

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА**© 2009 А.М. Зайчиков<sup>1\*</sup>, М.А. Крестьянинов<sup>2</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 26 июля 2007 г.

Рассчитаны структурно-термодинамические параметры водных растворов гексамети́лфосфортриамида, которые обсуждены вместе с ранее полученными данными для водных растворов дизамещенных амидов карбоновых кислот. Определены специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярных взаимодействий. Установлены границы концентрационных областей с различной структурной организацией растворов и оценены параметры предпочтительной сольватации компонентов растворов.

**Ключевые слова:** внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структура водных растворов, гексамети́лфосфортриамид, диалкилами́ды.

Гексамети́лфосфортриамид (ГМФТ) по целому ряду свойств занимает исключительное положение среди апротонных растворителей и находит широкое применение в органической химии, поэтому значительное число публикаций посвящены исследованию растворов на его основе [1, 2]. Однако его водные смеси остаются мало изученными [3, 4]. Наряду с этим выявление и использование термодинамических параметров, которые эффективно отражают особенности межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в водных растворах ГМФТ, до сих пор представляют актуальную задачу химии растворов [5, 6]. В данной работе продолжено исследование термодинамических свойств системы вода—ГМФТ. Ранее нами были определены избыточные термодинамические функции этой системы ( $H^E$ ,  $G^E$ ,  $S^E$ ) [7] и оценены параметры ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) образования гетерокомпонентной водородной связи [8]. Вода имеет наиболее совершенную сетку водородных связей среди растворителей с сеточной структурой [9]. ГМФТ способен к образованию прочных водородных связей с водой за счет фосфорильного кислорода P=O...H—O. Основная цель настоящей работы, кроме определения вкладов в межмолекулярное взаимодействие, состояла в оценке концентрационных структурных изменений в системе вода—ГМФТ при сопоставлении ее параметров с ранее полученными характеристиками растворов апротонных амидов [10—12].

В [13, 14] показано, что внутреннее давление  $p_{\text{int}}$  и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к структурной организации водных растворов. Величина  $p_{\text{int}}$  характеризует изменение внутренней энергии  $U$  жидкости в процессе небольшого изотермического расширения [13, 15] и может быть рассчитана из соотношения:

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot (\partial p / \partial V)_T \approx -T\alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где  $V$  — молярный объем;  $\alpha$  и  $\beta_T$  — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной  $p$  (атмосферное давление)

---

\* E-mail: zam@fromru.com

Т а б л и ц а 1

Внутреннее давление водных растворов гексамети́лфосфортриамида при 298,15 К  
( $X$  — молярная доля амида)

$X$	$-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$ , Па	$X$	$-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$ , Па	$X$	$-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$ , Па	$X$	$-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$ , Па
0	169,4	0,02655	369,4	0,14460	589,9	0,54667	432,3
0,00186	174,9	0,04050	445,1	0,22362	535,8	0,59283	423,7
0,00344	188,7	0,04806	480,2	0,25529	518,4	0,65249	418,6
0,00477	200,3	0,05560	508,4	0,28520	503,8	0,72447	408,7
0,00640	214,4	0,07224	561,1	0,31644	491,4	0,79289	397,7
0,00808	229,0	0,08538	587,2	0,40444	475,1	0,89509	388,2
0,01730	304,4	0,11062	594,2	0,46102	451,4	1	374,1
0,02024	324,6						

в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет  $p_{\text{int}}$  менее 0,1 % [6].

Результаты расчета внутреннего давления водных растворов ГМФТ из соотношения (1) при 298,15 К приведены в табл. 1. Коэффициенты термического расширения вычисляли из уравнения (2) после аппроксимации молярных объемов [16] полиномами второй степени от температуры:

$$\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p. \quad (2)$$

Коэффициенты изотермической сжимаемости рассчитывали из соотношения

$$\beta_T = 1/u^2\rho + \alpha^2VT/C_p, \quad (3)$$

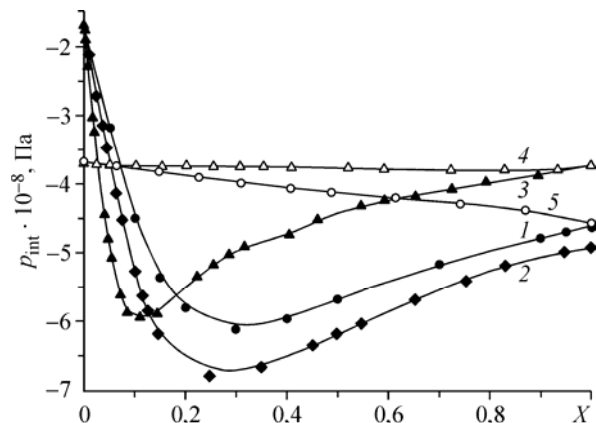
где  $u$  — скорость ультразвука;  $\rho$  — плотность и  $C_p$  — теплоемкость растворов. В расчетах использованы данные по  $\rho(T)$  и  $u(T)$  из работ [16, 17] и теплоемкости [18].

