

УДК: 546.212:546.284+544.72+544.35:579.6

**В.В. Туров¹, В.В. Гончарук², В.М. Огенко³, Т.В. Крупская¹,
М.Д. Цапко⁴**

**ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев;

²Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского,
НАН Украины, г. Киев;

³Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского,
НАН Украины, г. Киев;

⁴Национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина
v_turov@ukr.net

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР-спектроскопии изучены изотопные эффекты при адсорбции воды и соляной кислоты поверхностью нанокремнезема А-300 и в частично дегидратированных клетках Saccharomyces cerevisiae. Показано, что замена протия на дейтерий приводит к росту количества воды, связанной с кремнеземом. Для растворов H(D)₂O – H(D)Cl характерно формирование нескольких типов кластерных структур, отличающихся концентрацией кислоты. Соотношение интенсивностей сигналов, соответствующих разным типам кластеров, существенно зависит от изотопного состава, и для образцов, обогащенных дейтерием, смещается в сторону менее ассоциированных форм воды.

Ключевые слова: дейтерий, изотопный эффект, кластеры воды.

Введение. Изотопные эффекты обусловлены различием в атомных массах изотопов. Они влияют на такие свойства изотопных соединений, как плотность, вязкость, показатель преломления, коэффициент диффузии, удельный заряд ионов и др. [1]. Кроме того, различие масс изотопных атомов вызывает изменение уровней поступательной, вращательной и колебательной энергии молекул при их изотопном заме-

© В.В. Туров, В.В. Гончарук, В.М. Огенко, Т.В. Крупская, М.Д. Цапко, 2015

щении, что приводит к различию колебательно-вращательных спектров изотопных соединений [2]. Изменение энергетических уровней, в свою очередь, вызывает изменение термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, теплопроводность, теплоты испарения и плавления, температуры кипения и плавления и др. Что касается химических свойств изотопных соединений, то они остаются в основном неизменными, так как нейтроны практически не влияют на электронную конфигурацию атома.

Тем не менее термодинамическая неравноценность изотопных соединений приводит к неравномерному распределению изотопов при равновесии изотопного обмена (термодинамический изотопный эффект), а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте, которая особенно сильно проявляется при низких температурах [3]. Кроме того, термодинамическая неравноценность исходных изотопных соединений в сочетании с аналогичной неравноценностью переходных состояний (активных комплексов), при химических реакциях изотопных соединений, обуславливает различие в скоростях протекания этих реакций (кинетический изотопный эффект) [4].

Повышенное содержание дейтерия в воде приводит к существенному замедлению некоторых биохимических процессов, наблюдающихся в микроорганизмах [5 – 8], хотя, при относительно медленном повышении концентрации D_2O , многие из них легко приспосабливаются к изменениям изотопного состава среды [9]. Одной из причин влияния изотопного состава на метаболизм может быть изменение свойств межфазных прослоек воды, которые существуют на внутренних границах раздела фаз клеточных структур, что определяет параметры протекания биохимических реакций.

Наиболее перспективным способом регистрации изотопных эффектов в сложных гетерогенных системах (в том числе и биологических) является сопоставление параметров фазовых переходов, в частности процесса таяния воды или водных растворов. В качестве основного метода исследования была выбрана низкотемпературная 1H ЯМР-спектроскопия [10 – 13], с помощью которой по изменению интенсивности сигнала ЯМР в процессе оттаивания образцов можно определять количество сильно- и слабосвязанной воды, а с использованием уравнения Гиббса-Томсона – распределение по радиусам кластеров незамерзающей воды [14, 15]. Величина химического сдвига воды позволяет рассчитать среднюю степень ассоциированности молекул

воды в полиассоциатах. При этом учитывается тот факт, что протоны неассоциированной (слабоассоциированной) воды имеют химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 1-1,5$ м.д., а льдоподобные структуры, характерные для гексагонального льда, $-\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. [16].

Цель данной работы – сравнение процессов таяния легкой и тяжелой вод (растворов HCl и DCl), адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300, а также растворов HCl и DCl, входящих в состав внутриклеточной жидкости дрожжевых клеток.

