

УДК 54[7.266::4.353.21:342-14+147.2+145.2+4]

## СОЛЬВАТНОЕ СОСТОЯНИЕ И СЕЛЕКТИВНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ D-СОРБИТА В СРЕДЕ ВОДА – ДИМЕТИЛФОРМАМИД ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

*К.А. Игнатьева, А.А. Чернов, А.В. Рубанов, Ф.В. Девятков*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

Методами поляриметрии и математического моделирования установлено сольватное состояние D-сорбита в системе вода – диметилформамид (ДМФА) (от 0 до 1.0 м.д.) Определены состав и константы образования гетеросольватов D-сорбит – вода – ДМФА. Приведено доленое распределение D-сорбита по гетеросольватам. Установлено, что при мольной доле ДМФА, не большей 0.7, селективным растворителем является ДМФА, что согласуется с его большей нуклеофильностью по сравнению с водой. При мольной доле ДМФА, большей 0.7, наблюдается инверсия сольвоселективности, и вода становится селективным растворителем. В условиях эксперимента произошло замещение 12 молекул воды гидратной оболочки на 6 молекул ДМФА. Предположена последовательность замещения молекул воды.

**Ключевые слова:** D-сорбит, пересольватация, селективная сольватация, водно-органический растворитель, диметилформамид, диполярный апротонный растворитель, вода, поляриметрия, термодинамические характеристики

### Введение

Использование растворителя как средства управления химическими процессами известно уже более двух десятилетий [1]. Бинарный водно-органический растворитель путем варьирования состава позволяет получать совокупность сред, дающих возможность через смену сольватного окружения реагентов прямо влиять на характеристики реакций. В этом аспекте знание стехиометрии и констант образования гетеросольватов, а также характеристик преимущественной (селективной) сольватации в бинарных растворителях переменного состава имеет принципиальное значение [2].

Объектом исследования была выбрана система D-сорбит – вода – диметилформамид. D-сорбит – оптически активный шестиатомный спирт, участвующий в биохимических процессах и имеющий различные практические приложения, способный выступать в качестве лиганда. На рис. 1 представлена модель молекулы D-сорбита в вакууме [3], где обозначены атомы углерода (С), кислорода (О) и соответствующим образом пронумерованы.

Строение D-сорбита предусматривает возможность образования в водном растворе многочисленных водородных связей (как внутримолекулярных с участием мостиковых молекул воды, так и межмолекулярных). Согласно [4] спиртовая

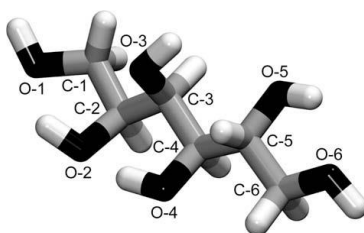


Рис. 1. Трехмерная модель молекулы D-сорбита в вакууме [3]

гидроксогруппа углеводов способна образовывать три водородные связи длиной 0.27 нм с молекулами воды при отсутствии конкурирующих внутримолекулярных связей. Исследование конформационного состояния D-сорбита в 3 М водном растворе при 300 К выявило [3] наличие нескольких устойчивых конформеров и образование внутри- и межмолекулярных водородных связей длиной порядка 3.5 Å и углом (H–O···H) более 120°. При этом гидроксогруппы при 2-м и 4-м атомах углерода (рис. 1) более склонны к образованию внутримолекулярной водородной связи, чем другие.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Постановка задачи.** По способности сольватировать протондонорные группы вода заметно уступает ДМФА (донорные числа равны соответственно 18.0 и 26.6 [5], а дипольные моменты – 1.85 и 3.86 D [6]). Очевидно, что в водно-диметилформамидном растворителе по мере роста содержания ДМФА следует ожидать эффективного замещения молекул воды, связанных с протонами гидроксильных групп на молекулы диметилформаида [6-8]. Количественное описание этого процесса и является целью настоящей работы.

