодействия с Н/Д-изотопологами воды. Первую группу составляют умеренно электронодонорные пара-диоксан, тетрагидрофуран и ацетон, образующие с растворенной водой водородные связи, которые по энергетике незначительно (на $2 \div 3$ кДж·моль⁻¹) уступают таковой между молекулами H_2O или D_2O . Эффекты образования гетерокомпонентных Н(Д)-связей в преимущественно электроноакцепторных растворителях второй группы – нитрометане (НМ), ацетонитриле (АН) и пропиленкарбонате (ПК) – во многом определяются мерой доступности их донорно-акцепторных центров для взаимодействия с молекулами Н- или Д-изотополога воды. Если ПК в этом смысле больше соответствует растворителям первой группы, то стерические несоответствия при взаимодействии АН и, особенно, НМ с молекулами H_2O или D_2O заметно уменьшают долю водородных связей в общем энтальпийном эффекте образования сольватоконплекса воды. Процесс сольватации молекул H_2O или D_2O в растворителях третьей группы – *N,N*-диметилформамиде, *N,N*-диметилацетамиде, гексаметилфосфотриамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО), с более высокой электронодонорной способностью, чем у изотополога воды, – сопровождается образованием энергетически более стабильных гетерокомпонентных Н- или Д-связей, по сравнению с существующими в «унарной» водной среде. Наличие сульфоксидной группы в молекуле ДМСО обуславливает неординарность поведения Н/Д-изотопологов воды в среде ДМСО, по сравнению со стандартными растворами их в амидах.

Установлено, что D_2O - H_2O -изотопные эффекты (ИЭ) в стандартной молярной энтальпии сольватации воды достаточно корректно соотносятся с энергией водородной связи H_2O – апротонный диполярный растворитель. Указанные энтальпийно-изотопные эффекты сольватации в целом коррелируют и с полусуммой донорных и акцепторных чисел (по Гутману [39]) для сравниваемых апротонных диполярных сред. Кроме того, имеет место функциональная взаимосвязь между ИЭ в энтальпии сольватации воды в амидах и предложенным Отаки [66] параметром «структурированности растворителя».



Литература

1. **Holmes J.R., Kivelson D., Drinkard W.C.** Proton exchange rates and hydrogen-bonding for water in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 24. P. 4677-4686. DOI: 10.1021/ja00883a013.
2. **Masterton W.L., Gendrano M.C.** Henry's law studies of solutions of water in organic solvents. *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. N 9. P. 2895-2898. DOI: 10.1021/j100881a029.
3. **Christian S.D., Taha A.A., Gash B.W.** Molecular complexes of water in organic solvents and in the vapour phase. *Quart. Rev., Chem. Soc.* 1970. V. 24. N 1. P. 20-36. DOI: 10.1039/QR9702400020.
4. **Карякин А.В., Кривенцова Г.А.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
5. **Bonner O.D., Choi Y.S.** Hydrogen-bonding of water in organic solvents. I. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. N 17. P. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
6. **Luck W.A.P.** Water in nonaqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. N 9. P. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
7. **Абросимов В.К.** Сольватация и состояние воды в неводных растворителях. *Термодинамика растворов неэлектролитов*: сб. науч. тр. Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. С. 66-69.
8. **Белоусов В.П., Панов М.Ю.** Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
9. **Dickens B., Dickens S.H.** Estimation of concentration and bonding environment of water dissolved in common solvents using near infrared absorptivity. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 1999. V. 104. N 2. P. 173-183. DOI: 10.6028/jres.104.012.
10. **Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.** ИК-спектроскопическое изучение состояния воды в диоксане и ацетонитриле: связь с термодинамической активностью воды при 278–318 К. *Журн. структ. химии.* 2000. Т. 41. № 6. С. 1205-1212.
11. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация. *Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет* (серия «Проблемы химии растворов»); под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 277-346 (404 с.).
12. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Объемные свойства растворов H₂O и D₂O в гексаметильтриамиде фосфорной кислоты при различных температурах. *Журн. неорг. химии.* 2003. Т. 48. № 6. С. 1038-1043.
13. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Объемные свойства H₂O, D₂O и метанола в ацетонитриле при 278,15–318,15 К. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 6. С. 1254-1260.
14. **Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Абросимов В.К.** Проявление структурных особенностей диоксановой среды в H/D-изотопных эффектах сольватации воды при 288,15–318,15 К. *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45. № 5. С. 852-861.
15. **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.
16. **Иванов Е.В.** Взаимосвязь между энтальпийными и объемными эффектами растворения жидких неэлектролитов. *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 8. С. 1400-1405.
17. **Dei L., Grassi S.** Peculiar properties of water as solute. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 24. P. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.
18. **Kushare S.K., Kolhapurkar R.R., Dagade D.H., Patil K.J.** Compressibility studies of binary solutions involving water as a solute in nonaqueous solvents at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 5. P. 1617-1623. DOI: 10.1021/je0601098.
19. **Kolhapurkar R., Dagade D., Patil K., Kaulgud M.** Studies of electrical moment and thermodynamic properties of water in organic solvents at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2007. V. 136. N 1-2. P. 169-176. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.014.
20. **Kushare S.K., Dagade D.H., Patil K.J.** Volumetric and compressibility properties of liquid water as a solute in glycolic, propylene carbonate, and tetramethylurea solutions at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. N 1. P. 78-83. DOI: 10.1016/j.jct.2007.05.010.



21. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Volumetric properties of dilute solutions of water in acetone between 288.15 and 318.15 K. *J. Solut. Chem.* 2008. V. 37. N 9. P. 1261-1270. DOI: 10.1007/s10953-008-9301-3.
22. **Абросимов В.К., Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю.** Особенности влияния микропримесей воды на структуру ацетона. Объемные эффекты сольватации H₂O и D₂O. *Докл. акад. наук.* 2008. Т. 421. № 4. С. 490-493.
23. **Ivanov E.V., Kustov A.V.** Volumetric properties of (water + hexamethylphosphoric triamide) from (288.15 to 308.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 9. P. 1087-1093. DOI: 10.1016/j.jct.2010.04.003.
24. **Ivanov E.V.** Water as a solute in nitromethane: Effect of H₂O-D₂O isotope substitution on the solution volumetric properties between 278.15 K and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. N 12. P. 1458-1464. DOI: 10.1016/j.jct.2010.07.002.
25. **Ivanov E.V.** Volumetric properties of H₂O and D₂O solutions in propylene carbonate at T = (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K under atmospheric pressure. *J. Mol. Liq.* 2011. V. 159. N 2. P. 124-131. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.12.009.
26. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K., Ivanova N.G.** Densimetric studies of binary solutions involving H₂O or D₂O as a solute in dimethylsulfoxide at temperatures from (293.15 to 328.15) K and atmospheric pressure. *J. Solut. Chem.* 2012. V. 4. N 8. P. 1311-1333. DOI: 10.1007/s10953-012-9877-5.
27. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** Apparent molar volumes and expansibilities of H₂O and D₂O in N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide in the range of T = (278.15 to 318.15) K at p = 0.1 MPa: A comparative analysis. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 53. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
28. **Ivanov E.V.** To the issue of temperature-dependent behavior of standard molar volumes of components in the binary system (water + tetrahydrofuran) at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 72. P. 37-43. DOI: 10.1016/j.jct.2013.12.028.
29. **Martins M.A.R., Coutinho J.A.P., Pinho S.P., Domańska U., Lukoshko E.V.** Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes and water on polar imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 91. P. 194-203. DOI: 10.1016/j.jct.2015.07.042.
30. **Marciniak A., Wlazło M.** Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium tricyanomethanide. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 120. P. 72-78. DOI: 10.1016/j.jct.2018.01.003 (и ссылки в этой статье).
31. **Dahi A., Fatyeyeva K., Chappey C., Langevin D., Marais S.** Water molecular state in 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate: Water mean cluster size as a function of water concentration. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. N 111109. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111109.
32. **Nkosi N., Tumba K., Ngema P., Ramsuroop S.** Infinite dilution activity coefficients and thermodynamic properties of selected organic solutes and water dissolved in 1,6-hexanediol. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 151. N 106163. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106163.
33. **Haidl J., Dohnal V.** Activity coefficients of water at infinite dilution in common oxygenated solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. N 5. P. 2790-2797. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00108.
34. **Królikowski M., Królikowska M., Więckowski M., Piłowski A.** The influence of the ionic liquids functionalization on interaction in binary systems with organic solutes and water – Thermodynamic data of activity coefficients at infinite dilution. *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 147. N 106117. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106117 (и ссылки в этой статье).
35. **Ivanov E.V., Kolker A.M.** Thermodynamics of (water + hexamethylphosphoramide) mixtures: Heat capacity properties in the temperature range between 283.15 K and 298.15 K at ambient pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2021. V. 154. N 106342. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106342.
36. **Бургер К.** Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 256 с.
37. **Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.** *Organic solvents: Physical properties and methods of purification.* V. 2. ("Techniques of chemistry" series). New York: Wiley-Interscience, 1986. 1344 p.
38. **Marcus Y.** *The Properties of Solvents.* London: John Wiley & Sons, 1998. 254 p.
39. **Gutmann V.** *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions.* New York: Plenum Press, 1978. 279 p.
40. **Mamantov G., Popov A.I.** (Eds.). *Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress.* New York: VCH Publishers, Inc, 1994. 377 p.