Методика эксперимента. В работе использовали образцы воды и соляной кислоты, обогащенные дейтерием (90% от общего содержания), и воды, в которой содержание дейтерия составляло $\sim 0,01\%$ от природного. Использовали также гидроуплотненный нанокремнезем, полученный путем увлажнения нанокремнезема марки А-300 (Калушский опытно-экспериментальный завод), с насыпной плотностью ~ 200 г/дм³, удельной поверхностью 285 м²/г, и дегидратированные дрожжевые клетки *Saccharomyces cerevisiae*, остаточная концентрация воды в которых не превышала 50 мг/г. Выбор дрожжевых клеток обусловлен их высокой жизнестойкостью и способностью длительное время находиться в дегидратированном или частично гидратированном состоянии.

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Mercury ("Varian") с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь 60-градусных зондирующих импульсов с длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температуру в резонаторе регулировали термоприставкой VT-1000 ("Bruker") с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Интенсивности сигналов определяли путем измерения площади пиков при помощи процедуры разложения спектра на его составляющие в предположении гауссовской формы сигнала и оптимизации нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не ниже 5%, а для перекрывающихся – $\pm 10\%$. Для предотвращения образования переохлажденной воды в исследуемых объектах измерение концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЯМР находили в автоматизированном цикле, когда продолжительность выдерживания образца при постоянной температуре составляла 9, а измерения – 1 мин.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовали величину химического сдвига

протонов (δ_H). Предполагалось, что вода, в которой каждая молекула участвует в формировании четырех водородных связей (двух за счет протонов и двух за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода) имеет химический сдвиг $\delta_H = 7$ м.д. (реализуется для гексагонального льда), а слабоассоциированная вода (не участвующая в формировании водородных связей в качестве протонодонора) – химический сдвиг $\delta_H = 1 - 1,5$ м.д. [10 – 13]. При определении геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовали уравнение Гиббса-Томсона, связывающее радиус сферического или цилиндрического водного кластера или домена (R) с величиной депрессии температуры замерзания [14,15]:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl} T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (1)$$

где $T_m(R)$ – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R ; $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного льда; ρ – плотность твердой фазы; σ_{sl} – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью; ΔH_f – объемная энтальпия плавления. Для практического использования уравнение (1) можно применять в виде $\Delta T_m = (k/R)$, в котором константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 град · нм [15]. Методика проведения ЯМР-измерений и способов определения радиусов кластеров межфазной воды описана в [10 – 13]. При этом кластерами можно считать полиассоциаты, радиус которых $R < 2$ нм, а полиассоциаты большего размера – доменами или нанокластерами, поскольку они содержат несколько тысяч молекул воды [11].

Процессу замерзания (таяния) связанной воды соответствуют изменения свободной энергии Гиббса, обусловленные эффектами ограниченного пространства и природой поверхности раздела фаз. Отличия от процесса в объеме тем меньше, чем дальше от поверхности находится слой воды. При $T = 273$ К замерзает вода, свойства которой соответствуют объемной воде, а по мере снижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, ближе расположенные к поверхности. Для изменения свободной энергии связанной воды (льда) справедливо соотношение

$$\Delta G_{ice} = -0,036(273,15 - T), \quad (2)$$

в котором численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [17]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды $C_{iw}(T)$ в соответствии с методикой, описанной в [10 – 13], можно рассчитать количество сильно- и слабосвязанной воды и определить термодинамические характеристики этих слоев.

Межфазную энергию воды на границе с твердыми частицами или в ее водных растворах определяли как модуль суммарного снижения свободной энергии воды, обусловленный наличием границы раздела фаз [10 – 13] по формуле

$$\gamma_s = -K \int_0^{C_{iw}^{\max}} \Delta G(C_{iw}) dC_{iw}, \quad (3)$$

где C_{iw}^{\max} – общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а, б приведены, снятые при разных температурах, спектры ^1H ЯМР воды, обогащенной изотопами протия и дейтерия, адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300. Вода проявляется в виде одиночного сигнала, химический сдвиг которого находится в интервале 4,5 – 5 м.д., что характерно для сильно-ассоциированной воды. Для значительной части адсорбированной воды температура таяния льда понижена благодаря адсорбционным взаимодействиям с поверхностью кремнезема [12]. При температуре вблизи точки плавления объемного льда форма сигнала заметно отличается от гауссовской ввиду формирования объемных льдоподобных агрегатов [10]. Относительно слабая интенсивность сигнала для образца, обогащенного D_2O , обусловлена малым содержанием в нем протонов, которые преимущественно входят в состав молекул $\text{H} - \text{O} - \text{D}$.