Для решения поставленной задачи был использован комплекс методов: поляриметрии и математического моделирования. Подробно этапы моделирования по программе CPESP (Complex formation Parameters of Equilibrium in Solutions with Solid Phases) многокомпонентных систем по данным различных физических и физико-химических методов приведены в монографии [9]. При моделировании равновесий пересольватации D-сорбита принимали во внимание, что ДМФА связан с молекулами воды в ассоциаты [10] за счет водородных связей. Это взаимодействие понижает «свободную» концентрацию обоих соразтворителей, и учет этого обстоятельства обязателен для корректного термодинамического описания системы.

### 1.2. Методика эксперимента.

**Физико-химические измерения, оборудование.** Оптическую активность растворов определяли на автоматическом фотоэлектрическом поляриметре POLAMAT A. Его основные характеристики: точность 0.01°, источник излучения – ртутная лампа высокого давления St 50, АДФ-поляризаторы по Глэн – Томпсону, термостатируемая постель для трубок длиной 230 мм.

Количественной мерой естественной оптической активности вещества является угол поворота плоскости поляризации ( $\alpha$ ) в градусах плоскополяризованного света. Так как эта величина зависит от множества факторов, в том числе

от концентрации раствора, длины кюветы и др., характеристической величиной для изучения поведения оптически активного вещества в зависимости от условий эксперимента является угол молярного оптического вращения  $[\alpha_n]_{\lambda}^t$ , град·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>:

$$[\alpha_n]_{\lambda}^t = \frac{M}{100} \cdot [\alpha_m]_{\lambda}^t = \frac{M}{100} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{lC_m}, \quad (1)$$

где  $C_m$  – молярная концентрация оптически активного вещества, моль/л,  $l$  – длина кюветы, дм,  $[\alpha_m]_{\lambda}^t$  – удельный угол вращения,  $\alpha$  – измеренный угол вращения плоскости поляризованного света, градус,  $M$  – молекулярная масса исследуемого вещества, г/моль,  $\lambda$  – длина волны света,  $t$  – температура, °С.

Суммарное вращение определяется двумя самостоятельными вкладами:

- конфигурационный вклад, рассчитываемый на основе сравнения тензоров поляризуемости групп, окружающих асимметрический атом;
- конформационный вклад, величина которого заметно зависит от того, имеются ли в соединении условия для создания форм, закрепленных водородными связями, или существует лишь обычное конформационное равновесие.

Конфигурационный вклад, рассчитываемый обычно по схеме Брюстера, не меняется при смене растворителя [11]. Конформационный же вклад в данном случае является определяющим. Поскольку каждый из конформеров имеет собственную величину молекулярного вращения  $[\alpha_n]_{\lambda i}^t$ , измеряемая величина является аддитивной:

$$[\alpha_n]_{\lambda}^t = \sum_{i=1}^N [\alpha_n]_{\lambda i}^t \cdot \alpha_i, \quad (2)$$

где  $N$  – количество форм гетеросольватов оптически активного соединения,  $\alpha_i$  – доля накопления  $i$ -го гетеросольвата.

При варьировании состава бинарного водно-органического растворителя доля накопления каждого конформера  $\alpha_i$  меняется ввиду изменения ближайшего сольватного окружения. Это позволяет использовать поляризацию в качестве метода изучения сольватного состояния оптически активных молекул [12].

**Реагенты.** В работе использовали D-сорбит марки «ч.д.а.», трижды перекристаллизованный из 25%-го водного этанола, соляную кислоту и гидроксид калия марки «ч.д.а.». Растворитель ДМФА марки «ч.д.а.» очищали по методикам, описанным в [13, 14]. Концентрация D-сорбита задавалась точной навеской. Поляриметрические измерения проводили на длине волны 366 нм. Длина измерительной кюветы 2 дм. Все измерения проводили при постоянной температуре  $25.0 \pm 0.1$  °С.

**Расчеты.** Экспериментальные данные обрабатывали по программе CPESSP. Рассматриваемая программа позволяет в случае многокомпонентных систем определять константы образования и физико-химические параметры комплексов. Суть программы заключается в нахождении в ходе итерационной процедуры минимума функционала  $F$ :

$$F = \sum_{k=1}^N [(Q_{k, \text{эксп}} - Q_{k, \text{теор}}) \cdot \omega_k^{-1}]^2, \quad (3)$$

где  $Q_{k, \text{эксп}}$  и  $Q_{k, \text{теор}}$  – экспериментально измеряемое свойство раствора в  $k$ -м эксперименте и его теоретический аналог соответственно,  $N$  – число экспериментов,  $\omega_k$  – среднеквадратичная ошибка. При этом

$$Q_{\text{теор}} = f(\beta_{i..n}, \alpha_{i..n}, \chi_{i..n}, \xi_{i..n}), \quad (4)$$

Здесь  $\beta_i$  и  $\chi_i$  – константа образования и физико-химический параметр  $i$ -го комплекса,  $\alpha_i$  – его доля накопления,  $\xi_i$  – матрица стехиометрических коэффициентов.