41. **Swain C.G., Bader R.F.W.** The nature of the structure difference between light and heavy water and the origin of the solvent isotope effect—I. *Tetrahedron*. 1960. V. 10. N 3-4. P. 182-199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
42. **Рабинович И.Б.** Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
43. **Engdahl A., Nelander B.** On the relative stabilities of H- and D-bonded water dimmers. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 4. P. 1819-1823. DOI: 10.1063/1.452182.
44. **Soper A.K., Benmore C.J.** Quantum differences between heavy and light water. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. N 6-8. N. 065502. P. 1-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
45. **Грасин В.И.** Изотопные эффекты сольватации и состояние воды в различных растворителях при 278–318 К: дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002. 175 с.
46. **Nakamura M., Tamura K., Murakami S.** Isotope effects on thermodynamic properties: mixtures of $x(\text{D}_2\text{O}$ or $\text{H}_2\text{O}) + (1-x)\text{CH}_3\text{CN}$ at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 1995. V. 253. P. 127-136. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02086-4.
47. **Sacco A., Matteoli E.** Isotopic substitution effects on the volumetric and viscosimetric properties of water - dimethylsulfoxide mixtures at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 5. P. 527-535. DOI: 10.1007/BF02767604.
48. **Miyai K., Nakamura M., Tamura K., S. Murakami.** Isotope effects on thermodynamic properties in four binary systems: Water (or heavy water) + dimethylsulfoxide (or *N,N*-dimethylformamide) at 25 °C. *J. Solut. Chem.* 1997. V. 26. N 10. P. 973-988. DOI: 10.1007/BF02768054K.
49. **Scharlin P., Steinby K., Domańska U.** Volumetric properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N. 6. P. 927-957. DOI: 10.1006/jcht.2002.0946.
50. **Scharlin P., Steinby K.** Excess thermodynamic properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylacetamide with water or water- d_2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2003. V. 35. N 2. P. 279-300. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00359-2.
51. **Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Ratzsch M.T., Somsen G.** Standard quantities in chemical thermodynamics. Fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 3. P. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
52. **Wilhelm E.** Chemical thermodynamics: a journey of many vistas. *J. Solut. Chem.* 2014. V. 43. N 3. P. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
53. **Muller P.** Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. N 5. P. 1077-1184. DOI: 10.1351/pac199466051077.
54. **Зацепина Г.Н.** Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
55. **Королев В.П., Крестов Г.А.** Влияние изотопии на межмолекулярные взаимодействия в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1987. Т. 30. № 4. С. 124-126.
56. **Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В.** Дифференцирующее замещение протия дейтерием на свойства растворителей. *Докл. акад. наук СССР.* 1987. Т. 293, № 4. С. 882-884.
57. **Ben-Naim A.** *Solvation Thermodynamics*. New York: Springer. 1987. 246 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-6550-2.
58. **Wormald C.J.** Water - acetone association. Second virial cross coefficients for water - acetone derived from gas phase excess enthalpy measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. N 10. P. 1639-1646. DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00225-2.
59. **Khurma J.R., Fenby D.V.** Calorimetric study of deuterium isotope effects in water - acetone systems, *Austr. J. Chem.* 1981. V. 34. N 3. P. 635-639. DOI: 10.1071/CH9810635.
60. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 1. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in acetone, tetrahydrofuran and 1,4-dioxane at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 194-197. DOI: 10.1016/j.tca.2010.07.017.
61. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 2. D_2O - H_2O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in nitromethane, acetonitrile and propylene carbonate at 298.15 K. *Thermochim. Acta*. 2010. V. 511. N 1-2. P. 198-201. DOI: 10.1016/j.tca.2010.09.013.



