

Т 59 (6)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (6)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Иванов Е.В., Абросимов В.К. К вопросу о влиянии H/D-обмена на изотопные эффекты растворителя в термодинамических (энтальпийных) характеристиках сольватации протонодонорных неэлектролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 8-15.

**For citation:**

Ivanov E.V., Abrosimov V.K. On influence of H/D exchange on solvent isotope effects in thermodynamic (enthalpic) characteristics of solvation of proton-donating non-electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 8-15.

УДК 544.355-122+544.582.6

**Е.В. Иванов, В.К. Абросимов**

Евгений Викторович Иванов

Лаборатория «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ», Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: evi@isc-ras.ru, evi\_ihrras@mail.ru

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ H/D-ОБМЕНА НА ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ (ЭНТАЛЬПИЙНЫХ) ХАРАКТЕРИСТИКАХ СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНОДОНОРНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Рассмотрены некоторые особенности применения метода H/D-изотопных эффектов растворителя в контексте развития представлений о природе и механизме сольватации (гидратации), включая предложенную Г.А. Крестовым и его учениками концепцию структурно-термодинамических характеристик этого процесса. Проанализированы последствия влияния изотопного протиево-дейтериевого обмена в молекулах взаимодействующих компонентов раствора на «аутентичность» получаемых стандартных молярных энтальпийных характеристик.*

**Ключевые слова:** водный раствор неэлектролита, изотопный эффект растворителя, H-D обмен, стандартная энтальпия сольватации

E.V. Ivanov, V.K. Abrosimov

Evgeniy V. Ivanov

Laboratory of Thermodynamics of non-electrolyte solutions of biologically active substances, Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: evi@isc-ras.ru; evi\_ihrras@mail.ru

### ON INFLUENCE OF H/D EXCHANGE ON SOLVENT ISOTOPE EFFECTS IN THERMODYNAMIC (ENTHALPIC) CHARACTERISTICS OF SOLVATION OF PROTON-DONATING NON-ELECTROLYTES

*Some features of the solvent H/D-isotope effect method are discussed in the frame of development of ideas about the solvation mechanism including the structural and thermodynamic characteristics concept being proposed by G.A. Krestov and its followers. We have found it necessary to debate the possibility of employing the H<sub>2</sub>O-by-D<sub>2</sub>O isotope substitution for thermodynamic studying of binary aqueous systems containing a proton-donating organic non-electrolyte. In this regard, the two main aspects of the problem are discussed: (i) how the H-D exchange affects the thermodynamic (enthalpic) solvent isotope effects and (ii) how such effects dependent on the partial or complete pre-deuteration of a solute molecule. All potentially exchangeable protons (of N-H, O-H,) in heavy water are replaced by deuterons, but the fast exchange of D between D<sub>2</sub>O and the C-H (in methyl and methylen groups) does not occur. Herewith the extent to which proton-donor sites in complex molecules are stabilized by intramolecular hydrogen bonding remains uncertain, making it difficult to assess details of H-D exchange mechanisms in the hydration process. It is important to note that the H-D-isotope exchange is accompanied by changes in the molecular composition both the solute and solvent (due to forming HDO) in the nearest environment. This affects the thermodynamic (mole-additive) parameters of solvation process in heavy water as well as the corresponding isotope effects. The problem can be partly overcome by using the deuterium-substitution in a solute molecule. In this case, the molar mass of each solution component does not change but we should not forget here on the effect of secondary H/D isotope substitution in the solute. From a purely thermodynamic view, we can focus only on the analysis of H/D isotope effects in characteristics of its sublimation or vaporization. Herewith H- and D-bonded systems have the same distinctions in the (zero-point) vibration energy as in individual components. It because the specified isotope effects can be rather directly related to the condensed-phase partition functions which may be written down under the assumption of isotope-independent potential energy surface (within the precision of Born-Oppenheimer "adiabatic" approximation).*

**Key words:** aqueous non-electrolyte solution, solvent isotope effect, H-D exchange, solvation standard enthalpy

В октябре 2016 г. члену-корреспонденту РАН, профессору Геннадию Алексеевичу Крестову исполнилось бы 85 лет. Но, к сожалению, мы отмечаем это праздничное событие без юбиляра. Вот уже 22 г. Геннадия Алексеевича нет среди нас. Проведенные под руководством Г.А. Крестова научные разработки внесли поистине фундаментальный вклад в исследования термодинамики и строения растворов. На их основе были открыты новые явления и установлены важнейшие закономерности в изменении процесса сольватации в

зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, а также внешних условий. В частности, сделаны важные шаги к пониманию механизмов влияния гидрофобного и гидрофильного (донорного/акцепторного) фрагментов растворенной органической молекулы на структуру окружающего растворителя и обнаружены сольвофобные эффекты в неводных средах. На базе развитых положений и обширного экспериментального материала в работах Г.А. Крестова и его школы обоснован принцип деления константы равнове-

сия реакции (процесса) в растворе на энергетическую и структурную составляющие, включающий представление о растворителе как химическом реагенте и использующий термодинамические характеристики сольватации (переноса) каждого реагента.