Оценка достоверности полученных результатов проводится по критерию Фишера [15]:

$$F_{\text{кр}} = \sigma^2 / \sigma_{\text{эксп}}^2 \leq F_{v_1, v_2, p}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{эксп}}$  – дисперсии расчета и эксперимента соответственно,  $v_1$  и  $v_2$  – число степеней свободы числителя и знаменателя (5),  $p$  – заданный уровень значимости критерия.

Так как

$$\sigma^2 = F_{\text{мин}} / (N - 2n), \quad (6)$$

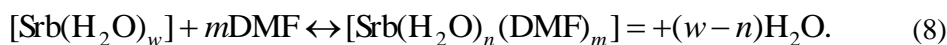
то

$$F_{\text{кр}} = \frac{F_{\text{мин}}}{F_{v_1, v_2, p} \cdot \sigma_{\text{эксп}}^2 (N - 2n)} \leq 1 \quad (7)$$

Выполнение неравенства (7) означает, что найденное решение соответствует истинному с вероятностью, близкой к  $(1 - p)$  [16].

## 2. Обсуждение результатов

**2.1. Сольватное состояние D-сорбита в растворителе вода – ДМФА.** Как отмечалось ранее, изменение сольватного состояния D-сорбита приводит к сдвигу конформационного равновесия, поскольку при этом меняется барьер вращения вокруг связи C–C, что отражается на величине угла оптического вращения  $[\alpha_m]_t$ . На рис. 2 представлены полученные в ходе эксперимента поляриметрические данные для сорбита при изменении содержания ДМФА от 0 до 100% мольных долей. Очевидно, что по мере добавления ДМФА происходит смена сольватного состояния сорбита, что проявляется не только в изменении значения  $[\alpha_m]_t$ , но и в смене его знака. Равновесия в общем случае можно описать уравнением



Для однозначного определения стехиометрии достаточно знать параметры  $m$  и  $(w - n)$ , то есть следует установить, какое количество молекул воды вытесняется первой и каждой последующей молекулой ДМФА при образовании Н-связи  $-\text{CH}-\text{O}-\text{H}^{\delta+} \dots \delta-\text{O}=\text{CH}-$  по мере увеличения содержания ДМФА в бинарном растворителе. К сожалению, значение параметра  $w$  неизвестно, однако ясно [4], что оно не может быть больше 18 (по три  $\text{H}_2\text{O}$  на каждую ОН-группу). Понятно также, что максимальное значение параметра  $m$  не может превышать шести, так как D-сорбит является шестиатомным спиртом.

Математическое моделирование поляриметрических данных (рис. 2) позволило предложить адекватную модель (стехиометрию и константы равновесия

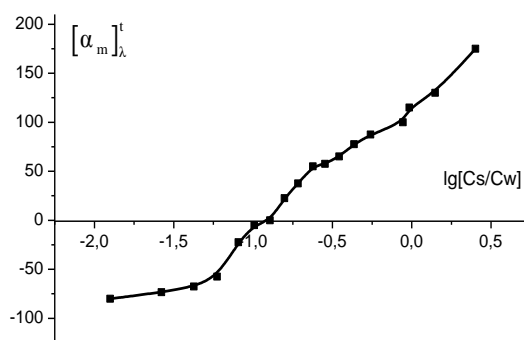


Рис. 2. Зависимость угла молярного оптического вращения  $[\alpha_m]_{\lambda}^t$  от состава бинарного растворителя в системе D-сорбит – вода – ДМФА ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ).  $C_s$  – молярная концентрация ДМФА,  $C_w$  – молярная концентрация воды в смешанном растворителе,  $C(\text{Srb}) = 0.2000 \text{ моль/л}$ , длина кюветы  $l = 2 \text{ дм}$

