

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

Н.И. Железняк

Николай Иванович Железняк

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: yuriyb2005@gmail.com

Волюмо-манометрическим методом измерены растворимости благородных газов гелия, аргона и криптона в смесях воды с ГМФТА в области малых добавок органического компонента при температурах: 283,15; 298,15 и 313,15 К. Наличие максимума на кривых растворимости объяснено конкурирующим влиянием гидрофобной и гидрофильной гидратации соответствующих фрагментов молекул ГМФТА. В работе использована модель воды, в рамках которой пренебрегается возможными деформациями водородных связей, "bond-breaking" модель. Она позволяет рассчитать доли молекул воды, участвующих в различном числе водородных связей при различных температурах. Представлена феноменологическая модель строения водных растворов ГМФТА, которая на основании данных о растворимости газов и диэлектрической проницаемости растворов позволяет рассчитать структурные характеристики растворов в области малых добавок органического компонента. Модель позволяет определить вклад эффектов гидрофобной гидратации в общую энергетику взаимодействий в системе вода - неэлектролит и описать структурные изменения, происходящие с водой в растворах. Установлено, что при $x = 0,0035$ м.д. наблюдается увеличение числа молекул воды, участвующих в четырех водородных связях без изменения среднего числа водородных связей на одну молекулу воды; при $x = 0,005$ м.д. свойства системы уже в значительной степени определяются влиянием полярной группы $P=O$ молекулы ГМФТА; при $x = 0,0101$ м.д. добавки органического компонента к воде приводят к перераспределению H -связей и к таким же последствиям, что и повышение температуры с 298,15 до 313,15 К.

Ключевые слова: водные растворы, структура растворов, растворимость благородных газов

INFLUENCE OF HEXAMETHYLPHOSPHOTRIAMIDE MOLECULES ON WATER STRUCTURE

N.I. Zheleznyak

Nikolay I. Zheleznyak

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: yuriyb2005@gmail.com

The volume-manometric method was used to measure the solubility of noble gases: helium, argon, and krypton in mixtures of water with HMPA in the region of small additions of the organic component at temperatures of 283.15; 298.15 and 313.15 K. The maximum on the solubility curves is explained by the competing effect of the hydrophobic and hydrophilic hydration of the corresponding fragments of HMPA molecules. The "bond-breaking" model of water was used in the present work. According to this model the possible deformations of the hydrogen bonds are neglected. It makes possible to calculate the fractions of water molecules participating

in any number of hydrogen bonds at the specified temperature. The phenomenological model of the structure of HMPA aqueous solutions is presented. On the base of experimental solubility of gases and the permittivity of solutions, it is possible to calculate the structural characteristics of diluted aqueous solutions. In the frame of the model one can determine the contribution of the effects of hydrophobic hydration to the total energy of interactions in the water-non-electrolyte system and describe the changes in water structure in aqueous solutions. It was found that at $x = 0.0035$ mole fraction of HMPA, there is an increase in the number of water molecules participating in four hydrogen bonds without changing the average number of hydrogen bonds per water molecule. At $x = 0.005$ the properties of the system are already largely determined by the influence of the polar group ($P = O$) of the HMPA molecule. At $x = 0.0101$ additions of the organic component to water lead to the redistribution of H-bonds and have to the same consequences as the increase in temperature from 298.15 to 313.15 K.

Key words: aqueous solutions, solutions structure, noble gases solubility

Для цитирования:

Железняк Н.И. Влияние молекул гексаметилфосфортриамида на структуру воды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 36–41

For citation:

Zheleznyak N.I. Influence of hexamethylphosphotriamide molecules on water structure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 36–41

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно расширяющееся использование в исследовательской и технологической практике смешанных бинарных и многокомпонентных растворителей выдвинуло на передний план проблему установления взаимосвязи химической природы компонентов смесей с их структурой и физико-химическими свойствами. Использование этих систем в химии и химической технологии представляет принципиальный интерес, так как позволяет целенаправленно влиять на протекание процессов в растворах путем подбора среды с заранее заданными свойствами.