Начатая совместно с Г.А. Крестовым разработка структурно-термодинамического подхода к теории сольватации продолжилась в трудах его ближайших учеников. Одним из них являлся (к сожалению, ныне уже покойный) профессор В.К. Абросимов, работы которого оказали существенное влияние на дальнейшее развитие теории растворов и позволили авторам данной публикации сформулировать основные выводы по озаглавленной в ней проблеме. Научное содержание этого сообщения следует рассматривать в контексте положений одного из важнейших направлений современной физикохимии растворов: «Термодинамика изотопных эффектов процессов в растворах», которые были всесторонне обоснованы В.К. Абросимовым и его последователями (Е.В. Ивановым и др.) за более чем тридцатилетний период совместной работы. Проведенные исследования продемонстрировали логичность и большую продуктивность применения Н/Д-изотопного замещения при изучении сольватации органических соединений в растворителях с межмолекулярной водородной связью [1-12].

Основное внимание в указанных исследованиях, построенных на использовании принципа «минимального возмущения растворителя», было уделено водным растворам неэлектролитов различной функциональной (донорно-акцепторной) природы. Это обусловлено особенностями строения изотопологов растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ) и наличием относительно больших по величине Н/Д-изотопных эффектов (ИЭ) в стандартных термодинамических характеристиках процесса растворения или сольватации (гидратации):  $\delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}) = \delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{D}_2\text{O}) - \delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{H}_2\text{O})$ , где  $Y_n^0 (\equiv G_n^0, S_n^0, H_n^0, C_p^0, \dots)$ . Важным является то обстоятельство, что различающиеся по физическому смыслу, но численно равные функции  $\delta\Delta_{\text{sol}}Y_2^0$  и  $\delta\Delta_{\text{sol}}Y_2^0$  (или  $\delta\Delta_{\text{hydr}}Y_2^0$ ) не зависят от выбора стандартного состояния растворенного вещества и его концентрации в исходном состоянии [1-5].

Известно, что жидкая фаза тяжелой воды ( $\text{D}_2\text{O}$ ) по своей природе более структурирована, чем среда  $\text{H}_2\text{O}$  [1, 5, 13-17]. Большая структурированность  $\text{D}_2\text{O}$  сочетается с более высоким темпом изменения ее структурного состояния под влиянием изменения давления, температуры и концен-

трации растворенного вещества. Это объясняется тем, что локальные структурные образования Н/Д-изотопологов воды представляют собой высокоподвижные ближнеупорядоченные системы с незначительно различающимися (на  $\approx 1$  кДж·моль<sup>-1</sup> [14, 15]) значениями энергии межмолекулярной водородной связи. Поэтому одинаковые воздействия на  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  вызывают приблизительно одинаковый эффект, но поскольку относительное число D-связей и их прочность больше, то и общее структурное изменение оказывается более значительным в среде тяжелой воды [1, 5].

Здесь уместно высказать некоторые соображения относительно причин возникновения изотопной разности в энергии диссоциации водородной связи ( $\delta E_{\text{HB}}$ ). В соответствии с *адиабатическим приближением* или приближением Борна-Оппенгеймера [18, 19], геометрические характеристики молекул и некоторые физические свойства  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , зависящие от электронного строения (поляризуемость  $\alpha_0$ , дипольный момент  $\mu_z$ , донорно-акцепторные характеристики и т.д.), не должны заметно различаться. Однако это относится к равновесному гипотетическому состоянию, в котором молекула не колеблется и не вращается, т.е. отсутствует даже колебательная энергия в нулевой точке. В реальном состоянии молекула воды испытывает заметное центробежное искажение, которое неизбежно приводит к изменению электронного окружения ее атомов. При замене атомов водорода на атомы дейтерия из-за утяжеления ядра указанные искажения усиливаются, что, в свою очередь, предопределяет изменение зарядового распределения и возникновение ИЭ в значениях  $\alpha_0$  и  $\mu_z$ .