Представленные на рис. 1 графики концентрационной зависимости внутреннего давления водных растворов диметилформамида (ДМФА) [10], N-метилпирролидона [11] и ГМФТ указывают на то, что они имеют однотипный характер, причем с ростом молярного объема амидов экстремумы функций  $p_{\text{int}}(X)$  смещаются в сторону чистой воды. Причина этого, как будет показано ниже, во многом в том, что с увеличением размеров амида разрушение сетки Н-связей воды наблюдается при его меньших концентрациях [12]. При этом расширяется область составов, для которой характерна амидоподобная структурная организация растворов. В отличие от водных растворов, для смесей ацетонитрила с ДМФА и ГМФТ, расчет  $p_{\text{int}}$  в которых выполнен по данным [19—21], характерно аддитивное поведение функций  $p_{\text{int}}(X)$ . Частично эти вопросы будут обсуждены в дальнейшем, а в первую очередь представляется интересным рассмотреть использование внутреннего давления для анализа межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

Наличие данных по  $p_{\text{int}}$  позволяет, используя подход Дэка [15, 22] и принимая внутреннее давление за объемную плотность энергии неспецифических взаимодействий, оценить их вклад в общее межмолекулярное взаимодействие в изучаемой системе:

$$U_{\text{nsf}} = p_{\text{int}}V \approx -TV\alpha/\beta_T. \quad (4)$$

Рис. 1. Концентрационная зависимость внутреннего давления в смесях воды (1—3) и ацетонитрила (4, 5) с ДМФА (1, 5), N-метилпирролидоном (2) и гексамети́лфосфортриамидом (3, 4) при 298,15 К ( $X$  — здесь и далее молярная доля амида)



Обоснованность концепции [ 22 ] подтверждается тем, что в неполярных жидкостях, в которых имеются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, внутреннее давление тождественно когезии ( $D$ ) [ 23 ], а в неэлектролитах, ассоциированных за счет водородных связей, абсолютные величины когезии существенно больше. В работах [ 15, 22 ] показано, что, поскольку  $p_{\text{int}}$  отражает главным образом неспецифические ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а  $D$  — весь спектр взаимодействий, то разность  $D - p_{\text{int}}$  содержит вклад в межмолекулярное взаимодействие (отнесенный к единице объема жидкости) специфических взаимодействий. Поэтому специфическая составляющая с учетом (4) и в соответствии с [ 15 ] может быть рассчитана из соотношения

$$U_{\text{sp}} = U_t - U_{\text{nsp}} = -\Delta_{\text{vap}}H + RT + TV\alpha/\beta_T. \quad (5)$$

Здесь  $U_t$  — полная энергия межмолекулярного взаимодействия;  $\Delta H_{\text{vap}}$  — энтальпия испарения растворов;  $R$  — универсальная газовая постоянная. В рамках этого на рис. 2 представлены специфическая и неспецифическая составляющие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах ГМФТ при 298,15 К. Энтальпию испарения растворов вычисляли из соотношения

$$\Delta H_v = [(1 - X)\Delta_{\text{vap}}H^1 + X\Delta_{\text{vap}}H^2] - H^E, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{vap}}H^1$  и  $\Delta_{\text{vap}}H^2$  — энтальпия испарения воды и ГМФТ соответственно [ 24 ]. Энтальпия смешения ГМФТ с водой ( $H^E$ ) измерена нами [ 7 ], а данные по  $H^E$  для неводных систем брали в [ 20, 25 ].

В водных растворах ГМФТ и ДМФА [ 10 ] при повышении мольной доли амида до  $\sim 0,15$  и  $\sim 0,4$  соответственно, абсолютная величина специфической составляющей уменьшается на  $\sim 15$  кДж/моль. В системе вода—ДМФА при  $X > 0,4$  функции  $U_{\text{sp}}(X)$  становятся линейными. Такое поведение  $U_{\text{sp}}(X)$ , как уже было показано для водных растворов N-метилпирролидона и диметилацетамида, обусловлено тем, что в области составов  $X < 0,4$  добавки этих амидов интенсивно разрушают структуру воды [ 11, 12 ], однако в водных растворах ГМФТ этот эффект выражен сильнее (см. рис. 2). Разрушение водородных связей в воде сопровождается значительным ростом величин  $|U_{\text{nsp}}|$  в обеих водных смесях. Для сравнения на рис. 2 представлены зависимости  $U_{\text{sp}}(X)$  и  $U_{\text{nsp}}(X)$  в смесях ацетонитрила с ГМФТ и ДМФА, которые изменяются аддитивно. Обращает на себя внимание то, что при мольной доле ГМФТ  $X > 0,4$  в его водных и ацетонитрильных смесях функции  $U_{\text{nsp}}(X)$  в обоих растворах практически совпадают. То же характерно для растворов ДМФА в области  $X > 0,6$ . В ДМФА ( $X = 1,0$ ), как и в ацетонитриле ( $X = 0$ ), водородные связи отсутствуют, однако имеются сильные диполь-дипольные взаимодействия. Вклад этого вида взаимодействий в рамках модели [ 22 ] при 298,15 К составляет в обоих растворителях  $\sim -10$  кДж/моль и практически не зависит от концентрации компонентов (см. рис. 2). Для чистого ДМФА эта величина хорошо согласуется с данными, полученными в работе [ 26 ]. Снижение абсолютной величины вклада от сильных диполь-дипольных взаимодействий в ГМФТ относительно ДМФА обусловлено стерическими причинами и согласуется с выводами работы [ 27 ], в которой установлено уменьшение количества димеров в апротонных амидах кислот при увеличении объема их алкильных радикалов.