В водных растворах гетерофункциональных органических веществ реализуются практически все известные виды межмолекулярных взаимодействий, включая образование водородных связей, неспецифические ван-дер-ваальсовские и гидрофобные взаимодействия. Однако, несмотря на вполне определенные успехи в развитии теории жидкого состояния, роль этих взаимодействий во многих процессах и их молекулярная природа до конца еще не ясна.

Гексаметилфосфортриамид ($[(CH_3)_2N]_3PO$, ГМФТА) относится к дипольным апротонным протофильным растворителям с диэлектрической постоянной средней величины, значительным дипольным моментом, высокой электронодонорной способностью, ярко выраженными основными

свойствами и способностью образовывать водородные связи со многими веществами [1]. Было высказано предположение, что структурное состояние смесей воды с ГМФТА при высоком содержании органического компонента преимущественно определяется образованием короткоживущих межмолекулярных ассоциатов [1-3]. Являясь более сильным электронодонором ($DN = 38,8$) и более слабым акцептором ($AN = 10,6$) по сравнению с водой, ГМФТА способен образовывать с молекулами воды сильные водородные связи. Энергия диссоциации Н-связей между молекулами этого вещества и воды в таких смешанных короткоживущих ассоциатах достигает $18,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для выявления общих закономерностей и особенностей межмолекулярного взаимодействия, эффектов гидрофобной гидратации в смешанных водно-органических растворителях в настоящей работе представлена феноменологическая модель, позволяющая с единой точки зрения объяснить концентрационные зависимости показателя преломления, диэлектрической проницаемости, плотности водных растворов и растворимости газов. Изучение влияния молекул ГМФТ на структуру воды проведено при малых концентрациях органического компонента ($x < 0,05$ м.д.).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения растворимости благородных газов He, Ar, Kr во всей области составов смеси H_2O -

ГМФТА проводили на прецизионной микрогазо-метрической установке волново-манометрическим методом [4]. Принцип работы установки заключается в измерении объема газа, поглощенного предварительно дегазированной жидкостью при постоянном давлении. Относительная погрешность измерения растворимости газов составляла 0,08%.

Использовался ГМФТА марки "ч" с начальным содержанием воды ~0,065 м.д. (~0,7 мас. %). Имеющийся образец растворителя вымораживали с последующим декантированием жидкой фракции. Полученный расплав амида обрабатывали свежепрокаленным оксидом кальция (для обезвоживания и удаления HCl). Затем проводили декантацию жидко-фазного продукта, выдерживали его над CaO (1:10 по объему) в течение 15 ч и перегоняли на вакуумированной установке (для очистки от продуктов разложения и взвеси оксида кальция). На заключительном этапе подготовки растворитель сушили молекулярными ситами 4А в течение 24 ч и затем дважды перегоняли под вакуумом (с остаточным давлением не более 20 Па) с отбором средней фракции.

Концентрацию растворенного газа выражали в единицах сольвомолярности, c_{sm} – это рациональный безразмерный параметр состава раствора, определяемый как отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя $c_{sm} = 55,5084 (N_1/N_2)$. Здесь нормирующий множитель численно равен количеству молей вещества в одном кг воды. В водных растворах молярность и сольвомолярность численно совпадают.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определенные растворимости благородных газов в смесях H₂O-ГМФТА в области малых добавок представлены на рис. 1. Они использованы для определения структурных характеристик смесей.

Установлено, что значительные отклонения объемной рефракции от аддитивных значений при $x > 0,01$ невозможно объяснить только изменением плотности и прямым взаимодействием между молекулами H₂O и ГМФТА. Предположим, что отклонения от аддитивности связаны также с изменениями поляризуемости молекул воды, обусловленными участием последних в новых водородных связях. Известно, что структура льда и жидкой воды характеризуется значительным содержанием молекул, участвующих в трех и четырех водородных связях. Процентное содержание молекул, участвующих в одной и двух водородных связях примерно равно вероятности f неучастия водорода в Н-связях при любых температурах.