Зависимость концентрации незамерзающей воды от температуры для H_2O и D_2O , адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300, приведена на рис. 1, в. Для тяжелой воды, в области низких температур, кривая $C_{iw}(T)$ проходит выше, чем для H_2O . Отсюда следует, что тяжелая вода более прочно связана с поверхностью кремнезема. Термодинамические характеристики связанной воды, рассчитанные в соответствии с (2) и (3), приведены в таблице. При этом сильносвязанной (SBW) считали ту часть незамерзающей воды, которая размораживается при $T < 265$ К ($\Delta G < -0,5$ кДж/моль). Рост связывания

тяжелой воды с поверхностью кремнезема происходит за счет перераспределения количества сильно- и слабосвязанной воды (см. таблицу). Суммарное изменение ее свободной энергии, обусловленное наличием границы раздела фаз, определяется величиной свободной поверхностной энергии (γ_s). Согласно данным таблицы величина γ_s для тяжелой воды в 1,8 раза превышает соответствующую величину для H_2O .

Распределения по радиусам кластеров воды (при ее размораживании) приведены на рис. 1, з. Сопоставление графиков $\Delta C(R)$ для легкой и тяжелой вод позволяет заключить, что в образце, обогащенном тяжелой водой, возрастает доля кластеров с радиусами $R = 0,6; 7$ и 100 нм и уменьшается с радиусами кластеров $R = 2 - 4$ нм.

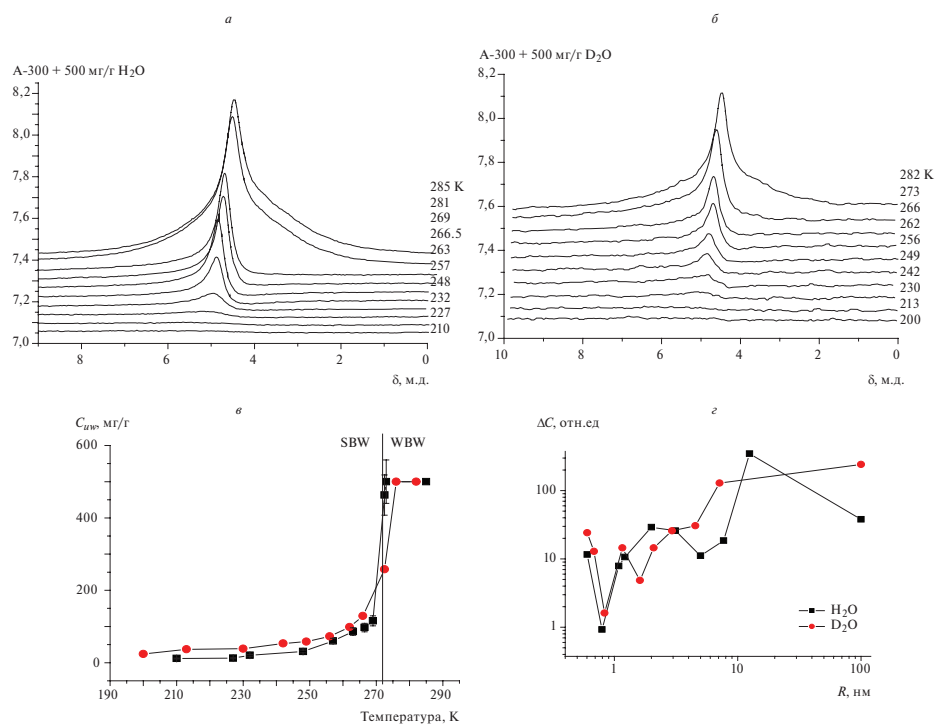


Рис. 1. Спектры 1H ЯМР легкой (а) и тяжелой (б) вод, адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300; зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры (в) и распределения по радиусам кластеров воды (з).