В [ 28 ] показано, что для анализа изменений структурного состояния водных растворов неэлектролитов могут быть использованы энтальпийные функции взаимодействия. Например, соответствующая энтальпийная функция взаимодействия неводных компонентов в исследуемых смесях рассчитывается из соотношения (7), в котором символом  $H_A^E$  обозначена парциальная молярная избыточная энтальпия амида:

$$H_{A-A}^E = (1 - X)(\partial H_A^E / \partial X). \quad (7)$$

В бинарной системе физический смысл этих функций заключается в действии добавки  $i$ -го компонента на величину  $H_i^E$ . Отрицательные значения  $H_{i-i}^E$  показывают, что добавление компонента делает его существование в растворе более предпочтительным, или притягивательным в энтальпийных терминах. Положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекулы компонента является отталкивательным.

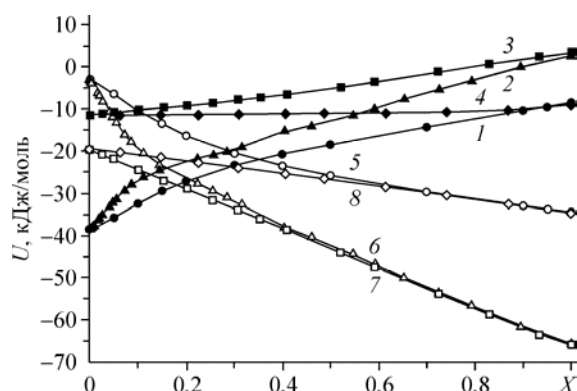


Рис. 2. Вклады  $U_{sp}$  (1—4) и  $U_{nsp}$  (5—8) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в системе вода—ДМФА (1, 5), вода—гексаметилфосфоротриамид (2, 6), ацетонитрил—гексаметилфосфоротриамид (3, 7) и ацетонитрил—ДМФА (4, 8) при 298,15 К

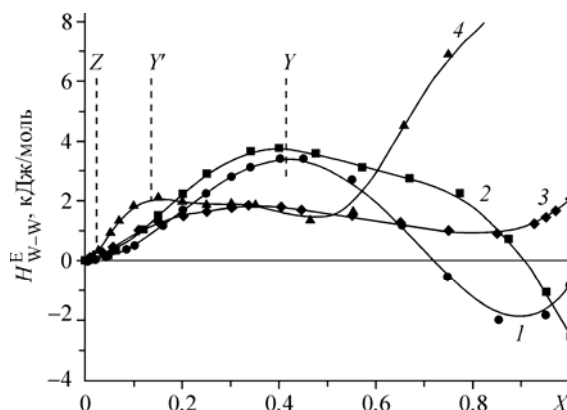


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия  $H_{W-W}^E$  в водных растворах амидов при 298,15 К. 1 — ДМФА, 2 — диметилацетамид, 3 — диэтилацетамид, 4 — гексаметилфосфоротриамид

На рис. 3 представлены энтальпийные функции взаимодействия воды ( $H_{W-W}^E$ ) в водных растворах апротонных амидов. Точки перегиба на соответствующих графиках зависимости (приведены две точки для системы вода—ДМФА и одна  $Y'$  — для системы вода—ГМФТ) разделяют весь концентрационный диапазон на несколько областей. Согласно подходу [28] в этих системах можно выделить три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок  $Z < X < Y$ . Для водных растворов N,N-диалкиламида и ГМФТ характерно то, что в широкой области составов этих смесей наблюдается разрушение структуры воды ( $H_{W-W}^E > 0$ ). Однако на участке концентрационного диапазона с высоким содержанием ДМФА и диметилацетамида возникают области составов с отрицательными значениями  $H_{W-W}^E$ , указывая на предпочтительное взаимодействие молекул воды друг с другом. В водных растворах диэтилацетамида и ГМФТ графики зависимости  $H_{W-W}^E$  практически целиком расположены в области положительных значений.

