

О СТРУКТУРЕ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ МОНОЭТАНОЛАМИН–ВОДА. ОПИСАНИЕ СМЕШАННЫХ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2021 г. М. Н. Родникова^{a,*}, Г. М. Агаян^b, Н. К. Балабаев^c, И. А. Солонина^a, Е. В. Широкова^a

^a Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^c Российская академия наук, Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru, mnrodnikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Предложено описание смешанных сеток водородных связей в жидкой системе, образованной растворителями с пространственной сеткой водородных связей (вода–моноэтанолламин (МЭА)) топологическими методами. Такое описание позволяет сравнивать сетки разных систем и выбирать лучшую, в частности, для задач криобиологии. Сначала методом молекулярной динамики (МД) были получены координаты атомов в системе H_2O –МЭА. На основе МД-результатов смешанная сетка была описана методами теории графов и симплексов Делоне при 300 К во всем концентрационном интервале моноэтаноламина в воде. Для объяснения полученных закономерностей привлечены предыдущие работы авторов и литературные данные по структуре и взаимодействиям в исследуемой системе. Подчеркнута роль аминной группы молекулы МЭА в образовании стабильного комплекса МЭА · H_2O , входящего в смешанную сетку Н-связей исследуемой системы во всем концентрационном интервале. Результаты, полученные методом теории графов, сравнены с исследованием этой системы методом симплексов Делоне. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными исследованиями смешанной сетки системы H_2O –ЭГ.

Ключевые слова: смешанные сетки водородных связей, жидкая система, моноэтанолламин, топологические методы

DOI: 10.31857/S0044453721050228

Водные растворы аминспиртов в последнее время широко применяются в криобиологии, в частности, для длительной консервации органов и клеток, из-за большого переохлаждения и устойчивости жидкой фазы [1]. Поэтому исследование и описание структур водных растворов аминспиртов является актуальной темой. Отметим, что отрицательное влияние аминной группы в молекуле аминспиртов на биологические системы значительно смягчено водой в водных системах.

Описание структуры жидкости – конденсированной, но подвижной фазы, достаточно трудная задача. В данной работе для описания смешанных сеток водородных связей в жидкой системе вода–моноэтанолламин (МЭА), применены топологические методы, которые были уже применены при описании системы вода–этиленгликоль (ЭГ) [2].

Прежде всего опишем компоненты нашей системы. Молекула МЭА подробно исследована методами квантовой химии [3, 4]. Показано образо-

вание 10 конформеров, из которых в газовой и жидкой фазах устойчивы *gosh*-конформеры. Благодаря наличию трех центров донорности и двух центров акцепторности протонов в молекуле МЭА показана возможность образования внутримолекулярной и межмолекулярной Н-связи, и наличия, также как и в воде, пространственной сетки водородных связей в жидкости. Таким образом, мы исследуем систему, состоящую из смеси двух растворителей: воды и МЭА, с пространственными сетками Н-связей [5]. Прежде чем переходить к описанию жидкой системы вода–МЭА, отметим, что благодаря наличию в молекуле аминной группы, МЭА является основным растворителем: pK_b реакции МЭА + H_2O равняется 4.75 [6], и электроно-донорные свойства молекулы достаточно велики [5]. Заметим также, что существование аминной группы влияет и на донорно-акцепторные свойства группы ОН в молекуле МЭА [7].