На рис. 2 представлены, снятые при разных температурах, спектры 1H ЯМР протонов 36%-ного раствора HCl (DCl) в воде (D_2O), адсорбированных на поверхности гидроуплотненных нанокремнеземов с насыпной плотностью $C_n = 200$ мг/дм³ (см. рис. 2, а, б) и $C_n = 500$ мг/дм³

(см. рис. 2, в, г). Измерения проводили в среде слабополярного органического вещества – дейтерохлороформа.

Характеристики слоев воды с разным изотопным составом, адсорбированной на поверхности нанокремнезема А-300

Система	Основной изотоп	δ_H , м.д.	$-\Delta G_s$, кДж/моль	C_{uw}^s	C_{uw}^w	γ_s , Дж/г
				мг/г		
H(D) ₂ O/SiO ₂	H	4,5	3	70	430	7
	D	4,5	3,5	100	400	12,5
Дрожжевые клетки/ HCl(DCl)	H	8	4,5	55	33	6,6
	D	4	2,75	6	6	0,6
		8	4,5	40	40	4,2
		4	1,75	7,5	17,5	0,6

Для образца, обогащенного изотопом ²H ($C_H = 200$ мг/дм³, рис. 2, а), в спектрах фиксируется несколько сигналов. Наиболее интенсивные из них, с химическими сдвигами $\delta_H = 7,8$ и 7 м.д. при $T = 283$ К (соответственно сигналы 1 и 2), могут быть отнесены к кластерам, содержащим разное соотношение концентраций HCl и H₂O. Их отдельная регистрация обусловлена медленным (в шкале времени ЯМР) молекулярным (или протонным) обменом образующих их молекул [18]. Кроме них, в спектрах регистрируется сигнал слабосвязанной воды (WAW, $\delta_H = 1,5$ м.д.), а также сигналы тетраметилсилана (ТМС) $\delta_H = 0$ м.д. и СНCl₃ $\delta_H = 7,3$ м.д. Появление WAW связано с формированием на межфазной границе кремнезема с гидрофобной средой гидратных комплексов вода – хлороформ, стабилизированных взаимодействием с поверхностью [12].

С понижением температуры интенсивности сигналов 1 и 2 (см. рис. 2, а) уменьшаются (больше для сигнала 2) за счет частичного вымерзания компонентов раствора. Большая величина химического сдвига для сигнала 1 соответствует более концентрированному раствору HCl. Поскольку температура замерзания HCl значительно ниже, чем для воды, замерзание воды в растворе, ответственном за сигнал 1, происходит при более низких температурах. Сигнал 2 перестает регистрироваться в спектрах при $T < 260$ К.

Для образца, обогащенного изотопом дейтерия ($C_H = 200 \text{ мг/дм}^3$, рис. 2, б), соотношение интенсивностей сигналов 1 и 2 изменяется за счет существенного уменьшения интенсивности сигнала 2, который, к тому же, смещается в область более сильных магнитных полей и наблюдается в спектрах при более низких температурах. Относительный рост интенсивностей сигналов ТМС и CHCl_3 (протоны которых не обмениваются на дейтерий) обусловлен относительно меньшим количеством протонов, содержащихся в воде и растворе HCl . Таким образом, в случае замещения большей части протонов на ядра дейтерия стабилизируются кластеры раствора, содержащие более концентрированный раствор кислоты. О дестабилизации в присутствии дейтерия слабоконцентрированных растворов кислоты свидетельствуют также уменьшение ассоциированности молекул воды в кластерах, ответственных за сигнал 2 (смещение сигнала в сильные магнитные поля), и появление в спектрах сигнала 3, отвечающего воде, практически не содержащей примеси HCl , с частично разрушенной сеткой водородных связей ($\delta_H = 3,5 \text{ м.д.}$).