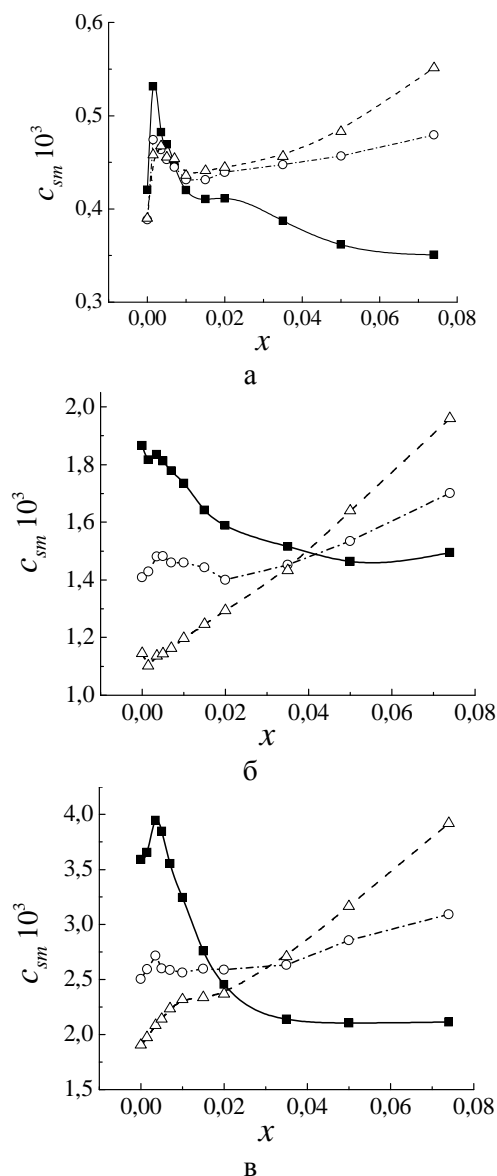


Рис. 1. Зависимость растворимости газов He (а), Ar (б), Kr (в) от концентрации ГМФТА при различных температурах: квадраты – 283,15; круги – 298,15; треугольники – 313,15 К
Fig. 1. Solubility of gases He (а), Ar (б), Kr (в) vs. concentration of HMPA measured at several temperatures: squares – 283.15; circles – 298.15; triangles – 313.15 K

Объемную рефракцию раствора ГМФТА запишем в виде суммы трех слагаемых:

$$(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2) = 4/3\pi(N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + N_3\alpha_3), \quad (1)$$

где n_D коэффициент преломления света в растворе; N_1 – число молекул воды, участвующих менее чем в трех Н-связях; N_2 – число молекул, участвующих в трех и четырех Н-связях; $N_1 + N_2 = N_w$, N_3 – число молекул ГМФТА; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – соответствующие эффективные поляризуемости.

В работе [5] было изучено температурное разрушение Н-связей в воде и определены числа f при различных температурах. Полагая, что $f \approx N_1/(N_1 + N_2)$ можно аппроксимировать изменение рефракции

чистой воды с температурой при помощи параметров α_1, α_2 . Далее, используя эти параметры и значения α_3 для чистого ГМФТА, были определены вероятности $f(x)$ при различных концентрациях ГМФТА, x , и $T = 298,15\text{K}$: $f(0) = 11\%$, $f(0,00152) = 8\%$, $f(0,00362) = 7\%$, $f(0,00563) = 8\%$, $f(0,0101) = 9\%$, $f(0,0297) = 12\%$. Соответственно для поляризуемостей были получены следующие эффективные значения: $\alpha_1 = 0,001453 \cdot 10^{-27}$ м; $\alpha_2 = 0,001473 \cdot 10^{-27}$ м; $\alpha_3 = 0,001473 \cdot 10^{-27}$ м. При фиксированном значении $f = 11\%$ для чистой воды ошибка определения f для раствора не превышает 1%. Примерно до мольной доли 0,01 вероятность $f(x)$ для раствора заметно меньше, чем для чистой воды. Это можно интерпретировать как упрочнение структуры воды за счет образования новых Н-связей с увеличением числа молекул воды, связанных тремя, четырьмя Н-связями.