Фазовая диаграмма системы H_2O –МЭА была исследована методом дифференциальной скани-

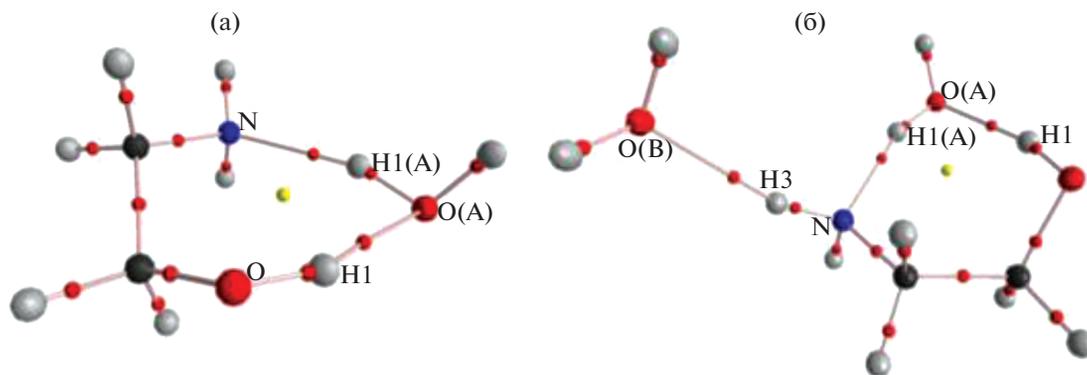


Рис. 1. Образование комплексов: а) МЭА · H₂O; б) МЭА · 2H₂O.

рующей калориметрии [8]. Показано наличие конгруэнтно плавящегося соединения МЭА · 2H₂O при 240 К, инконгруэнтно плавящегося – МЭА · H₂O при 250 К и образование при понижении температуры ограниченных твердых растворов разных составов. При быстром охлаждении растворы всех концентраций переходят в стекло ($T_g = 150$ К). Энтальпии смешения отрицательны во всем концентрационном интервале МЭА [9]. Значения избыточных термодинамических функций смешения имеют минимум на концентрационной зависимости при ~40 мол. % МЭА. Объемные свойства системы, рассчитанные из данных по плотности, имеют минимум в районе ~5 мол. % МЭА, что может указывать на гидрофобные эффекты в данном интервале концентраций МЭА [9]. Разбавленные водные растворы МЭА были исследованы методом диэлектрической спектроскопии с целью определения влияния МЭА на структуру и динамику воды [10]. Полученные результаты сравнены с аналогичными данными для водных растворов этиленгликоля (ЭГ) [11, 12]. Вывод из этих работ – легкое встраивание этих веществ при их малой концентрации в тетраэдрическую сетку Н-связей воды.

Эти две системы – H₂O–МЭА и H₂O–ЭГ, сильно отличаются друг от друга природой и силой взаимодействия компонентов. В работе [2] показано, что молекулы ЭГ легко входят в структуру воды до ~30 мол. % ЭГ, затем превалирует смешанная сетка Н-связей до ~55 мол. % ЭГ. При большей концентрации ЭГ вода входит в структуру жидкого ЭГ. Это понятно, так как у воды и ЭГ одинаковые реакционные группы – ОН. Молекула МЭА в своем составе кроме гидроксильной группы ОН имеет сильно основную аминную группу NH₂, которая реагирует с водой. Интересно, что в воде обе молекулы и ЭГ и МЭА имеют одинаковую конформацию g'Gg', хотя в чистых жидкостях они разные.

В работе [13] показано, что в кластерах МЭА · nH₂O при n = 1–4 образуется устойчивое соединение МЭА · H₂O интересной структуры рис. 1а.

Именно это соединение выступает как гидрофобная частица, объясняя минимум избыточного молярного парциального объема МЭА в разбавленных водных растворах [9]. Это показывает аналогию с водными растворами этилендиамина (ЭД), имеющего две аминные группы в молекуле, образующие устойчивое соединение в растворе ЭД · 2H₂O, выступающее как гидрофобная частица [14].