В водных растворах ДМФА и диметилацетамида границы переходного участка  $Z < X < Y$ , в пределах которого происходят наиболее сильные изменения структурного состояния воды, почти совпадают и занимают значительную долю всего концентрационного диапазона. Однако с увеличением молярного объема апротонных амидов переходные участки сильно сужаются [12] и их правые границы  $Y'$ , как показано для системы вода—гексаметилфосфоротриамид, сдвигаются в сторону чистой воды. Ранее нами установлено, что образующаяся гетерокомпонентная водородная связь ГМФТ—вода ( $\Delta H = -20,1$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta S = -44,0$  Дж·моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) значительно прочнее Н-связей вода—вода [8]. Наряду с этим данные компьютерного моделирования указывают на то, что с ростом концентрации амидов в смеси происходит последовательное разрушение сетки Н-связей воды, которое, например, в водных растворах ДМФА окончательно происходит при  $X \sim 0,3$  [29]. Наши расчеты среднего числа водородных связей вода—вода в растворах апротонных амидов показали, что с увеличением их размеров разрушение сетки Н-связей воды происходит при меньшей концентрации неводного компонента [8]. С высокой вероятностью можно предполагать (см. рис. 1, 2), что система вода—ГМФТ проходит через порог перколяции уже при  $X \sim 0,1$ , что обусловлено существенным увеличением собственного объема молекулы этого амида относительно ДМФА.

В [5, 30] показано, что при добавлении неэлектролита к воде в достаточно узкой концентрационной области  $0 < X < X^*$  возмущающее действие растворенных молекул на ажурную структуру воды проявляется мало, а с ростом температуры данная область растворов сужается.

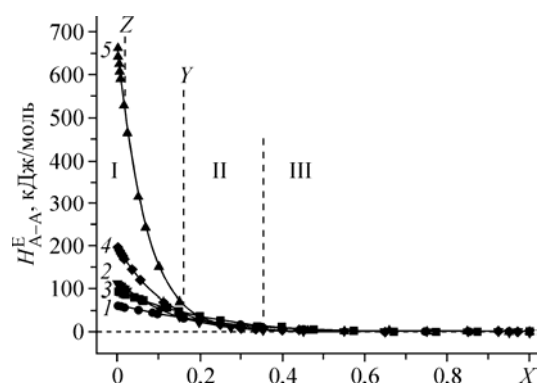
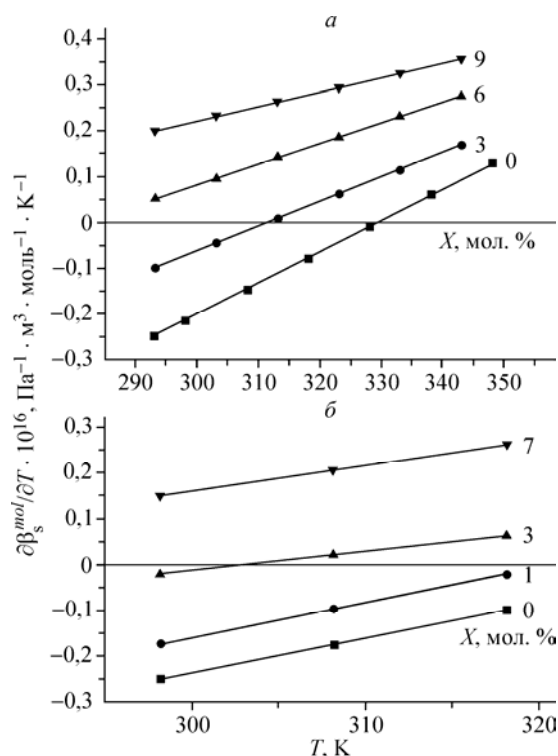


Рис. 4 (слева). Зависимость температурного коэффициента мольной адиабатической сжимаемости  $\partial\beta_s^{\text{mol}}/\partial T$  от температуры в водных растворах ДМФА (а) и диметилацетамида (б)

Рис. 5 (справа). Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия  $H_{A-A}^E$  в водных растворах ДМФА (1), диэтилформамида (2), диметилацетамида (3), диэтилацетамида (4) и гексаметилфосфортриамида (5) при 298,15 К

В работе [30] предложено для выявления концентрационной границы  $X^*$  использовать температурный коэффициент адиабатической молярной сжимаемости  $\partial\beta_s^{\text{mol}}/\partial T$  ( $\beta_s^{\text{mol}} = V^{\text{mol}}/u^2\rho$ , где  $V^{\text{mol}}$  — мольный объем). На сохранение ажурного каркаса водных растворов неэлектролитов при всех температурах указывают отрицательные значения этого коэффициента. На рис. 4 видно, что в разбавленных водных растворах ДМФА и диметилацетамида (расчет проведен по данным [31, 32]) переход отрицательных величин  $\partial\beta_s^{\text{mol}}/\partial T$  к положительным при 298,15 К наблюдается при  $\sim 0,05$  и  $\sim 0,04$  мольной доли амида соответственно. Для системы вода—ДМФА это хорошо согласуется с верхней границей I области составов (см. рис. 3), найденной при 298,15 К согласно подходу [28] и представленной в табл. 2. С увеличением размеров амидов происходит дальнейшее уменьшение ширины первой области составов (см. табл. 2). При анализе исследуемых растворов тот же вывод можно сделать, если в качестве предельной границы минимального возмущения сетки Н-связей воды использовать наличие водоподобного характера изменения коэффициента изотермической сжимаемости или минимума парциального молярного объема неэлектролита [5, 33].