Таким образом, малые добавки ГМФТА упрочняют структуру воды, увеличивая число водородных связей вода-вода. При этом между молекулами ГМФТА возникает гидрофобное взаимодействие, которое приводит к значительным флуктуациям их концентрации в воде. Как отмечалось в работе [6], растворимость газов в некоторых водных растворах неэлектролитов, в том числе и ГМФТА, имеет локальный максимум при малых концентрациях, как представлено на рис. 1. Обычно наличие такого максимума растворимости объясняется конкурирующим влиянием гидрофобной и гидрофильной гидратации. Область максимума отождествляют также с областью наибольшего упрочнения структуры воды неполярными гидрофобными группами молекул неэлектролита.

В настоящей работе, используя "bond-breaking" модель для воды [5] и результаты компьютерных расчетов методом МД [7], исследованы структурные изменения в воде при малых добавках ГМФТА. В рамках этих методов интерпретированы экспериментальные данные по растворимости благородных газов в смеси H_2O -ГМФТА и дано объяснение отклонению от аддитивных значений диэлектрической проницаемости раствора. В данной работе используется модель воды, в которой пренебрегается возможными деформациями водородных связей с изменениями энергии. Она позволяет рассчитать доли молекул воды, участвующих в различном числе водородных связей при различных температурах.

Предположим, что P – вероятность того, что атом водорода не участвует в образовании Н-связи. В воде имеется пять типов молекул в зависимости от числа образуемых ими связей, n_i , где

$i = 0-4$. Молекулы воды могут переходить из одного состояния в другое, разрушая и образуя связи. Каждому числу P соответствует свой набор чисел, n_i . Обозначим m_{ij} – число связей (на 100 молекул воды) между двумя молекулами воды типа $i-j$, образующими i и j связей. Вероятность разрушения связи зависит от ее типа. Для данных связей ($i-j$) вероятность разрушения есть $m_{ij}f_1(T) \exp(-\Delta H/RT)$, где $f_1(T)$ – функция только температуры, $\Delta H = 18,81$ кДж моль⁻¹ – энергия связи. Вероятность образования связи ($i-j$) есть $n_{i-1}n_{j-1}f_2(T)$.

Запишем условие равновесия:

$$m_{ij}f_1(T) \exp(-\Delta H/RT) = n_{i-1}n_{j-1}f_2(T), \quad (2)$$

где ($i, j = 1, 2, 3, 4$). Это условие дает десять уравнений. Предположим, что для льда $P = 0$, что означает 200 связей на 100 молекул воды. Тогда

$$\sum_{i,j=1}^4 m_{ij} = 2(100 - P), m_{ij} = m_{ji} \quad (3)$$

Числа молекул и связей определяются соотношениями:

$$in_i = m_{ii} + \sum_{i=1}^4 m_{ij}; \sum_{i=0}^4 n_i = 100 \quad (4)$$

Таким образом, имеем 16 уравнений на 16 величин $n_i, m_{ij}, f_1(T)/f_2(T)$, где вероятность P рассчитывается по формуле:

$$P = 100[1 - (L - W)/\Delta H] \quad (5)$$

Здесь L – теплота испарения, $W = 10,45$ кДж·моль⁻¹ – энергия взаимодействий Ван-дер-Ваальса, ΔH – энергия Н-связи. Распределение Н-связей, вычисленное по приведенным выше уравнениям, представлено в табл. 1

Таблица 1

Количество молекул воды, участвующих в i Н-связях (на 100 молекул), при различных температурах
Table 1. Number of water molecules forming i H-bonds (per 100 molecules) at different temperatures