В исследуемой нами системе два компонента – МЭА и вода. Физико-химические свойства каждого компонента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства H₂O и МЭА [15, 16]

Параметр	H ₂ O	МЭА
<i>M</i>	18	61
<i>μ</i> , D	1.83	2.27
<i>DN</i> _{SbCl₅}	18	41
<i>T</i> _{пл} , °C	0	10.3
<i>T</i> _{кип} , °C	100	170
<i>pK</i> _b	7	4.75
$\Delta T_{\text{перех}}$	40	38
$\rho(25^\circ\text{C}) \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.99707	1.012
$\eta(25^\circ\text{C}) \times 10^3$, Па с	0.8903	18.95
<i>D</i> × 10 ⁵ , см ² /с	2.25	0.055
$\beta_T \times 10^{11}$, Па ⁻¹	45.28	39.6
$\Delta_{\text{вар}}H$, кДж/моль	40.66	49.83
$\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$, кал/(моль К)	28.2	26.9

Обозначения: $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ – постоянная Трутона.

Из таблицы 1 можно сделать следующие выводы. Большой дипольный момент и значительно большая электроно-донорная способность молекулы МЭА по сравнению с водой, что связано с наличием аминной группы в молекуле МЭА. Малая плотность у того и другого компонента, как у всех растворителей, имеющих пространственную сетку водородных связей. Большая разница в вязкостях и не только из-за разницы в молекулярном весе. Меньшая сжимаемость МЭА говорит о большей устойчивости пространственной сетки Н-связей в МЭА.

Данное предисловие было необходимо для объяснения полученных закономерностей в основной части работы – описание смешанной сетки водородных связей в системе H_2O –МЭА во всей области концентраций МЭА, и сравнения полученных результатов с данными о смешанной сетке Н-связей в системе H_2O –ЭГ [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы МЭА в последнее время широко применяются в криобиологии, в частности как криопротекторы для длительной криоконсервации биологических органов для трансплантации [1]. Сильное переохлаждение жидкой фазы в этой системе и стеклование ее при быстром охлаждении связано с наличием устойчивой пространственной сетки Н-связей в жидком водном растворе МЭА. Поэтому исследование смешанных сеток в этой системе, объяснение их свойств и концентрационных закономерностей крайне важно для получения оптимальных условий применения данной системы.

Описание структуры жидкости представляет большие трудности, так как жидкость является конденсированной, но подвижной фазой. Поэтому кроме пространственных координат необходима координата времени. Для описания смешанных сеток мы выбрали метод молекулярной динамики, теорию графов и метод симплексов Делоне.

Методом молекулярной динамики (МД) были получены траектории колебательно-усредненных (V) структур при температуре 300 К. Моделировались смеси моноэтаноламина с водой с различной мольной концентрацией компонентов в условии NPT-ансамбля при температуре 300 К и давлении 1 атм. В каждой системе в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями было 1000 молекул с различным соотношением компонентов МЭА и H_2O . Для каждой концентрации были проведены расчеты 8-и независимых вариантов, отличающихся начальными конфигурациями и случайными взаимодействиями с виртуальными частицами столкновительного термостата. Методика подготовле-

ния и вывода молекулярных систем на стационарный режим описана в [17, 18]. Потенциалы для МЭА были взяты теми же, что уже использовались нами при моделировании жидкого МЭА [18], и еще ранее были предложены da Silva и др. [19] при моделировании чистого МЭА и его водного раствора. Для чистой воды существует большое число моделей. Каждая из них хорошо отражает те или иные экспериментальные характеристики воды. В обзоре [20] дан обзор 46 различных моделей воды. В настоящей работе, как и в [19] использовалась гибкая модель воды TIP3P, впервые предложенная Йоргенсенем и др. в 1983 году [21], и остающаяся одной из наиболее популярных моделей при описании взаимодействий биологических молекул с водой. Время релаксации систем до выхода на стационарный режим составляло не менее 200 пс. Продуктивные траектории рассчитывались до 3 нс и более с шагом 1 фс. Усреднение координат атомов для получения V-структур проводилось в интервале 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс. Анализировались водные растворы, содержащие от 0 до 100% МЭА. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 100 мол. % МЭА.