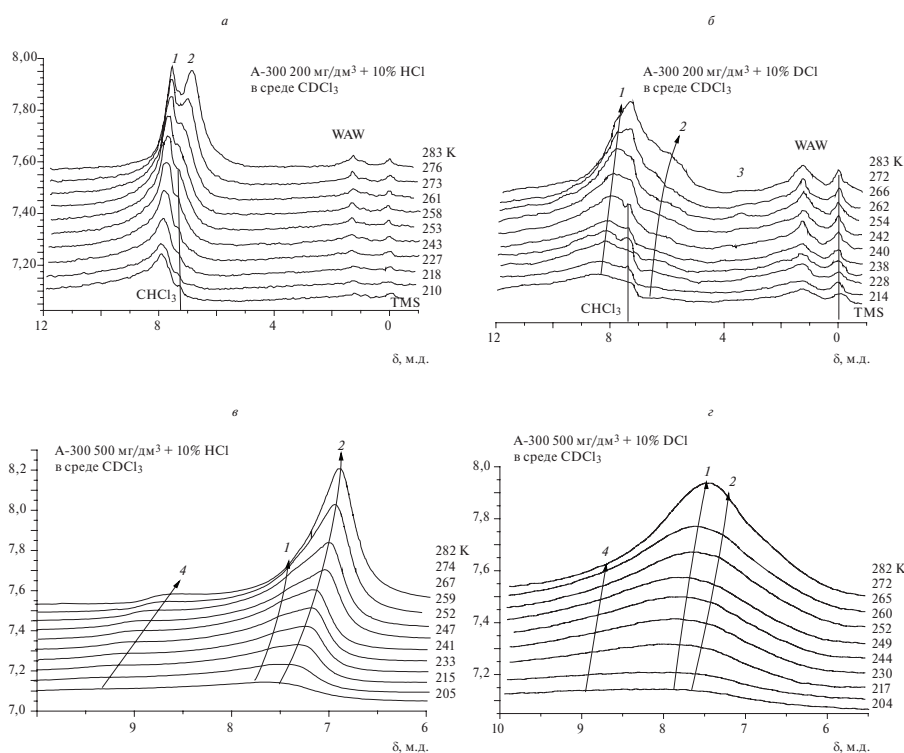


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР водных растворов HCl , обогащенных изотопами протия (а, в) и дейтерия (б, г), адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300 с насыпной плотностью $C_H = 200 \text{ мг/мг}$ (а, б) и 500 мг/см^3 (в, г).

Рост насыпной плотности нанокремнезема, который обусловлен уменьшением объема внутренних пустот, в агрегатах первичных частиц кремнезема сопровождается значительными изменениями вида спектров адсорбированных растворов HCl (см. рис. 2, *в*). В спектрах образца, обогащенного изотопом ^1H , происходит существенное увеличение интенсивности сигнала 2 при одновременном уменьшении интенсивности сигнала 1. Кроме того, появляется сигнал 4, химический сдвиг которого ($\delta_{\text{H}} = 9 - 9,5$ м.д.) близок к химическому сдвигу жидкой соляной кислоты [19]. В образце, обогащенном дейтерием, сигнал сильно уширяется, что не позволяет различать сигналы, относящиеся к разным типам поверхностных кластеров раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. Вероятными причинами могут быть ускорение молекулярного (протонного) обмена между разными типами ассоциатов в условиях уменьшения зазоров между частицами кремнезема, а также изменение соотношения величин интенсивностей и химических сдвигов в кластерах (с разной концентрацией кислоты), вызванное стабилизацией менее ассоциированных форм.

Ранее, при исследовании состояния водно-кислотного раствора, образующегося внутри частично дегидратированных дрожжевых клеток при добавлении трифторуксусной кислоты, было обнаружено, что во внутриклеточном пространстве могут формироваться несколько типов кластеров раствора вода – кислота [20]. Для изучения возможности изотопных эффектов в таких системах на рис. 3, *а, б* приведены, снятые при разных температурах, спектры ^1H ЯМР образцов дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae*, содержащих добавку соляной кислоты, обогащенной протонами (см. рис. 3, *а*) и дейтронами (см. рис. 3, *б*). Измерения проводили в среде CDCl_3 , который, как и кислота, мог проникать в клетки или растворяться в веществе фосфолипидных мембран.