T, K	n_1	n_2	n_3	n_4
273,15	1,5	6,0	20,0	72,4
293,15	1,9	7,5	23,1	67,3
298,15	2,0	7,6	23,2	67,0
313,15	2,5	9,0	24,7	63,3
333,15	3,8	11,0	25,8	58,5

Данная модель хорошо описывает изменение диэлектрической проницаемости воды при различных температурах [5, 9] и эффекты, связанные с захватом π мезонов водородом воды [10]. Поэтому, несмотря на некоторую ограниченность применяемой модели, ее успешно можно использовать для интерпретации экспериментальных данных по воде и разбавленным водным растворам неэлектролитов.

Рассмотрим растворимость газов в воде и ее диэлектрическую проницаемость как функции четырех независимых переменных $c_{sm}(n_1, n_2, n_3, n_4)$.

В температурном интервале 0-80 °С изменения этих функций малы, как и изменения чисел $n_i/100$ (табл. 1). Опишем эти изменения при $T_0 = 298,15$ К с помощью разложения в ряд до первого порядка:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(T_0) + \sum_{k=1}^4 \alpha_k^{\varepsilon} \Delta n_k;$$

$$c_{sm}(T) = c_{sm}(T_0) + \sum_{k=1}^4 \alpha_k^{sm} \Delta n_k \quad (6)$$

Зная величины $\Delta n_j = n_j(T) - n_j(T_0)$, ε и c_{sm} , находим коэффициенты разложения.

Теперь допустим, что при малых добавках ГМФТА ($x = 0,0035 - 0,01$) отклонение диэлектрической проницаемости от аддитивных значений и увеличение растворимости благородных газов определяются только изменениями структуры воды, а именно, перераспределением молекул, участвующих в различном числе водородных связей. Тогда

$$\Delta \varepsilon_w = \sum_{k=1}^4 \alpha_k^{\varepsilon} \Delta n_k; \quad c_{sm}(T) = \sum_{k=1}^4 \alpha_k^{sm} \Delta n_k; \quad \sum_{k=1}^4 \Delta n_k = 0 \quad (7)$$

В приведенных формулах $\Delta \varepsilon_w = \varepsilon^E/F$, $\varepsilon^E = \varepsilon - \varepsilon_w F - \varepsilon_{ГМФТА}(1-F)$, F – объемная доля воды при идеальном смешении. По этим формулам, зная значения коэффициентов для аргона и криптона, можно найти изменения чисел Δn_k , представленные в табл. 2, следовательно, и растворимость других газов в системе вода-ГМФТА (табл. 3).

Таблица 2

Изменение числа молекул воды, участвующих в i Н-связях (n_i) в области малых добавок ГМФТА при $T=298,15$ К

Table 2. Variation of number of water molecules forming i Н-bonds (n_i) at small HMPA concentration and $T=298,15$ К

	$x = 0,0035$	$x = 0,005$	$x = 0,0101$
Δn_1	-0,0027	1,0938	1,3371
Δn_2	-0,0852	0,6791	0,9677
Δn_3	-0,2494	-0,2310	0,1190
Δn_4	0,3373	-1,5419	-2,4238

Таблица 3

Рассчитанные растворимости газов $c_{sm} 10^3$ в системе H_2O -ГМФТА при 298,15 К

Table 3. Calculated solubility of gases $c_{sm} 10^3$ in H_2O -HMPA mixtures at 298,15 К

x	He	N_2	O_2	CH_4
0,0	0,388	0,651	1,276	1,392
0,0035	0,394	0,686	1,354	1,491
0,0050	0,404	0,685	1,359	1,470
0,0101	0,401	0,683	1,304	1,465

Таким образом, в рамках используемой модели получили, что при $x = 0,035$ м.д. наблюдается уменьшение числа молекул воды с одной, двумя, тремя, связями и увеличение числа молекул воды с