На рис. 5 изображены энтальпийные функции взаимодействия амидов ( $H_{A-A}^E$ ) при 298,15 К (концентрационные области приведены только для системы вода—ГМФТ). Как показано ранее [11, 12], рост температуры слабо влияет на изменение границ этих областей. В смесях воды с апротонными амидами при 298,15 К наиболее протяженной оказалась III область растворов с высоким содержанием органического компонента (см. рис. 5). Причем с ростом молярного объема молекулы амида эта область расширяется от ДМФА к ГМФТ (см. табл. 2). Расчеты показывают, что величины  $H_{A-A}^E$  на этом концентрационном участке являются практически нулевыми, свидетельствуя о том, что состояние молекул амида в этой области составов сходно с их состоянием в чистом амиде. Спектроскопические данные [34] указывают на то, что в III области составов вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов, где одна молекула воды образует водородные связи с двумя молекулами ГМФТ. С убывлением концентрации ГМФТ до эквимольной концентрации количество гетероассоциатов состава 1:2 начинает уменьшаться при одновременном увеличении доли комплексов 1:1 [35].

Концентрационные границы структурных областей в водных растворах амидов при различных температурах

Система	T, К	Z	Y	II→III	Система	T, К	Z	Y	II→III
Вода—ГМФТ	298,15	0,02	0,13	0,37	Вода—ДМФА	298,15	0,05	0,42	0,62
Вода—ДМАА	298,15	0,05	0,40	0,60	Вода—ДМФА	318,15	0,03	0,42	0,62
Вода—ДЭАА	298,15	0,025	0,33	0,53	Вода—ДЭФА	298,15	0,025	0,35	0,55

Пр и м е ч а н и е. ДМАА — диметилацетамид, ДЭАА — диэтилацетамид, ДЭФА — диэтилформамид.

Для II области составов изучаемой смеси ( $0,13 < X < 0,37$ ) характерно появление заметно отрицательных значений функций  $H_A^E(X)$  и  $TS_A^E(X)$  [7], что свидетельствует о появлении в растворах свободных ОН-групп молекул воды, которые могут образовывать не только гетероассоциаты, но и кластеры, состоящие только из воды. На такую возможность, в частности, также указывают данные работы [36] о системе вода—диметилацетамид, интегральные и дифференциальные характеристики которой имеют близкое сходство с данными, полученными для исследуемой смеси. Кроме того, в этой области растворов взаимодействие между молекулами ГМФТ становится менее предпочтительным, чем в чистой жидкости (см. рис. 5), чему в значительной степени способствует чрезвычайно высокая электронодонорность этого амида.

Роль различных составляющих межмолекулярного взаимодействия в процессах структурообразования в растворах привлекает внимание многих исследователей [5, 6]. Среди различных подходов, используемых для подобного анализа, в последние десятилетия интенсивно используется теория Кирквуда—Баффа [37]:

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 \cdot dr, \quad (8)$$

где  $g_{ij}$  — функция радиального распределения молекулы  $i$  вокруг центральной молекулы  $j$ . В системе вода—ГМФТ эти величины рассчитывали так же, как в [11], с использованием данных [7, 16]. Интегралы  $G_{ij}$  позволяют оценить параметры предпочтительной сольватации (9), (10), показывающие отличие локальной концентрации (с индексом L) воды вокруг обоих компонентов исследуемой системы от молярной концентрации воды ( $X_W$ ) в объеме раствора:

$$\delta X_{WW}^L = X_{WW}^L - X_W, \quad (9)$$

$$\delta X_{WA}^L = X_{WA}^L - X_W. \quad (10)$$

В работе [38] показано, что для корректной оценки этих параметров необходимо использовать систему сравнения. В соответствии с этим уточненные параметры предпочтительной сольватации  $\delta X'_{WW}$  и  $\delta X'_{WA}$  в системе вода—ГМФТ были вычислены так же, как в работах [11, 12]. Зависимости  $\delta X'_{WW}(X)$  и  $\delta X'_{WA}(X)$  на рис. 6 представлены вместе с ранее полученными данными для водных растворов ДМФА и диметилацетамида [12].