Фосфолипиды проявляются в спектрах ^1H ЯМР преимущественно в виде сигналов метильных и метиленовых групп (соответственно $\delta_{\text{H}} = 0,95$ и $1,25$ м.д.), интенсивность которых в среде хлороформа слабо зависит от температуры [20]. Основной сигнал раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ имеет химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 7,5 - 8$ м.д. Кроме него, в спектрах присутствует сигнал кластеров воды, практически не содержащих растворенной HCl ($\delta_{\text{H}} = 4$ м.д.) и слабоассоциированной воды ($\delta_{\text{H}} = 1,8$ м.д.). Вид спектров для образцов, обогащенных ядрами протия и дейтерия, сходный, однако для образца, обогащенного дейтерием, ширина сигнала $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ существенно больше, а также интенсивности сигналов 3 и WAW.

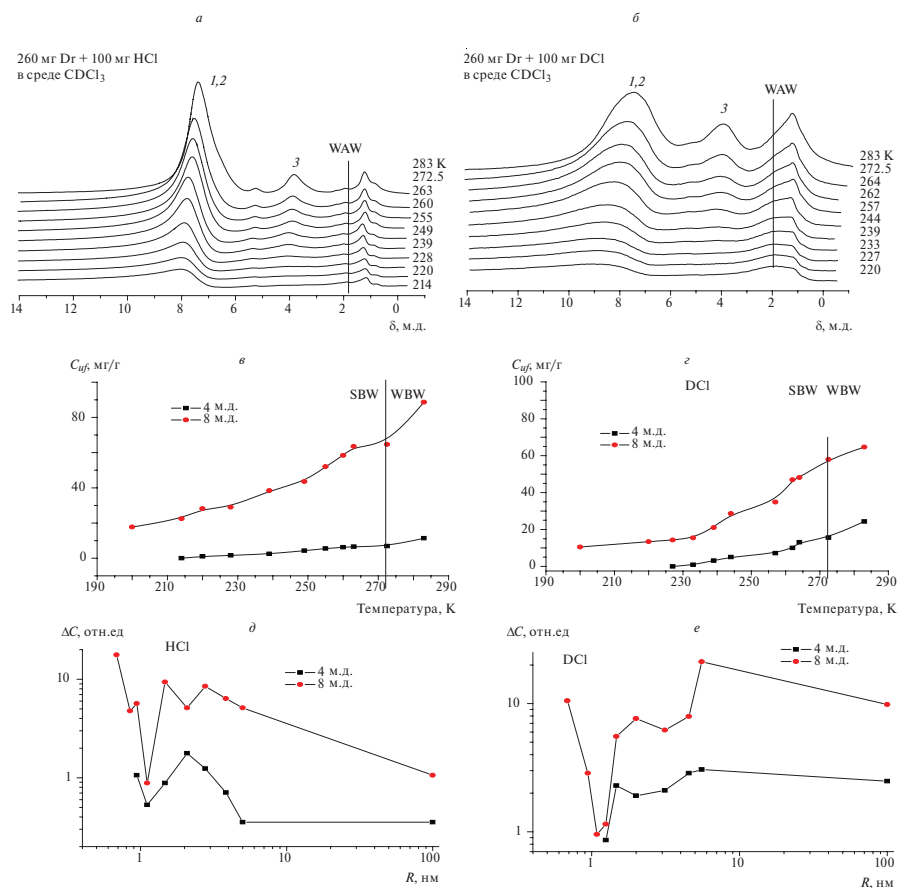


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae*, содержащих добавки соляной кислоты, обогащенной протием (а) и дейтерием (б). Распределение кластеров по радиусам размораживающейся воды (в – е).

Зависимости изменения интенсивности сигналов протонов от температуры, соответствующих химическим сдвигам $\delta_{\text{H}} = 7,5 - 8$ и 4 м.д., приведены на рис. 3, в, г для образцов, обогащенных соответственно изотопами протия и дейтерия. Термодинамические характеристики слоев связанной воды представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что для растворов $\text{H}(\text{D})_2\text{O} - \text{H}(\text{D})\text{Cl}$, находящихся во внутриклеточном пространстве, в отличие от адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-300, замена изотопов протия на дейтерий сопровождается относительным уменьшением связывания воды с внутриклеточными границами раздела фаз. По-видимому, это происходит из-за значительного роста в присутствии дейтерированных препаратов количества воды, не растворяющей кислоту, проявляющейся в спектрах в виде сигналов с химиче-

скими сдвигами $\delta_H = 4$ и $1,8$ м.д. На распределениях по радиусам кластеров размораживающейся воды этот эффект проявляется в относительном росте вклада кластеров с $R > 10$ нм (см. рис. 3, *d, e*).