По мнению Бэлла [20], одной из основных причин изменения  $\mu_z$  является *квантовый эффект*, который определяется разностью амплитуд нулевых колебаний изотопно-различающихся молекул. Следует иметь в виду, что колебания ангармоничны, и изменение величины  $\mu_z$  связано не только с изменением межъядерного расстояния, но и с т.н. электрической ангармоничностью. Этот эффект особенно заметен для связей с участием атома водорода и при Н/Д-замещении закономерно приводит к изменению как протоно-, так и электронодонорных свойств молекулы, т.е. ее способности образовывать водородные связи с соседними молекулами. Согласно выводам [5, 21], следствием такого перераспределения электронной плотности в молекулярных квантово-химических комплексах воды является усиление электроноакцепторной и ослабление электронодонор-

ной способности в жидкой фазе D<sub>2</sub>O. Кроме того, важным фактором, определяющим различие ассоциативных свойств D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, является изотопная разность в частотах затрудненных либраций (крутильных колебаний) молекул [13, 14, 22]. По оценкам Свейна и Бадера [13], удвоение моментов инерции молекул D<sub>2</sub>O (относительно молекул H<sub>2</sub>O) уменьшает частоты и энергию этих колебаний приблизительно на  $\sqrt{2}$  и 2,4 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Дополнительным фактором, приводящим к увеличению  $\delta E_{HB}$  в жидкой воде, является снижение частот валентных и деформационных колебаний внутримолекулярной связи O–H при замещении протона дейтерием [14, 23].

Учитывая вышесказанное, мы акцентируем внимание на том, что экспериментально измеряемые величины  $\delta\Delta_{sol(v)}Y_n^0$  (H<sub>2</sub>O→D<sub>2</sub>O) являются макроскопическим отражением «событий», происходящих в водном растворе на микроскопическом уровне. Эти события непосредственно связаны со способом организации сольватной оболочки, ее размерами и влиянием химической (изотопной) природы растворителя на механизм сольватации.

Однако проблемы, связанные с использованием метода изотопного замещения для изучения процессов растворения и сольватации неэлектролитов, еще далеки от своего разрешения, хотя и привлекают внимание все большего числа исследователей. Так, при изучении ИЭ, индуцированных H/D-замещением, необходимо учитывать факт высокой лабильности протонов и дейтронов. Иначе говоря, в тех случаях, когда энергии диссоциации связей X–H и X–D относительно невелики, растворение протонированного вещества в дейтерированном растворителе неизбежно приводит к изотопному H-D обмену. Чаще всего это относится к молекулярным фрагментам O–H и N–H [14, 24-27]. По данным масс-спектрометрических исследований [28], равновесная константа газовой реакции H-D обмена между изотопологами воды составляет  $K_{HDO} = 3,81 \pm 0,09$ . Для того чтобы предотвратить указанный процесс, проводят предварительное дейтерирование протонодонорных групп молекул растворяемого неэлектролита [3, 14, 19, 29-34]. В итоге измеряемый ИЭ приобретает смешанную природу, обусловленную H/D-замещением в обоих компонентах бинарного раствора (*ИЭ первого и второго рода*), что усложняет интерпретацию получаемых экспериментальных результатов. Если функциональные группы молекул растворенного органического соединения в обычных условиях характеризуются очень

слабой тенденцией к спонтанному изотопному обмену с молекулами растворителя (здесь речь может идти о CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- и, отчасти, о CN-группах), сопоставление характеристик их сольватации в одном и том же растворителе является вполне реализуемой задачей [14, 24-26].

В этой связи заметим, что выводы из целого ряда литературных источников базируются на твердом убеждении об обоснованности интерпретации ИЭ растворителя, индуцируемых растворением протонодонорного соединения в D<sub>2</sub>O [23, 35-40]. Причем в качестве объяснения реализации такой возможности используется одна и та же аргументация: все доступные для растворителя атомы протия, образующие водородные связи с атомами кислорода (или азота) как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного растворенного вещества, в обычных условиях должны быстро обмениваться на дейтроны в среде тяжелой воды. Поскольку концентрация дейтронов в высоко разбавленных растворах такого рода существенно выше, чем протонов, то практически все потенциально обмениваемые протоны должны в итоге замениться дейтронами.