Все дальнейшие расчеты, приведенные в работе, проводились с V-структурами, отстающими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривалось 50 структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи, полученный методом МД из функций радиального распределения. Наличие водородной связи (межмолекулярной и внутримолекулярной) регистрировалось, если расстояние между кислородами двух гидроксильных групп или кислородом и азотом аминной группы не превышало 3.5 Å, а расстояние между кислородом одной из гидроксильных групп и протоном другой гидроксильной или аминной группы, а также азотом аминной группы и протоном гидроксильной или аминной группы не превышало 2.5 Å.

Свойства пространственных сеток Н-связей, полученных на основе критерия водородной связи, исследовались методом теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов [22]. Будем считать молекулы веществ вершинами графов, а водородные связи между молекулами – неориентированными ребрами графа.

Последовательность ребер, при которой конец одного ребра является началом другого, называется цепью. Граф называется связным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Компонент связности графа – под-

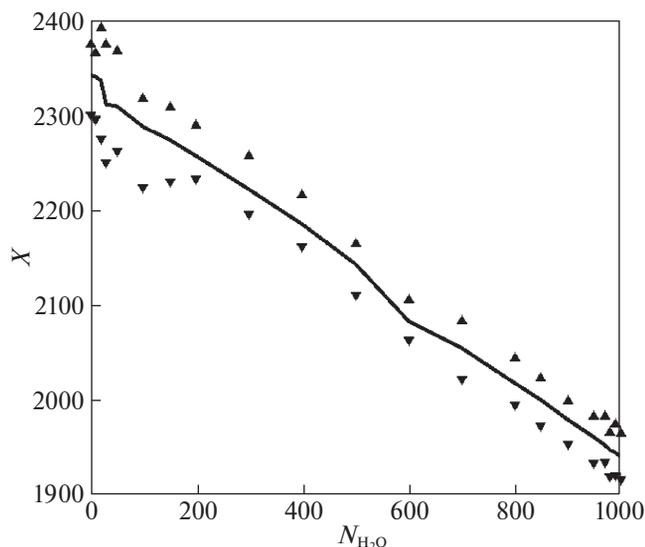


Рис. 2. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, связанных хотя бы одной водородной связью, в зависимости от количества молекул воды ($N_{\text{H}_2\text{O}}$) в растворе.

граф, в котором для любой пары вершин существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку Н-связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. Он описывается матрицей смежности. Наиболее полную информацию о сетке водородных связей содержит матрица смежности для V-структур, построенная с использованием критерия водородной связи. Это квадратная матрица, у которой число строк и столбцов равно числу вершин графа (числу молекул в системе). Элемент матрицы смежности с индексом (i, j) содержит 1, если i -молекула связана с j -молекулой водородной связью, и 0, если молекулы не связаны. Единицы в матрице могут быть заменены на некоторый положительный коэффициент, который выражает то или иное свойство этого ребра в графе.

Одной из основных задач этого исследования была проверка гипотезы о том, что все молекулы данной системы для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Эта гипотеза подтвердилась. Полученные данные позволяют утверждать, что при рассматриваемой температуре в 300К практически все молекулы в растворах всех концентраций образуют единую трехмерную сетку водородных связей. Максимум одна молекула в растворе может не входить в эту сетку. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [23]. Результатом его работы является

количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

На рис. 2 изображен график, отражающий число пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь в зависимости от количества молекул воды в растворе. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены максимальное и минимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения. Из этого рисунка видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре, среднее количество водородных связей в системе уменьшается. Суммарное уменьшение составляет примерно 17%. Заметим, что в системе ЭГ– H_2O подобная зависимость имеет обратный характер [2]. На разницу между системами ЭГ– H_2O и МЭА– H_2O уже было указано выше. Если в системе ЭГ– H_2O молекулы воды встраиваются в сетку Н-связей ЭГ, то в системе МЭА– H_2O молекулы воды реагируют с молекулой МЭА, разрывая внутримолекулярную Н-связь ее и образуя две межмолекулярные Н-связи с одной молекулой воды. Образуется устойчивый комплекс МЭА · H_2O , показанный на рис. 1 [13]. Именно он встраивается в сетку воды.