четырьмя связями (табл. 2). Общего изменения числа водородных связей в системе по отношению к чистой воде не происходит. С увеличением концентрации ГМФТА при $x \geq 0,005$ м.д. уменьшается число молекул воды с четырьмя связями при общем уменьшении числа Н-связей от 3,55 в чистой воде до 3,50 при $x = 0,005$ м.д. и до 3,49 при $x = 0,0101$ м.д. Такое уменьшение может быть следствием организации первых сольватных сфер вокруг молекул ГМФТА, в которых молекулы воды участвуют не более чем в трех Н-связях. Отметим, что при повышении температуры также наблюдается уменьшение числа молекул воды с четырьмя Н-связями (табл. 2) при общем уменьшении среднего числа связей. Например, при повышении температуры с 298,15 К до 313,15 К среднее число Н-связей уменьшается от 3,55 до 3,48. При $x = 0,0101$ м.д. добавки неэлектролита вызывают приблизительно такие же изменения Н-связей воды, что и повышение температуры на 15 К.

Для проверки сделанных выводов был использован анализ результатов компьютерного моделирования системы H_2O -ГМФТА при $x = 0,005$ м.д. методом молекулярной динамики (МД) [7]. МД-расчет показал, что на самом деле, в первой сольватной сфере вокруг ГМФТА среднее число Н-связей гораздо меньше, чем в чистой воде, хотя общего уменьшения их числа в системе не происходит. Это расхождение с результатом, полученным нами, можно объяснить различием критериев образования Н-связи. По данным расчетов методом МД, в неполярной области молекулы ГМФТА количество молекул воды с четырьмя Н-связями меньше, чем в полярной, но средняя энергия связи в четверке выше, наблюдается большое количество правильных тетраэдров и более выпрямленные Н-связи. В полярной области сильные Н-связи с ГМФТА искажают геометрическую структуру чистой воды, но расчет свободных энергий гидратации дает большее значение, чем в неполярной области. Полученные результаты согласуются с выводами Лященко и др. [11], что малые добавки молекул ГМФТА действуют на воду таким образом, что полярные и неполярные группы стабилизируют ее структуру.

Таким образом, представленная простая модель позволяет определить вклад эффектов гидрофобной гидратации в общую энергетику системы вода - неэлектролит и описать структурные изменения, происходящие с водой, через вероятности участия молекул в различном числе водородных связей. При $x = 0,0035$ м.д. наблюдается увеличение числа молекул воды, участвующих в четы-

рех Н- связей без изменения среднего числа Н-связей на одну молекулу воды; при $x = 0,005$ м.д. свойства системы уже в значительной степени определяются влиянием полярной группы Р=О молекулы ГМФТА; при $x = 0,0101$ м.д. добавки неэлектролита к воде приводят к перераспределению Н-связей и к таким же последствиям, что и повышение