Однако, на наш взгляд, такое допущение логично вписывается в представления об использовании D<sub>2</sub>O как растворяющей среды только в тех случаях, когда исследование не основывается на *молярно-аддитивных соотношениях*. Примером тому могут служить методы спектрального анализа. Так, применение D<sub>2</sub>O в качестве растворителя в ЯМР-спектроскопии для снятия протонных (<sup>1</sup>H-)спектров необходимо для того, чтобы полностью исключить возможность влияния «постороннего» протия при исследовании соединений, содержащих в своем составе протонодонорные группы [41]. Использование смесей H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O в методах колебательной ИК-спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов (Small-Angle Neutron Scattering) тоже является оправданным. Это позволяет получить более детальную информацию как о влиянии факторов внешнего воздействия на топологию водородно-связанных кластеров в объемной и «гидратной» воде [42, 43], так и об изменении рассеивающих свойств растворяющей (водной) среды [44]. Наконец, H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O обменные процессы (или дейтериевые метки) в современной масс-спектрометрии стали основным инструментом для мониторинга структурных и динамических изменений в водных растворах протеинов, а также других высокомолекулярных образований биохимической природы [45].

С другой стороны, термодинамика как раздел физикохимии растворов, несмотря на свою ограниченность, связанную с описанием исключительно надмолекулярной структуры жидкой системы, основана на достаточно строгих постулатах и оперирует конкретными понятиями и определениями. Применительно к изучению «макроскопических» эффектов в водных растворах, включая ИЭ растворителя, такими понятиями являются *термодинамические молярные характеристики* процессов растворения и сольватации (гидратации). Отсюда следует иметь в виду, что в результате межмолекулярного изотопного Н-D обмена в процессе растворения в D<sub>2</sub>O гетерофункционального органического соединения происходит «латентное» изменение его молярной массы. К тому же имеет место изменение качественного (изотопного) и количественного состава образующейся сольватной оболочки из-за наличия в ней смешанного изотополога НДО [5, 14, 24, 25]. Вследствие указанных преобразований появляется неопределенность в получаемых значениях  $\Delta_{\text{sol(v)}}Y_n^0$  (D<sub>2</sub>O) и  $\delta\Delta_{\text{sol(v)}}Y_n^0$  (H<sub>2</sub>O→D<sub>2</sub>O), и их следует корректировать с учетом реакции изотопного Н-D обмена.

Установление величины такой коррекции, как мы уже отмечали выше, является крайне сложной задачей, решение которой невозможно без учета структурных особенностей растворенного вещества и всех видов его взаимодействия с окружающим растворителем. По этой причине в литературе отсутствуют сведения о термодинамически обоснованной процедуре оценки «изотопно-обменных» Н/D-эффектов. На сегодняшний день это касается в основном калориметрически измеренных энтальпийных эффектов растворения гетерофункциональных органических соединений в тяжелой воде, как наиболее часто используемого экспериментального подхода в термодинамике растворов [24, 25, 35, 36, 40, 46]. В общем случае анализ этих эффектов основывается на суммировании двух вкладов: «химического» и «физического». Первый из них относится непосредственно к процессу замены протия дейтерием (и наоборот), а второй связан с процессами растворения (или смешения) и гидратации в протонированной системе. Согласно выводам [47], реакции Н-D обмена осуществляются через неподеленные пары атомов кислорода, что в целом соответствует представлениям о большей электроноакцепторной способности тяжелой воды [14, 15]. При этом следует учитывать, по крайней мере, два важных момента. Во-первых, при исследовании гидратации

молекул стереохимически сложного строения, которые стабилизированы внутримолекулярной водородной связью (например, протеины или глюкозиды [23, 39, 40]), остаются нерешенными вопросы о деталях механизма Н-D обмена в структурах такого рода. Другими словами, нет ясности в понимании того, насколько легко происходит (и происходит ли вообще) образование D-связей с соседними атомами в пределах внутримолекулярно Н-связанных фрагментов. Во-вторых, скорость изотопного Н-D обмена в водной среде для различных классов органических соединений колеблется в широких пределах. В некоторых случаях этот процесс, исходя из времени его протекания, вносит вклад, фактически соизмеримый с ошибкой экспериментального измерения термодинамической (энтальпийной) характеристики [26, 33, 46].

Последнее обстоятельство часто служит основным доводом для пренебрежения обсуждаемым вкладом при изучении взаимодействия молекул протонированного органического соединения с водным окружением. Действительно, если мы имеем дело с газофазными реакциями, то даже для таких «простых» систем как (D<sub>2</sub>O + *n*-алканол) вклад изотопного обмена не превышает 8% от общего энтальпийного эффекта взаимодействия [35]. Однако в случае растворения низкомолекулярных *n*-алканолов в тяжелой воде указанный вклад, составляющий в энтальпийной функции переноса  $\delta\Delta_{\text{sol(v)}}H_n^0$  (H<sub>2</sub>O→D<sub>2</sub>O) в среднем – 0,3 кДж·моль<sup>-1</sup>, возрастает в относительном выражении с 20% до 35% при переходе от бутанола (1-ВuОН) к метанолу (MeОН) [25, 36]. Следовательно, в подобных случаях для D<sub>2</sub>O как растворителя значения  $\Delta_{\text{sol(v)}}H_n^0$  должны быть скорректированы с учетом эффекта изотопно-обменной реакции, хотя это и сопровождается не поддающимся количественному анализу изменением противодействующего состава компонентов в образующемся сольватокмлексе.