В работе [13] исследована микросольватация молекулы МЭА n молекулами H_2O ($n = 1-4$). Показано образование разных комплексов, из которых наиболее устойчивы МЭА · H_2O и МЭА · $2\text{H}_2\text{O}$. Среди десяти комплексов МЭА · $2\text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчив комплекс на рис. 1б.

Именно эти два комплекса отмечены на фазовой диаграмме. Образование этих комплексов уменьшает количество водородных связей в системе. Очень важно подчеркнуть, что основную роль играет водородная связь ОН (воды) – NH_2 (МЭА). Она носит отчасти ковалентный характер и упрочняет Н-связи вода–вода, что проявляется в гидрофобном характере малых добавок МЭА к воде вместе с образующейся устойчивой частицей МЭА · H_2O , которая, вписывается в пространственную сетку Н-связей как воды, так и МЭА [13].

На рис. 3 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул моноэтаноламина изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой воды и молекулой МЭА.

Из графика видно, что максимум водородных связей между разными молекулами несколько смещен в сторону большей, чем 50 мол. % концентрации воды. Из рисунка можно сделать вывод, что примерно в диапазоне 40–70 мол. % воды

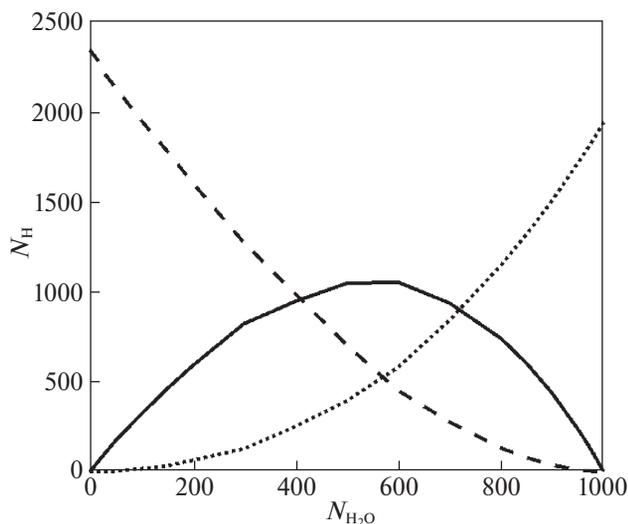


Рис. 3. Среднее количество водородных связей (N_H) в структуре, связывающих различные пары молекул в зависимости от количества молекул воды в растворе (N_{H_2O}): количество пар молекул моноэтаноламина изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулами воды и моноэтаноламина.

превалируют смешанные водородные связи между молекулами МЭА и воды. Отметим, что данный рисунок похож на аналогичный рисунок в системе H_2O –ЭГ, только в системе H_2O –ЭГ несколько больший концентрационный интервал превалирования смешанных сеток (от 30 до 70 мол. % воды).

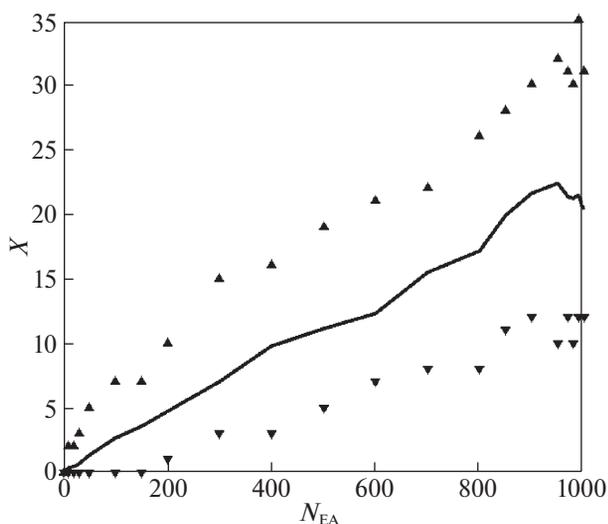


Рис. 4. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества молекул моноэтаноламина, имеющих внутримолекулярную водородную связь при увеличении количества молекул моноэтаноламина (N_{EA}).