62. **Ivanov E.V., Smirnov V.I.** Water as a solute in aprotic dipolar solvents: 3. D₂O-H₂O solute isotope effects on the enthalpy of water dissolution in dimethylsulphoxide, *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 2011. V. 526. N 1-2. P. 257-261. DOI: 10.1016/j.tca.2011.09.009.
63. **Duer W.C., Bertrand G.L.** Thermochemical isotope effects. II. Methanol - methanol-*d*, ethanol - ethanol-*d*, and water - water-*d*₂ in selected solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 14. P. 3894-3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
64. **Батов Д.В.** Энтальпия сольватации в неструктурированных растворителях: определение структурного вклада и исследование влияния природы растворителя, температуры и изотопного состава на энтальпии сольватации. *Журн. общей химии.* 1998. Т. 68. № 2. С. 210-219.
65. **Glew D.N., Watts H.** Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XII. Enthalpies of mixing of water and deuterium oxide with tetrahydrofuran. *Can. J. Chem.* 1973. V. 51. N 12. P. 1933-1940. DOI: 10.1139/v73-289.
66. **Ohtaki H.** An attempt to parameterize the structuredness of solvents. *J. Solut. Chem.* 1992. V. 21. N 1. P. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
67. **Кустов А.В., Батов Д.В., Усачева Т.Р.** Калориметрия растворов неэлектролитов: теоретические основы, эксперимент, анализ данных / под ред. В.А. Шарнина. М.: Красанд, 2016. 288 с.
68. **Виноградова О.О., Абросимов В.К.** Термохимия бесконечно разбавленных растворов воды в органических растворителях. *Сб. тез. докл. 13-й всесоюз. конф. по хим. термодинамике и калориметрии. 24-26 сентября 1991 г.* Красноярск: КГУ, 1991. С. 92.
69. **Королев В.П., Батов Д.В., Крестов Г.А.** Энтальпийные характеристики воды, метанола и этанола в растворах. *Журн. общей химии.* 1991. Т. 61. № 9. С. 1921-1927.
70. **McTigue P., Renowden P.V.** Thermodynamic properties of 1:1 adducts between water and various bases in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1975. V. 71. P. 1784-1789. DOI: 10.1039/F19757101784.
71. **Zaichikov A.M., Bushuev Yu.G., Krestov G.A.** Determination of the intermolecular interaction parameters in the water - amide systems based on the data of the excess thermodynamic functions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1995. V. 45. N 4. P. 687-693. DOI: 10.1007/BF02548883.
72. **Абакшин В.А., Крестов Г.А.** Влияние природы растворителя на растворимость малорастворимых электролитов в протонных и апротонных диполярных растворителях. *Докл. акад. наук СССР.* 1986. Т. 291. № 5. С. 1135-1137.
73. **Никофоров М.Ю., Альпер А.Г., Дуров В.А., Королев В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Крестов А.Г.** Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с. (серия «Проблемы химии растворов»).
74. **Cogley D.R., Falk M., Butler J.N., Grunwald E.** Solvation and self-association of water in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. N 6. P. 855-864. DOI: 10.1021/j100650a011.
75. **Hayaki S., Sato H., Sakaki S.** A theoretical study of the liquid structure of nitromethane with RISM method. *J. Mol. Liq.* 2009. V. 147. N 1-2. P. 9-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2008.07.017.
76. **Spencer J.N., Berger S.K., Powell C.R., Henning B.D., Furman G.S., Loffredo W.M., Rydberg E.M., Neuberger R.A., Shoop C.E., Blaich D.N.** Amide interactions in aqueous and organic medium. *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. N 9. P. 1236-1241. DOI: 10.1021/j150609a028.
77. **Borin I.A., Skaf M.S.** Molecular association between water and dimethylsulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 13. P. 6412-6420. DOI: 10.1063/1.47854.

Поступила в редакцию 5 февраля 2021 г.

Принята к опубликованию 10 марта 2021 г.