Отчасти указанную проблему можно решить путем предварительного дейтерозамещения в молекулах растворенного вещества [3, 14, 21, 29-34, 46], но, как уже отмечалось нами выше, это сопряжено с наложением вторичного ИЭ на индуцируемые заменой растворителя изотопные различия в термодинамических свойствах образующихся растворов. С чисто термодинамической точки зрения в данной ситуации имеет смысл сосредоточиться исключительно на учете Н/D-изотопной разницы в энтальпийной характеристике процесса испарения ( $\Delta_{\text{vap}}H_n^0$ ) или сублимации ( $\Delta_{\text{sub}}H_n^0$ ) растворенного вещества. Для Н/D-изо-

топологов органических соединений, находящихся при обычных условиях в жидком состоянии, оценка ИЭ в  $\Delta_{\text{vap}}H_n^0$  является вполне обоснованным шагом, поскольку погрешность определения этого вклада не превышает 0,5% [14, 48]. Вместе с тем, поскольку величина  $\delta\Delta_{\text{vap}}H_n^0$  даже в простейших случаях переноса  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}$  ( $\text{CD}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$ ) или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ ) составляет лишь (1,1 – 1,3)% [14,48] от собственно энтальпийного эффекта фазового перехода, влиянием данной изотопной составляющей величины  $\delta\Delta_{\text{sol(v)}}H_n^0$  ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ ) вполне можно пренебречь.

Такое допущение справедливо и в отношении растворенных в воде твердофазных (кристаллических) органических соединений, тем более что величины  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0$  с соответствующими ИЭ в этом случае определяются (посредством эффузионного метода Кнудсена [49]) с более высокой экспериментальной погрешностью. Вероятно, по указанной причине в литературе практически отсутствуют сведения о результатах изучения процесса сублимации D-изотопологов подобного рода. В то же время, например, известно, что замена мочевины ее дейтероаналогом  $(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  индуцирует увеличение энергии водородной связи ( $E_{\text{HB}}$ ) в кристалле до 3% на моль вещества [3, 14, 30]. При этом следует заметить, что исходя из данных о молярных энтальпиях испарения изотопологов воды [5, 14, 15], межмолекулярные связи в среде  $\text{D}_2\text{O}$  также на ~3% более прочные, чем в среде  $\text{H}_2\text{O}$ .

Последние обстоятельства, на наш взгляд, дают исследователям *carte blanche* для анализа термодинамических ИЭ в Н/D-изотопозамещенных водных растворах протонодонорного органического неэлектролита при условии предварительного дейтерирования его молекул (т.е. отсутствия изотопного обмена). В этом случае, во-

первых, молярная масса каждого из компонентов раствора в процессе сольватации остается неизменной, и, во-вторых, образованные посредством Н(D)-связей молекулярные фрагменты в растворе часто имеют те же различия в энергии (нулевых) колебаний, как и в индивидуальных изотопоразличающихся компонентах. Это обусловлено тем, что рассматриваемые ИЭ непосредственно связаны со *статистическими суммами* конденсированной фазы, которые в рамках приближения Борна-Оппенгеймера выводятся из предположения о независимости поверхности потенциальной энергии от изотопного состава фазы [23, 48].

Таким образом, изотопные различия в функциях  $\delta\Delta_{\text{sol(v)}}Y_n^0$  ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ ), вызванные переходом кристалл  $\rightarrow$  раствор, как и в случае растворения жидкого органического неэлектролита в водной среде, составляют лишь малую часть этих функций. Очевидно, что интерпретация термодинамических ИЭ должна основываться на постулате о доминирующей роли изменений во взаимодействии растворитель – растворитель (вода – вода) в процессе растворения или сольватации. При этом нельзя не согласиться с тем, что замена  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  оказывает в целом незначительное влияние на  $\delta\Delta_{\text{sol(v)}}Y_n^0$ . Однако это не повод пренебрегать некоторыми ключевыми термодинамическими аспектами обсуждаемой здесь проблемы.