Табл. 1

Формы сольватов D-сорбита в системе вода – ДМФА,  $F_{\text{кр}} = 0.76$

№	Стехиометрия			$[\alpha]_{366}^{20}, \delta \leq 0/4,$ $10^2 \text{ град} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg \beta_n, \delta \leq 0.2$ ( $\alpha_{\text{max накопл.}}$ , %)	Формула сольвата
	Srb	DMF	H <sub>2</sub> O			
	1	<i>m</i>	<i>w-n</i>			
1	1	0	<i>w-0</i>	-80.0	0 (100)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_w$
2	1	1	<i>w-1</i>	16.6	3.9 (8)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-1}(\text{DMF})$
3	1	1	<i>w-2</i>	12.8	5.7 (14)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-2}(\text{DMF})$
4	1	2	<i>w-4</i>	-18.0	12.6 (91)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-4}(\text{DMF})_2$
5	1	3	<i>w-6</i>	28.6	14.8 (5)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-6}(\text{DMF})_3$
6	1	4	<i>w-8</i>	60.0	22.2 (89)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-8}(\text{DMF})_4$
7	1	5	<i>w-10</i>	98.5	25.3 (92)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-10}(\text{DMF})_5$
8	1	6	<i>w-11</i>	117.5	25.3 (97)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-11}(\text{DMF})_6$
9	1	6	<i>w-12</i>	74.1	21.3 (97)	$\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-12}(\text{DMF})_6$

образования сольватов  $\beta$ ), углы молярного оптического вращения гетеросольватных форм D-сорбита (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 данные позволили рассчитать долевое распределение сорбита по сольватам (рис. 3). Анализируя стехиометрию пересольватации и долевое распределение, следует обратить внимание, что при вхождении 1-й и 6-й молекул ДМФА одновременно сосуществуют конформеры, «потерявшие» одну и две молекулы воды. При координации по протонам гидроксильных групп 2-й, 3-й, 4-й и 5-й молекул ДМФА в массу растворителя на каждой стадии элиминируется по две молекулы воды. Очевидно, что вторжение «гигантской» (по сравнению с водой) молекулы ДМФА в 1-ю сольватную оболочку вызывает существенные стерические эффекты, что, в свою очередь, вызывает отщепление не только молекулы воды, связанной по типу  $-\text{OH} \cdots \text{OH}_2$ , но и второй, свя-

занной по неподеленной паре кислорода гидроксогруппы



По всей видимости 1-я и 6-я молекулы ДМФА сольватируют концевые гидроксогруппы, в случае которых пространственные затруднения существенно снижены.

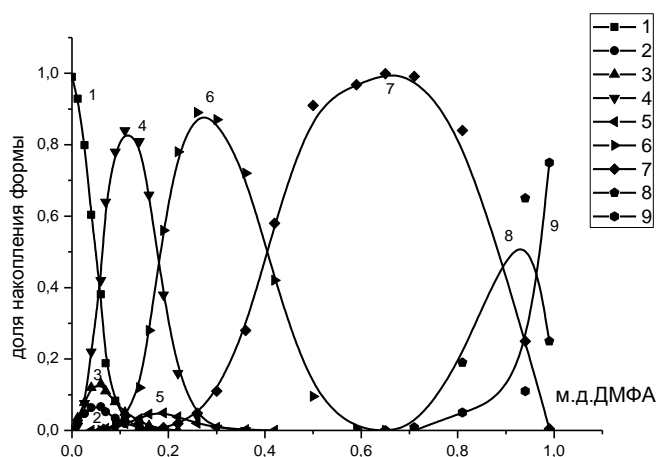


Рис. 3. Зависимость долей накопления гетеросольватов  $\text{Srб}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DMFA})_m$  в бинарном растворителе вода – ДМФА от мольной доли ДМФА; нумерация форм соответствует табл. 1

**2.2. Селективность сольватации.** Как известно, под селективной сольватацией понимают иное, чем в массе бинарного ( $\text{Solv1} + \text{Solv2}$ ) растворителя, соотношение компонентов растворителя в ближайшем окружении сольватируемой частицы. При этом в качестве параметра селективности рассматривают [12] соотношение между  $X_2'$  и  $X_2^0$ , где  $X_2'$  и  $X_2^0$  – мольная доля  $\text{Solv2}$  в ближайшем окружении частицы и в массе бинарного растворителя соответственно.