Параметры предпочтительной сольватации в системе вода—ГМФТ дополняют набор термодинамических характеристик, полученный с использованием подходов [22, 28]. Во всей области составов этой системы наблюдается разрушение структуры воды ( $\delta X'_{WW} < 0$ ,  $\delta X'_{WW}^{\min} \sim 0,5$ ). При этом вода преимущественно сольватирует ГМФТ ( $\delta X'_{WA} > 0$ ,  $\delta X'_{WW}^{\max} \sim 0,15$ ). Расчеты показывают, что увеличение температуры в исследуемой системе сильнее отражается на предпочтительной сольватации воды водой  $\delta X'_{WW}$  и в меньшей степени влияет на величину  $\delta X'_{WA}$ , что ранее было установлено нами для водных растворов N-метилпирролидона [11] и диметилацетамида [12]. Концентрационная зависимость параметров предпочтительной сольватации однотипна во всех сравниваемых системах, кроме участка растворов с высоким содержанием амидов. Здесь проявляется тенденция воды к самоассоциации ( $\delta X'_{WW} > 0$ ) при отсутствии предпочтительной сольватации ДМФА и диметилацетамида ( $\delta X'_{WA} \sim 0$ ). Ранее подобная

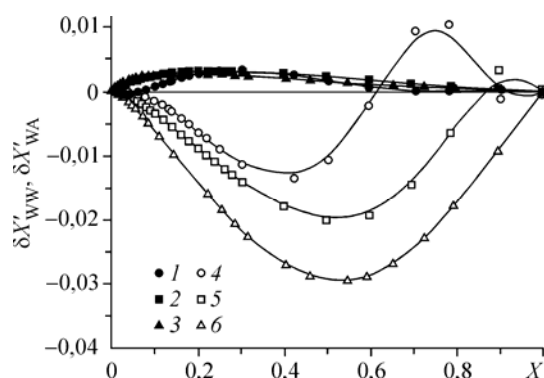


Рис. 6. Параметры предпочтительной сольватации  $\delta X'_{WA}$  (1—3) и  $\delta X'_{WW}$  (4—6) в первой сольватной оболочке компонентов водных растворов ДМФА (1, 4), диметилацетамида (2, 5) и гексаметилфосфортриамида (3, 6) при 298,15 К

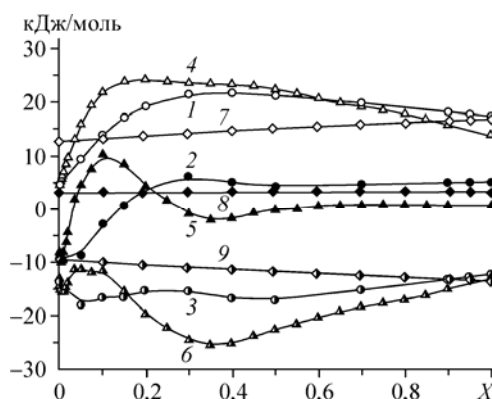


Рис. 7. Вклады  $\Delta E_r$  (1, 4, 7) и  $\Delta E_{int}$  (3, 6, 9) в энthalпии сольватации аргона (2, 5, 8) в системе вода—ДМФА (1—3), вода—гексаметилфосфортриамид (4—6) и ацетонитрил—ДМФА (7—9) при 298,15 К

тенденция была обнаружена на кривых зависимости  $H_{W-W}^E(X)$  (см. рис. 3). Причина этого может быть в том, что при высокой концентрации амидов карбоновых кислот, доля воды в смеси мала и практически вся она входит в состав ассоциатов  $H_2O \cdot 2\text{Амид}$  [34]. Однако имеющаяся в растворе незначительная доля комплексов  $H_2O \cdot \text{Амид}$  [39] способна ассоциироваться за счет молекул воды с гетероассоциатами обоих типов с образованием водных димеров, подобно поведению воды в водных растворах с высоким содержанием ацетона [29]. С ростом концентрации воды в растворе ( $X < 0,9$ ) ассоциация комплексов  $H_2O \cdot 2\text{ДМФА}$  и  $H_2O \cdot \text{ДМФА}$  протекает уже с образованием водных тримеров [39]. Доля комплексов состава 1:1 в этой области составов водных растворов ГМФТ выше, чем в этих смесях [7, 34], однако вероятность подобной ассоциации существенно ниже, так как этому в значительной степени препятствует десятикратная разница молярных объемов компонентов. Следует отметить наличие корреляции (высокой степени антибатности), наблюдаемой при сопоставлении функций  $H_{W-W}^E(X)$  и  $\delta X'_{WW}(X)$  в трех исследуемых водно-амидных системах.

Исследование растворимости газов давно используется для сравнения свойств водных растворов неэлектролитов. Данные работ [40, 41] указывают на различие энthalпийных характеристик сольватации аргона в водных растворах ДМФА и ГМФТ. Представляется интересным установить их причины, поскольку полученные выше характеристики этих систем также заметно отличаются. Известно [42, 43], что энthalпия сольватации ( $\Delta H_{solv}$ ) целиком определяется суммой вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя ( $\Delta E_{int}$ ) и вклада от реорганизации растворителя ( $\Delta E_r$ ), вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{solv} = \Delta E_{int} + \Delta E_r. \quad (11)$$