Основными причинами наличия наблюдаемых изотопных эффектов в адсорбированных слоях воды и водных растворов следует считать кинетический изотопный эффект, который влияет на температуру фазового перехода веществ в процессе их размораживания. Кластеры воды, адсорбированной на поверхности кремнезема или биологических структур, сформированы трехмерной системой водородных связей, в которых протоны (дейтроны) расположены между двумя тяжелыми ядрами кислорода. При этом за счет асимметрии поверхности потенциальной энергии в области расположения основного колебательного уровня положение максимума волновой функции протона и дейтрона будет отличаться таким образом, что равновесное положение дейтрона будет находиться ближе к тяжелому ядру. Следовательно, прочность водородной связи с участием протия выше, чем в случае дейтерия [21], и можно ожидать большей упорядоченности кластерных структур воды, образованных с участием легкого изотопа водорода. Большая упорядоченность сетки водородных связей приближает ее к строению гексагонального льда, и кластеры воды, обогащенные протием, замерзают при относительно более высокой температуре. Соответственно, межфазная энергия легкой воды, адсорбированной на поверхности нанокремнезема, оказывается меньшей (см. рис. 1, таблицу). Следует, однако, отметить, что большая энергия связи в кристаллах легкого льда предполагает и более высокую температуру их плавления (T_f). Однако это не соответствует эксперименту, поскольку, как известно, $T_f(D_2O) = 277$ К, что на четыре градуса выше, чем для H_2O . Вероятно, указанная аномалия воды обусловлена различием в строении кластерных структур, составляющих основу тяжелой и легкой вод. Выигрыш свободной энергии при плавлении легкого льда может быть связан с относительно большей упорядоченностью молекул жидкой H_2O по сравнению с жидкой D_2O .

Соляная кислота, растворяясь в полиассоциатах адсорбированной воды, оказывает на трехмерную сетку водородных связей разупорядочивающее (хаотропное [22, 23]) воздействие. Это приводит к понижению температуры кристаллизации воды из раствора. Замена протия на дейтерий сопровождается дальнейшим ростом хаотропного эффекта. При этом уменьшается вклад от кластеров воды, плохо растворяющихся

кислоту, и происходит некоторое разупорядочивание формирующих их молекул воды (см. рис. 2, а, б). Аналогичный эффект можно проследить и для раствора H(D)Cl во внутриклеточной жидкости (см. рис. 3, а, б).

Выводы. Показано, что замена протия на дейтерий приводит к росту количества незамерзающей воды и величины межфазной энергии кремнезема. Для растворов $\text{H(D)}_2\text{O} - \text{H(D)Cl}$ характерно формирование нескольких типов кластерных структур с разной концентрацией кислоты. Соотношение интенсивностей сигналов, соответствующих разным типам кластеров, существенно зависит от изотопного состава, и для образцов, обогащенных дейтерием, смещается в сторону менее ассоциированных форм и зависит также от морфологии внутреннего пространства агрегатов кремнезема. Для растворов соляной кислоты, локализованных внутри дрожжевых клеток, замена протия на дейтерий приводит к значительному росту интенсивности сигнала протонов, обусловленного кластерами воды, которая не растворяет кислоту. При этом в клетках увеличивается доля водных полиассоциатов, радиус которых превышает 10 нм.

Резюме. Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії вивчено ізотопні ефекти при адсорбції води і соляної кислоти на поверхні нанокремнезему А-300 та в частково дегідратованих клітинах *Saccharomyces Cerevisiae*. Показано, що заміна протію на дейтерій призводить до зростання кількості води, зв'язаної з кремнеземом. Для розчинів $\text{H(D)}_2\text{O} - \text{H(D)Cl}$ є характерним формування декількох типів кластерних структур, які відрізняються концентрацією кислоти. Співвідношення інтенсивностей сигналів, що відповідають різним типам кластерів, істотно залежить від ізотопного складу, і для зразків, які збагачені дейтерієм, зміщується в бік менш асоційованих форм води.