Затронутые в этом сообщении проблемы, надеемся, позволят расширить имеющиеся на сегодняшний день представления о влиянии Н/D-изотопного замещения в молекулах растворителя на процессы сольватации гетерофункциональных органических соединений и внести вклад в дальнейшее развитие концепции, позволяющей, по словам Г.А. Крестова, «описывать растворы как химические системы на количественной основе» [1, 2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Абросимов В.К.** В кн.: Современные проблемы химии растворов / Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. М.: Наука. 1986. С. 97–156.
2. **Абросимов В.К., Крестов А.Г.** В кн.: Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / Абросимов В.К., Крестов А.Г., Альпер Г.А. и др. М.: Наука. 1998. С. 5–20.
3. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** В кн.: Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. М.: Наука. 2001. С. 110–183.

## REFERENCES

1. **Abrosimov V.K.** In: Modern Problems of Solution Chemistry / Krestov G.A., Vinogradov V.I., Kessler Yu.M. et al. M.: Nauka. 1986. P. 97–156 (in Russian).
2. **Abrosimov V.K., Krestov A.G.** In: Achievements and Problems of Solvation Theory: Structural and Thermodynamic Aspects / Abrosimov V.K., Krestov A.G., Al'per G.A. et al. M.: Nauka. 1998. P. 5–20 (in Russian).
3. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K.** In: Biologically Active Substances in Solutions: Structure, Thermodynamics and Reactivity / Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Chumakova R.V. et al. M.: Nauka. 2001. P. 110–183 (in Russian).
4. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K.** In: Concentrated and saturat-

4. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** В кн.: Концентрированные насыщенные растворы / Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутепов А.М. и др. М.: Наука. 2002. С. 314–415.
5. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** В кн.: Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.К. и др. М.: Наука. 2003. С. 277–346.
6. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1020–1026.
7. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K.** // J. Solution Chem. 2007. V. 36. N 3. P. 313–325. DOI: 10.1007/s10953-006-9118-x.
8. **Иванов Е.В., Кришталь С.П., Ивлев Д.В.** В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Киселев М.Г., Пуховский Ю.П., Альпер Г.А. и др. М.: Наука. 2008. С. 263–340.
9. **Ivanov E.V., Batov D.V.** // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. N 1–2. P. 253–257. DOI: 10.1016/j.tca.2011.05.019.
10. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
11. **Ivanov E.V., Batov D.V., Abrosimov V.K.** // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 206–209. DOI: 10.1016/j.tca.2014.06.025.
12. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K.** // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. N 7. P. 2079–2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
13. **Swain C.G., Bader R.F.W.** // Tetrahedron. 1960. V. 10. N 3–4. P. 182–199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
14. **Рабинович И.Б.** Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
15. **Marcus Y., Ben-Naim A.** // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 9. P. 4744–4759. DOI: 10.1063/1.449000.
16. **Engdahl A., Nelander B.** // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 1819–1823. DOI: 10.1063/1.452182.
17. **Badyal Y.S., Price D.L., Saboungi M.-L., Haeffner D.R., Shastri S.D.** // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 24. P. 10833–10837. DOI: 10.1063/1.1477457.
18. **Bardo R.D., Wolfsberg M.** // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 11. P. 4555–4558. DOI: 10.1063/1.430363.
19. **Van Hook A.W.** // Nukleonika. 2011. V. 56. N 3. P. 217–240.
20. **Белл Р.** Протонвхимии. М.: Мир. 1977. 382 с.
21. **Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В.** // Докл. акад. наук СССР. 1987. Т. 293. № 4. С. 882–884.
22. **Plekhanov G.V.** Isotopes in condensed matter. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. 290 p.
23. **Лобышев В.И., Калинин Л.П.** Изотопные эффекты D<sub>2</sub>O в биологических системах. М.: Наука. 1978. 216 с.
24. **Fenby D.V., Chand A.** // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. P. 1768–1775. DOI: 10.1039/F19787401768.
25. **Fenby D.V., Chand A.** // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. N 10. P. 997–1001. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90061-7.
26. **Меландер Л., Сондерс У.** Скорость реакций изотопных молекул. М.: Мир. 1983. 344 с.
27. **Green M.K., Gard E., Bregar J., Lebrilla C.B.** // J. Mass Spectr. 1995. V. 30. N 8. P. 1103–1110. DOI: 10.1002/jms.1190300807.
28. **Pyper J.W., Dupzyk R.J., Friesen R.D., Bernasek S.L., May C.A., Echeverria A.W., Tolman L.F.** // Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics. 1977. V. 23. N 3. P. 209–225. DOI: 10.1016/0020-7381(77)80014-4.
29. **Duer W.C., Betrand G.L.** // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 14. P. 3894–3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
- ed solutions / Melikhov I.V., Kozlovskaya E.D., Kutepov A.M. et al. M.: Nauka. 2002. P. 314–415 (in Russian).
5. **Abrosimov V.K., Ivanov E.V.** In: Water: Structure, State and Solvation. The Recent Advances / Kessler Yu.M., Petrenko V.E., Lyaschenko A.K. et al. M.: Nauka. 2003. P. 277–346 (in Russian).
6. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. N 6. P. 974–980. DOI: 10.1007/s10947-005-0088-4.
7. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K.** // J. Solution Chem. 2007. V. 36. N 3. P. 313–325. DOI: 10.1007/s10953-006-9118-x.
8. **Ivanov E.V., Krishtal' S.P., Ivlev D.V.** In: Structural Self-organization in Solution and at Interfaces / Kiselev M.G., Pukhovskiy Yu.P., Al'per G.A. et al. M.: Nauka. 2008. P. 263–340 (in Russian).
9. **Ivanov E.V., Batov D.V.** // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. N 1–2. P. 253–257. DOI: 10.1016/j.tca.2011.05.019.
10. **Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu.** // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
11. **Ivanov E.V., Batov D.V., Abrosimov V.K.** // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 206–209. DOI: 10.1016/j.tca.2014.06.025.
12. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K.** // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. N 7. P. 2079–2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
13. **Swain C.G., Bader R.F.W.** // Tetrahedron. 1960. V. 10. N 3–4. P. 182–199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
14. **Rabinovich I.B.** Influence of Isotopy on the Physicochemical Properties of Liquids. New York: Consultants Bureau. 1970. 304 p.
15. **Marcus Y., Ben-Naim A.** // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 9. P. 4744–4759. DOI: 10.1063/1.449000.
16. **Engdahl A., Nelander B.** // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 1819–1823. DOI: 10.1063/1.452182.
17. **Badyal Y.S., Price D.L., Saboungi M.-L., Haeffner D.R., Shastri S.D.** // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 24. P. 10833–10837. DOI: 10.1063/1.1477457.
18. **Bardo R.D., Wolfsberg M.** // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 11. P. 4555–4558. DOI: 10.1063/1.430363.
19. **Van Hook A.W.** // Nukleonika. 2011. V. 56. N 3. P. 217–240.
20. **Bell R.P.** The Proton in Chemistry; 2-nd ed. New York: Cornell University Press. 1973. 310 p.
21. **Krestov G.A., Korolev V.P., Batov D.V.** // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1987. V. 293. N 4. P. 882–884 (in Russian).
22. **Plekhanov G.V.** Isotopes in condensed matter. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. 290 p.
23. **Lobyshev V.I., Kalinichenko L.P.** Isotope Effects of D<sub>2</sub>O in Biological Systems. M.: Nauka, 1978. 216 p. (in Russian).
24. **Fenby D.V., Chand A.** // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. P. 1768–1775. DOI: 10.1039/F19787401768.
25. **Fenby D.V., Chand A.** // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. N 10. P. 997–1001. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90061-7.
26. **Melander L., Saunders W.H.** Reaction Rates of Isotopic Molecules. New York: Wiley. 1980. 331 p.
27. **Green M.K., Gard E., Bregar J., Lebrilla C.B.** // J. Mass Spectr. 1995. V. 30. N 8. P. 1103–1110. DOI: 10.1002/jms.1190300807.
28. **Pyper J.W., Dupzyk R.J., Friesen R.D., Bernasek S.L., May C.A., Echeverria A.W., Tolman L.F.** // Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics. 1977. V. 23. N 3. P. 209–225. DOI: 10.1016/0020-7381(77)80014-4.