Очевидно, что для количественной характеристики сольвоселективности в бинарных растворителях достаточно определить значение  $X_2'$ , поскольку  $X_2^0$  задается условиями эксперимента. Прямо, не вводя каких-либо допущений, как, например, в [17],  $X_2'$  можно рассчитать, исходя из следующих соображений: если сольватное состояние частицы А в водно-органическом растворителе представить как  $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Solv})_m]$ , то  $X_2'$  для данного ( $i$ -го) сольвата будет равно [12]:

$$X_2'(i) = \frac{m}{n+m}. \quad (9)$$

Параметр  $X_2'$  – среднее значение для растворителя некоторого состава  $X_2^0$  – определяется соотношением:

$$X_2' = \sum_{i=1}^N \alpha_i X_2'(i), \quad (10)$$

где  $\alpha_i$  – доля  $i$ -го сольвата,  $N$  – число сольватов в растворе. Таким образом, зная константы равновесия (8) и пользуясь законом действующих масс и уравнением материального баланса, можно найти  $\alpha_i$  и, следовательно,  $X_2'$ .

Была рассмотрена сольватация протонодонорных групп D-сорбита в бинарном растворителе вода – ДМФА при фиксированном значении параметра  $w = 12$  (уравнение (8)) и определен характер зависимости (рис. 4)

$$X_2' = f(X_2^0), \quad (11)$$

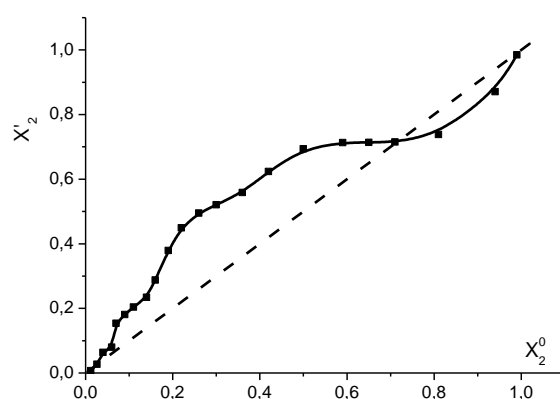


Рис. 4. К селективной сольватации D-сорбита в бинарном растворителе: зависимость  $X_2'$  от  $X_2^0$ ; штрих-пунктирная линия соответствует отсутствию селективности сольватации

Очевидно, что при  $X_2^0 \leq 0.7$  представления о селективности сольватации в данной системе полностью соответствуют большей нуклеофильности диметилформамида по сравнению с водой. Однако при  $X_2^0 > 0.7$  наблюдается инверсия сольвоселективности. Эта область совпадает (см. рис. 3) с вхождением в сольватную оболочку D-сорбита последней, шестой молекулы ДМФА и выходом, причем поэтапным, двух последних молекул воды, которые, по-видимому, в состоянии максимально использовать свои возможности (два протона и две неподеленные электронные пары) для электростатических взаимодействий внутри сложноорганизованной структуры пента-ДМФА-сольвата  $\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_{w-10}(\text{DMF})_5$ .

#### Литература

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Balk R. W., Somsen G. Preferential solvation and hydrophobic hydration of polyols in mixtures of water and N,N-dimethylformamide // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, No 23. – P. 5093–5097.
3. Lerbret A., Mason P.E., Venable R.M., Cesaro A., Saboungi M.-L., Pastor R.W., Brady J.W. Molecular dynamics studies of the conformation of sorbitol // Carbohydr. Res. – 2009. – V. 344, No 16. – P. 2229–2235. – doi: 10.1016/j.carres.2009.08.003.
4. Brady J.W., Schmidt R.K. The role of hydrogen bonding in carbohydrates: molecular dynamics simulations of maltose in aqueous solution // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97, No 4. – P. 958–966.
5. Gutmann V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. – N. Y., Wien: Springer Verlag, 1968. – 268 p.
6. Physical Chemistry of Organic Solvents Systems / Ed. by A.K. Covington, T. Dickinson. – London; N. Y.: Plenum Press, 1973. – 823 p.
7. Райхардт Х. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
8. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.

9. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. - 288 с.
10. Девятков Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И. Ассоциаты вода – диполярный апротонный растворитель по данным ПМР-спектроскопии // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 3. – С. 853–864.
11. Брюстер Дж. Спиральная модель оптической активности // Избранные проблемы стереохимии / Под ред. В.И. Соколова. – М.: Мир, 1970. – С. 217–283.
12. Девятков Ф.В., Сафина В.Ф., Сальников Ю.И., Ноздрина О.А. Селективная сольватация катионов и протонодоноров в смесях вода – диполярный апротонный растворитель // Координационная химия. – 1998. – Т. 24, № 7. – С. 557–565.
13. Thomas A.B., Rochow E.G. Conductance studies of organometallic chlorides of group IYB and hydrogen chloride in N,N-dimethylformamide. Some observations about the purification of the solvent // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, No 8. – P. 1843–1848.
14. Беккер Г., Бергер В., Домике Г. и др. Органикум. Практикум по органической химии: в 2 т. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – 442 с.
15. Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н. Методы математической обработки результатов физико-химического исследования комплексных соединений // Усп. химии. – 1978. – Т. 47, № 12. – С. 2134–2159.
16. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.К., Кумок В.Н., Марьянов Б.М., Никишина Л.Е. Математические вопросы исследования химических равновесий. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978. – 232 с.
17. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. Комплексообразование в неводных средах. – М.: Наука, 1989. – 256 с.

Поступила в редакцию  
16.02.16

---

**Игнатъева Клара Александровна**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [ToKlara@yandex.ru](mailto:ToKlara@yandex.ru)

**Чернов Александр Анатольевич**, выпускник кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [sbchernov@mail.ru](mailto:sbchernov@mail.ru)

**Рубанов Алексей Владимирович**, инженер кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [arubanov@rambler.ru](mailto:arubanov@rambler.ru)

**Девятков Федор Владимирович**, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [fedor.devyatov@kpfu.ru](mailto:fedor.devyatov@kpfu.ru)



**Solvation State and Selective Solvation of D-Sorbitol in Water-Dimethylformamide Medium of Varying Composition**

K.A. Ignat'eva\*, A.A. Chernov\*\*, A.V. Rubanov\*\*\*, F.V. Devyatov\*\*\*\*

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: \*ToKlara@yandex.ru, \*\*sbchernov@mail.ru, \*\*\*arubanov@rambler.ru,  
\*\*\*\*fedor.devyatov@kpfu.ru

Received February 16, 2016

**Abstract**

The solvation state of D-sorbitol has been determined in water-dimethylformamide (DMF) system (from 0 to 10 m.p.) using the method of polarimetry. The composition and formation constants of D-sorbitol – water – DMF heterosolvates have been obtained. The molar parts of D-sorbitol in heterosolvates have been found. It has been revealed that DMF acts as a selective solvent when its content is minimum (not higher than 0.7 m.p.), which is consistent with its higher nucleophilicity compared to water. If DMF concentration is higher than 0.7 m.p., there is inversion in solvation selectivity with water becoming a selective solvent. Under the experimental conditions, 12 water molecules in hydration shells were substituted with 6 DMF molecules. The substitution sequence of water molecules has been suggested.

**Keywords:** D-sorbitol, resolution, selective solvation, aqueous-organic solvent, dimethylformamide, dipolar aprotic solvent, water, polarimetry, thermodynamical characteristics

**Figure captions**

Fig. 1. 3D model of D-sorbitol molecule in vacuum [3].

Fig. 2. Dependence of the molar optical rotation angle  $[\alpha_m]_\lambda^t$  on the composition of binary solvent in D-sorbitol – water – DMF system ( $T = 298$  K,  $\lambda = 366$  nm).  $C_s$  – molar concentration of DMF,  $C_w$  – molar concentration of water in mixed solvent,  $C(\text{Srb}) = 0.2000$  mole/l, cuvette length  $l = 2$  dm.