Способ оценки реорганизационного вклада показан в работе [44]:

$$\Delta E_r = T \Delta V_s^* \alpha / \beta_T, \quad (12)$$

где  $\Delta V_s^*$  — парциальный молярный объем растворенного газа. Величины  $\Delta V_s^*$  для аргона в водных растворах ДМФА и ГМФТ оценивали с помощью теории масштабных частиц [45], а необходимые для расчета параметры индивидуальных компонентов заимствованы в [6, 46, 47]. На рис. 7 представлены вклады  $\Delta E_r$  и  $\Delta E_{int}$  в водных растворах ГМФТ и ДМФА при 298,15 К, которые рассчитывали из соотношений (11) и (12). Энthalпия сольватации аргона в этих смесях [40, 41] приведена в стандарте Бен-Нейма [48]. Для сравнения на том же рисунке графически представлены данные об энthalпии сольватации аргона в системе ацетонитрил—ДМФА [49]. Для этой смеси характерно аддитивное увеличение вкладов  $|\Delta E_r|$  и  $|\Delta E_{int}|$

с ростом концентрации ДМФА. В этой неводной системе  $\Delta H_{\text{solv}}$  не зависит от состава смесей, а эндотермичность сольватации аргона определяется тем, что во всей области составов абсолютная величина вклада от реорганизации смешанного растворителя больше, чем вклад от взаимодействия аргона со смесью. Вклады  $\Delta E_r$  и  $\Delta E_{\text{int}}$  в обеих водных системах также имеют близкий порядок и противоположны по знаку, однако не являются аддитивными величинами. Экзотермичность сольватации аргона в растворах с низким содержанием неводного компонента обусловлена соотношением  $|\Delta E_r| < |\Delta E_{\text{int}}|$ . Иначе говоря, сольватация аргона экзотермична благодаря прямому взаимодействию аргона с компонентами системы вода—ГМФТ при исключительно низкой величине реорганизационного вклада в растворах с высоким содержанием воды. Это согласуется с выводами работ [50, 51], где показано, что экзотермичность сольватации неполярных неэлектролитов в воде обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием растворенное вещество—вода и малой положительной величиной вкладов  $\Delta E_r$ , а не усилением взаимодействия молекул воды друг с другом. Однако уже при  $X > 0,05$  в растворах ГМФТ и при  $X > 0,17$  в растворах ДМФА сольватация аргона протекает эндотермично вследствие  $|\Delta E_r| > |\Delta E_{\text{int}}|$ . Легко заметить (см. рис. 7), что вид функции  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  в системе вода—ДМФА определяет зависимость  $\Delta E_r(X)$ , поскольку величины  $\Delta E_{\text{int}}$  во всем концентрационном диапазоне близки к постоянным. В области средних концентраций на кривой зависимости  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  в системе вода—ГМФТ вследствие сильно отрицательного вклада  $\Delta E_{\text{int}}(X)$  появляется участок составов, где сольватация аргона экзотермична. Поскольку при  $X > 0,5$  вклады от взаимодействия и реорганизации в этой смеси становятся тождественными, то сольватация протекает атермично. Представляется достаточно очевидным, что экстремальный вид функций  $\Delta H_{\text{solv}}(X)$  в водных растворах ГМФТ и ДМФА обусловлен наличием максимума на графике зависимости  $\Delta E_r(X)$  в обеих смесях.

Таким образом, анализ полученных термодинамических параметров водных растворов ГМФТ при 298,15 К указывает на то, что в этой системе имеются три концентрационные области растворов с доминирующей структурной организацией, а также область переходной структуры  $0,02 < X < 0,13$ . С ростом концентрации ГМФТ происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды из маловозмущенного состояния с ее последующим разрушением при  $X \sim 0,15$ . Резкое уменьшение специфической составляющей и рост неспецифического вклада в полной энергии межмолекулярного взаимодействия в области  $X < 0,13$  является дополнительным подтверждением того, что наиболее существенные изменения структуры воды происходят в этом концентрационном диапазоне. На участке  $0,13 < X < 0,37$ , вероятнее всего, одновременно присутствуют структурные образования обоих компонентов, а также их гетероассоциаты различного состава. В самой протяженной области составов при  $0,37 < X < 1$  вода преимущественно диспергирована на мономерные молекулы и входит в состав гетероассоциатов состава 1:1 и 1:2. В растворах ДМФА и диметилацетамида, в отличие от системы вода—ГМФТ, наблюдается самоассоциация водно-амидных комплексов на отрезке составов с их высоким содержанием. Это приводит к образованию ассоциатов вода—вода, указывая на появление области растворов с микрогетерогенным строением. В системе вода—ГМФТ все концентрационные области, кроме последней, существенно сужены, а параметр  $\delta X'_{\text{ww}}$  является наименьшим, что указывает на более сильное разрушающее воздействие этого амида на воду относительно более компактных амидов карбоновых кислот. Экстремальный вид обеих изотерм энтальпии сольватации аргона в водных растворах ГМФТ и ДМФА обусловлен наличием максимумов на графиках концентрационной зависимости реорганизационного вклада в этих смесях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: Химия, 1989.
2. Норман А. // Успехи химии. – 1970. – **39**, № 6. – С. 990 – 1049.
3. Кесслер Ю.М., Емелин В.П., Мишустин А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 1975. – **16**, № 5. – С. 797 – 895.



4. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. // Там же. – 1977. – **18**, № 3. – С. 587 – 603.
5. Belousov V.P., Rapov M.Y. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. – L., Tokyo: Boca Raton, CRC Press, 1994.
6. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
7. Зайцев А.Л., Ноговицын Е.А., Зайчиков А.М. и др. // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 4. – С. 906 – 913.
8. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Therm. Anal. – 1995. – **45**, N 4. – P. 687 – 693.
9. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 2. – С. 275 – 280.
10. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 11. – С. 1789 – 1796.
11. Зайчиков А.М. // Там же. – 2006. – **76**, № 4. – С. 660 – 667.
12. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77 – S84.
13. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 6. – С. 1016 – 1018.
14. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Там же. – 2003. – **77**, № 8. – С. 1456 – 1462.
15. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 889 – 895.
16. Кийко С.М., Иванова Е.Ф. // Вестн. ХГУ. – 2003. – **33**, № 596. – С. 160 – 162.
17. Chebib H., Jambon C., Merlin J.C. et al. // J. Chem. Phys. – 1984. – **81**, N 2. – P. 99 – 108.
18. Колкер А.М., Куликов М.В., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1985. – **28**, № 6. – С. 11 – 14.
19. Nain A.K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2006. – **79**, N 11. – P. 1688 – 1695.
20. Tamura K., Murakami S., Akagi Y. et al. // J. Solut. Chem. – 1994. – **23**, N 2. – P. 263 – 273.
21. Kolker A.M., Kulikov M.V., Krestov A.G. // Thermochim. Acta. – 1992. – **211**, N 1. – P. 73 – 84.
22. Dack M.R. // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643 – 1648.
23. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 959 – 962.
24. Mayer U. // Monatsh. Chem. – 1979. – **110**, N 1. – S. 191 – 199.
25. Miyanaga S., Tamura K., Murakami S. // J. Therm. Anal. – 1992. – **38**, N 8. – P. 1767 – 1774.
26. Chalaris M., Samios J. // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 19. – P. 8581 – 8594.
27. Bittrich H.J., Kirsch D. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). – 1975. – **256**, N 5. – S. 808 – 813.
28. Koga Y. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172 – 5181.
29. Буцуев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы. – М.: Наука, 2002. – С. 255 – 313.
30. Гринева О.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 185 – 191.
31. Ларионов Н.И., Дмитриева Н.А., Горячко Г.В. // Применение ультразвуки к исследованию веществ. – М.: МОПИ, 1957. – № 7. – С. 75 – 90.
32. Endo H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1973. – **46**, N 4. – P. 1106 – 1111.
33. Lyashchenko A.K., Goncharov V.S., Iijima T. et al. // Ibid. – 1980. – **53**, N 7. – P. 1888 – 1891.
34. Burneau A. // J. Mol. Liq. – 1990. – **46**, N 1. – P. 99 – 127.
35. Девятков Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И. // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 3. – С. 853 – 854.
36. Takamuku T., Matsuo D., Tabata M. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 25. – P. 6070 – 6078.
37. Kirkwood J.G., Buff F.P. // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**, N 6. – P. 774 – 777.
38. Matteoli E. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 47. – P. 9800 – 9810.
39. Lei Y., Li H., Pan H., Han S. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**, N 10. – P. 1574 – 1583.
40. Савельев В.И. Особенности гетерофункциональных межмолекулярных взаимодействий в водных растворах гексаметилфосфортриамида, диметилформамида, 1,4-диоксана и формамида: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: Иваново: ИГХТУ, 2000.
41. Душина Г.Н. Структурные особенности водных растворов гексаметилфосфортриамида и третичного бутанола из данных по растворимости благородных газов (He, Ar, Kr), плотности и вязкости 273—318 К: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: Иваново: ИХТИ, 1984.
42. Jorgensen W.L., Gao J., Ravimohan C. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 16. – P. 3470 – 3473.
43. Guillot B., Guissani Y. // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**, N 10. – P. 8075 – 8094.
44. Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866 – 6878.
45. Lee B. // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112 – 118.
46. Eastel A.J., Wolf L.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 11. – P. 2821 – 2833.
47. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. – 1991. – **61**, № 12. – С. 3226 – 3232.
48. Ven-Naim A. // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475 – 487.
49. Пачулия З.В. Исследование характера межчастичного взаимодействия в диметилформамиде, ацетонитриле, метаноле и их смесях методами растворимости благородного газа, плотности и вязкости 273—318 К: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: Иваново: ИХТИ, 1985.
50. Gallicchio E., Kubo M.M., Levy R.M. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 26. – P. 6271 – 6285.
51. Ashbaugh H.S., Pratt L.R. // Rev. Mod. Phys. – 2006. – **78**, N 1. – P. 159 – 178.