30. **Jakli Gy., Van Hook V.A.** // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 23. P. 3480–3493. DOI: 10.1021/j150623a025.
31. **Jakli Gy., Van Hook V.A.** // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. N 2. P. 249–253. DOI: 10.1021/je9502354.
32. **Ivanov E.V., Abrossimov V.X.** // J. Solution Chem. 1996. V. 25. N 2. P. 191–201. DOI: 10.1007/BF00972689.
33. **Koga Y.** Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A differential Approach. Amsterdam: Elsevier. 2007. 296 p.
34. **Ivanov E.V.** // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
35. **Hill D.J.T., Malar K.** // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. N 1. P. 7–14. DOI: 10.1071/CH9750007.
36. **Hallén D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadsö I.** // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. N 5. P. 429–442. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90090-X.
37. **Lopez M.M., Makhatadze G.I.** // Biophys. Chem. 1998. V. 74. N 2. P. 117–125. DOI: 10.1071/CH9750007.
38. **Marczak W., Spurek M.** // J. Solution Chem. 2004. V. 33. N 2. P. 99–116. DOI: 10.1023/B:JOSL.0000030278.21608.a1.
39. **Whiddon C., Söderman O.** // Langmuir. 2001. V. 17. N 6. P. 1803–1806. DOI: 10.1021/la001171k.
40. **Angarten R.G., Loh W.** // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 73. P. 218–223. DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.001.
41. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир. 1992. 403 с.
42. **Опарин Р.Д., Дышин А.А., Киселев М.Г.** // Сверхкритич. флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 29–51
43. **Malferrari M., Venturoli G., Francia F., Mezzetti A.** In: Spectroscopy of Biological Molecules / Marques M.P., Batista Carvalho L.A.E., Harris P.I. (Eds.). Amsterdam: IOS Press. 2013. P. 165–169.
44. **Fitter J., Gutberlet T., Katsaras J.** Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. 557 p.
45. **Konermann L., Pan J., Liu Y.-H.** // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 3. P. 1224–1234. DOI: 10.1039/C0CS00113A.
46. **Siu W.W.Y., Wong T.Y.H., Lai J.T.W., Chong A., Koga Y.** // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 159–165. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80045-X.
47. **Kwart H., Kuhn L.P., Bannister E.L.** // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 23. P. 5998–6001. DOI: 10.1021/ja01652a030.
48. **Jancso G., Van Hook W.A.** // Chem. Rev. 1974. V. 74. N 6. P. 689–750. DOI: 10.1021/cr60292a004.
49. **Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin, V.G., Girichev G.V.** // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221–226. DOI: 10.1016/j.jct.2014.02.003.
29. **Duer W.C., Betrand G.L.** // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 14. P. 3894–3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
30. **Jakli Gy., Van Hook V.A.** // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 23. P. 3480–3493. DOI: 10.1021/j150623a025.
31. **Jakli Gy., Van Hook V.A.** // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. N 2. P. 249–253. DOI: 10.1021/je9502354.
32. **Ivanov E.V., Abrossimov V.X.** // J. Solution Chem. 1996. V. 25. N 2. P. 191–201. DOI: 10.1007/BF00972689.
33. **Koga Y.** Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A differential Approach. Amsterdam: Elsevier. 2007. 296 p.
34. **Ivanov E.V.** // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
35. **Hill D.J.T., Malar K.** // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. N 1. P. 7–14. DOI: 10.1071/CH9750007.
36. **Hallén D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadsö I.** // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. N 5. P. 429–442. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90090-X.
37. **Lopez M.M., Makhatadze G.I.** // Biophys. Chem. 1998. V. 74. N 2. P. 117–125. DOI: 10.1071/CH9750007.
38. **Marczak W., Spurek M.** // J. Solution Chem. 2004. V. 33. N 2. P. 99–116. DOI: 10.1023/B:JOSL.0000030278.21608.a1.
39. **Whiddon C., Söderman O.** // Langmuir. 2001. V. 17. N 6. P. 1803–1806. DOI: 10.1021/la001171k.
40. **Angarten R.G., Loh W.** // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 73. P. 218–223. DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.001.
41. **Derome A.E.** Modern NMR Techniques for Chemistry Research (Organic Chemistry Series, V. 6). Oxford–New York: Pergamon Press. 1987. 295 p.
42. **Oparin R.D., Dyshin A.A., Kiselev M.G.** // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. N 7. P. 863–879. DOI: 10.1134/S1990793113070129.
43. **Malferrari M., Venturoli G., Francia F., Mezzetti A.** In: Spectroscopy of Biological Molecules / Marques M.P., Batista Carvalho L.A.E., Harris P.I. (Eds.). Amsterdam: IOS Press. 2013. P. 165–169.
44. **Fitter J., Gutberlet T., Katsaras J.** Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. 557 p.
45. **Konermann L., Pan J., Liu Y.-H.** // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 3. P. 1224–1234. DOI: 10.1039/C0CS00113A.
46. **Siu W.W.Y., Wong T.Y.H., Lai J.T.W., Chong A., Koga Y.** // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 159–165. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80045-X.
47. **Kwart H., Kuhn L.P., Bannister E.L.** // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 23. P. 5998–6001. DOI: 10.1021/ja01652a030.
48. **Jancso G., Van Hook W.A.** // Chem. Rev. 1974. V. 74. N 6. P. 689–750. DOI: 10.1021/cr60292a004.
49. **Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin, V.G., Girichev G.V.** // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221–226. DOI: 10.1016/j.jct.2014.02.003.

*Поступила в редакцию 30.03.2016  
Принята к опубликованию 18.05.2016*

*Received 30.03.2016  
Accepted 18.05.2016*