V.V. Turov, V.V. Goncharuk, V.M. Ogenko, T.V. Krupskaya, M.D. Tsapko

ISOTOPE EFFECTS IN THE FORMATION OF SURFACE WATER CLUSTERS IN HETEROGENEOUS SYSTEM

Summary

It was investigated effects during water and hydrochloric acid adsorption, on the surface of nanosilica A-300 and in partially dehydrated cells of

Saccharomyces cerevisiae by the method of low-temperature ^1H NMR. It has been shown that substitution of deuterium for protium increases the amount of water associated with the nanosilica. Formation of several types of structures of the clusters with different concentrations of acid is typical for solution of $\text{H}(\text{D})_2\text{O} - \text{H}(\text{D})\text{Cl}$. The ratio of the intensities of the signals corresponding to different types of clusters depends greatly on the isotopic structure of the sample. It shifts towards less water associated forms for the samples enriched in deuterium.

Список использованной литературы

- [1] Гончарук В.В. Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
- [2] Шишелова Т.И., Корзун Н.Л., Толстой М.Ю. Перспективы и направления в исследовании воды. – М.: Изд-во "Академия естествознания", 2014. – 60 с.
- [3] Ptushinski Yu.G. // Fizika nizkikh temperatur. – 2004. – **30**, N1. – P.3–37.
- [4] Gasser R.P.H., Morton T.N., Overton J.M., Miss A.K. // Surface Sci. – 1971. – **28**, N2. – P. 574–580.
- [5] Мосин О.В. // Биотехнология. – 1996. – № 4. – С. 19–27.
- [6] Лобышев В.Н., Калиниченко Л.П. Изотопные эффекты D_2O в биологических системах. – М.: Наука, 1978. – 412 с.
- [7] Пшеничникова А.Б., Нево А.Н.С., Волкова Е.В., Складнев Д.А., Швец В.И. // Прикл. биохимия и микробиология. – 2004. – **40**, № 1. – С. 24–27.
- [8] Кутешенко В.П. // Молекуляр. биология. – 2001. – **35**, № 1. – С. 90–99.
- [9] Кутышенко В.П., Юркевич Д.И. // Биофизика. – 1999. – № 2. – С. 28.
- [10] Гулько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе.– К.: Наук. думка. 2009. – 694 с.
- [11] Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor & Francis, 2013. – 1076 p.
- [12] Туров В.В., Гулько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. – К.: Наук. думка, 2011. – 316 с.
- [13] Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – **118**. – P. 125–172.
- [14] Aksnes D.W., Kimtys L. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2004. – **25**. – P.146–163.
- [15] Petrov O.V., Furo I. // Progr. NMR. – 2009. – **54**. – P. 97–122.

- [16] *Kinney, D.R., Chaung I-S., Maciel G.E.* // J. Amer. Chem Soc. – 1993. – **115**. – P. 6786–6794.
- [17] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – 495 с.
- [18] *Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J.* High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1959. – 400 p.
- [19] *Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A., Morozova L.P., Voronin E.F.* // Colloids and Surface, A. – 2011. – **390**. – P. 48–55.
- [20] *Туров В.В., Гунько В.М., Крупская Т.В., Липковская Н.А., Турова А.А.* // Биофизика. – 2014. – **59**, №3. – С. 492–499.
- [21] *Golubev N.S., Shchepkin D.N., Shenderovich I.G. Shah-Mohammedi P., Limbach H.-H.* Magnetic Resonance and Related Phenomena /In Proc. of the Joint 29 AMPERE. – 13 ISMAR Int. Conf. (Berlin, 02.07.1998). – Berlin, 1998. – Vol. **1**. – P. 174–175.
- [22] *Wiggins P. M., MacClement B.A.E.* // Int. Rev. Cytol. – 1987. – **108**. – P. 249–303.
- [23] *Chaplin M.F.* // Biophys. Chem. –1999. – **83**. – P. 211–221.

Поступила в редакцию 07.07.2015 г.