Fig. 3. Dependence of  $\text{Srb}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DMFA})_m$  heterosolvates accumulation parts in the water – DMF binary solvent on DAS molar part; numbering of the forms is the same as in Table 1.

Fig. 4. To selective solvation of D-sorbitol in the binary solvent: dependence of  $X_2'$  on  $X_2^0$ ; dash-and-dot line designates the absence of solvation selectivity.

**References**

1. Fialkov Yu.Ya. Control of Chemical Processes by Means of Solvents. Leningrad, Khimiya, 1990. 240 p. (In Russian)
2. Balk R.W., Somsen G. Preferential solvation and hydrophobic hydration of polyols in mixtures of water and N,N-dimethylformamide. *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, no. 23, pp. 5093–5097.
3. Lerbret A., Mason P. E., Venable R. M., Cesaro A., Saboungi M.-L., Pastor R.W., Brady J.W. Molecular dynamics studies of the conformation of sorbitol. *Carbohydr. Res.*, 2009, vol. 344, no. 16, pp. 2229–2235. doi: 10.1016/j.carres.2009.08.003.
4. Brady J.W., Schmidt R.K. The role of hydrogen bonding in carbohydrates: molecular dynamics simulations of maltose in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 4, pp. 958–966.
5. Gutmann V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. New York, Wien, Springer Verlag, 1968. 268 p.
6. Physical Chemistry of Organic Solvents Systems. Covington A.K., Dickinson T. (Eds.). London, New York, Plenum Press, 1973. 823 p.

7. Reihardt H. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Moscow, Mir, 1991. 763 p. (In Russian)
8. Fialkov Yu.Ya., Zhitomirskii A.N., Tarasenko Yu.A. Physical Chemistry of Non-Aqueous Solutions. Leningrad, Khimiya, 1973. 376 p. (In Russian)
9. Sal'nikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. Polynuclear Complexes in Solutions. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
10. Devyatov F.V., Nepryakhin A.E., Mustafina A.R., Sal'nikov Yu.I. Aqua-bypolar aprotic solvent associates based on PMR data. *Zh. Fiz. Khim.*, 1990, vol. 64, no. 3, pp. 853 – 864. (In Russian)
11. Brewster J. Spiral model of optical activity. *Izbrannye problemy stereokhimii* [Selected Problems of Stereochemistry]. Sokolov V.I. (Ed.). Moscow, Mir, 1970, pp. 217–283.
12. Devyatov F.V., Safina V.F., Sal'nikov Yu.I., Nozdrina O.A. Selective solvation of cations and proton donors in the water-dipolar aprotic solvent mixtures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1998, vol. 24, no. 7, pp. 521–524.
13. Thomas A.B., Rochow E.G. Conductance studies of organometalic chlorides of group IYB and hydrogen chloride in N,N-dimethylformamide. Some observations about the purification of the solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, no. 8, pp. 1843–1848.
14. Becker H.G., Berger W., Domschke G. Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum. Transl., 2 vol. Moscow, Mir, 1979, 442 p. (In Russian)
15. Shcherbakova E.S., Goldshtein I.P., Gur'yanova E.N. Methods for mathematical processing of results from the physicochemical studies of complex compounds. *Usp. Khim.*, 1978, vol. 47, no. 12, pp. 2134–2159. (In Russian)
16. Shcherbakova E.S., Bugaevskii A.A., Karpov I.K., Kumok V.N., Mar'yanov B.M., Nikishina L.E. Mathematical Questions in Studying Chemical Equilibria. Tomsk, Izd. Tomsk. Univ., 1978. 232 p. (In Russian)
17. Krestov G.A., Afanas'ev V.N., Agafonov A.V. Complex Formation in Non-Aqueous Solutions. Moscow, Nauka, 1989. 256 p. (In Russian)

**Для цитирования:** Игнатъева К.А., Чернов А.А., Рубанов А.В., Деятов Ф.В. Сольватное состояние и селективная сольватация D-сорбита в среде вода – диметилформамид переменного состава // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 2. – С. 187–196.

**For citation:** Ignat'eva K.A., Chernov A.A., Rubanov A.V., Devyatov F.V. Solvation state and selective solvation of D-sorbitol in water-dimethylformamide medium of varying composition. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 2, pp. 187–196. (In Russian)