температуры с 298,15 до 313,15 К. Наличие локального максимума на зависимости растворимости благородных газов от состава смеси Н₂О-ГМФТА при малых концентрациях органического компонента объясняется не только влиянием неполярной части молекул НМРТ на воду, характеризующимся стабилизацией ее структуры, но и влиянием полярной части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кесслер Ю.М., Фомичева М.Г., Алпатова Н.М., Емелин В.П. Некоторые физические и структурные характеристики гексаметилфосфортриамида. *Журн. структ. химии*. 1972. Т. 13. № 3. С. 517-519.
2. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия. 1983. 264 с.
3. Castagnolo M., Inglese A., Petrella G., Sacco A. Volumes and heat capacities of binary liquid mixtures of water-sulfolane and water-hexamethylphosphotriamide. *Thermochim. Acta*. 1981. V. 44. P. 67-76.
4. Афанасов Ю.Н., Душина Г.Н., Железняк Н.И. Комплексная установка для исследования некоторых физико-химических свойств жидких систем. Иваново: ИХТИ. 1982. Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкассы. 26.02.82. №247-хп 82.
5. Haggis G.N., Hasted J.B., Buchanan T.J. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem.Phys.* 1952. V. 20. P. 1452-1460.
6. Виноградов В.К., Крестов Г.А. Структурные особенности жидких систем. В кн.: Современные проблемы химии растворов. М.: Наука. 1986. С. 34-63.
7. Киселев М.Г. Функции распределения и подвижность молекул в водных растворах (сильно полярных) гетерофункциональных органических веществ по данным молекулярно-динамического эксперимента. Автореф. дис. ... к.х.н. Иваново: АН СССР ИХНР. 1989. 19 с.
8. Арнетт Э.М. Количественное сравнение слабых органических оснований. М.: Мир. 1967. С. 195-341.
9. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: 1972. 412 с.
10. Kachalkin, A.K., Krumshstein Z.V., Minkova A.P., Petrukhin V.I., Suvorov V.M., Horvath D., Yutlandov I.A. Temperature breaking of hydrogen bonds in water on negative-pion capture by hydrogen. *Sov. Phys. JETP*. 1979. V. 50. P. 12-14.
11. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С. Диэлектрическая релаксация в водных растворах гексаметилфосфортриамида, диметилсульфоксида, ацетонитрила. *Журн. физич. химии*. 1997. Т. 71. № 5. С. 828-833.

REFERENCES

1. Kessler Y.M., Fomicheva M.G., Alpatova N.M., Emelin V.P. Some physical and structural characteristics of hexamethylphosphoramide. *Zhurn. Strukt. Khim.* 1972. V. 13. N 3. P. 517-519 (in Russian).
2. Belousov V.P., Panov M.Yu. Thermodynamics of aqueous solutions of non-electrolytes. L.: Khimia. 1983. 264 p. (in Russian).
3. Castagnolo M., Inglese A., Petrella G., Sacco A. Volumes and heat capacities of binary liquid mixtures of water-sulfolane and water-hexamethylphosphotriamide. *Thermochim. Acta*. 1981. V. 44. P. 67-76.
4. Afanasov Yu.N., Dushina G.N., Zheleznyak N.I. The equipment for the study of some physicochemical properties of liquid systems. Ivanovo: ИХТИ. 1982. Dep. V ОНИТЕХИМ. Cherkasy. 26.02.82. N 247-хп 82 (in Russian).
5. Haggis G.N., Hasted J.B., Buchanan T.J. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem.Phys.* 1952. V. 20. P. 1452-1460.
6. Vinogradov V.K., Krestov G.A. Structural peculiarities of liquid systems. In: Modern problems of solution chemistry. M.: Nauka. 1986. P. 34-63 (in Russian).
7. Kiselev M.G. Radial distribution functions and mobility of molecules in aqueous solutions of (highly polar) hetero-functional organic substances according to the data of a Molecular Dynamics experiment. Extended abstract of diisertation for chemical sciences. Ivanovo: Academy of Science of the USSR IHNR. 1989. 19 p. (in Russian).
8. Arnett A.M. Quantitative comparison of weak organic bases. M.: Mir. 1967. P. 195-341 (in Russian).
9. Akhadov Ya.Yu. Dielectric properties of pure liquids. M.: 1972. 412 p. (in Russian).
10. Kachalkin, A.K., Krumshstein Z.V., Minkova A.P., Petrukhin V.I., Suvorov V.M., Horvath D., Yutlandov I.A. Temperature breaking of hydrogen bonds in water on negative-pion capture by hydrogen. *Sov. Phys. JETP*. 1979. V. 50. P. 12-14.
11. Lyaschenko A.K., Lileev A.S., Borina A.F., Shevchuk T.S. Dielectric relaxation in aqueous solutions of hexamethylphosphotriamide, dimethylsulfoxide, acetonitrile. *Zhurn. Fizich. Khimii*. 1997. V. 71. N 5. P. 828-833 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2017
Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017
Accepted 07.09.2017