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул МЭА, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Суммарное количество таких молекул приведено на рис. 4.

Из рисунка видно, что среднее количество молекул, имеющих внутримолекулярную Н-связь возрастает с концентрацией МЭА в растворе. Зависимость такая же, как и в системе H_2O –ЭГ, только внутримолекулярных водородных связей в три раза меньше при всех концентрациях.

На рис. 5 приведен график относительной частоты появления молекул с внутримолекулярной связью. Интересно, что с увеличением концентрации молекул МЭА она не меняется. В системе H_2O –ЭГ картина несколько иная. Частота появления внутримолекулярной Н-связи несколько увеличивается с концентрацией ЭГ и почти в два–три раза больше количество этих молекул, чем в системе H_2O –МЭА, при всех концентрациях.

Это объясняется тем, что каждая молекула МЭА приходит в раствор с внутримолекулярной Н-связью, а молекула ЭГ, в основном, образует внутримолекулярную Н-связь в присутствии воды, так как в водном растворе происходит конформационный переход ее молекулы из tGg' в $g'Gg'$ в конформацию, благоприятную для образования внутримолекулярной Н-связи [12].

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости с выбранной молеку-

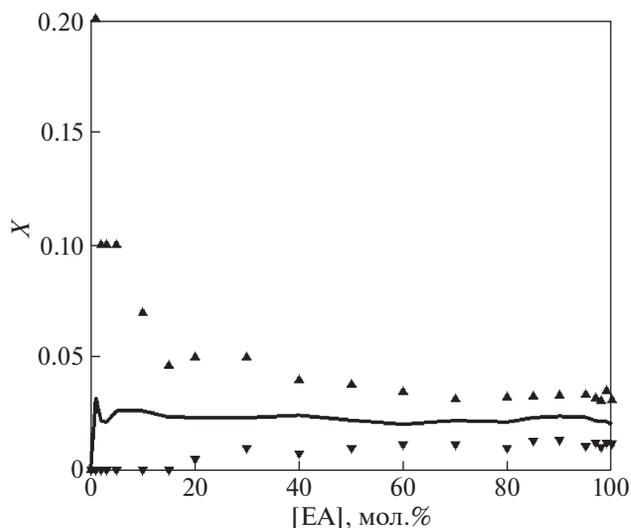


Рис. 5. Среднее значение (X) и диапазон изменения относительной частоты появления молекул моноэтаноламина с внутримолекулярной водородной связью в зависимости от концентрации моноэтаноламина (EA) в растворе.

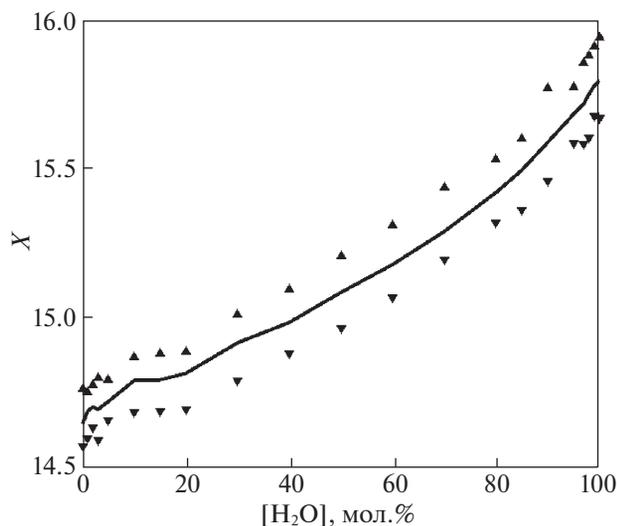


Рис. 6. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне в зависимости от концентрации воды.

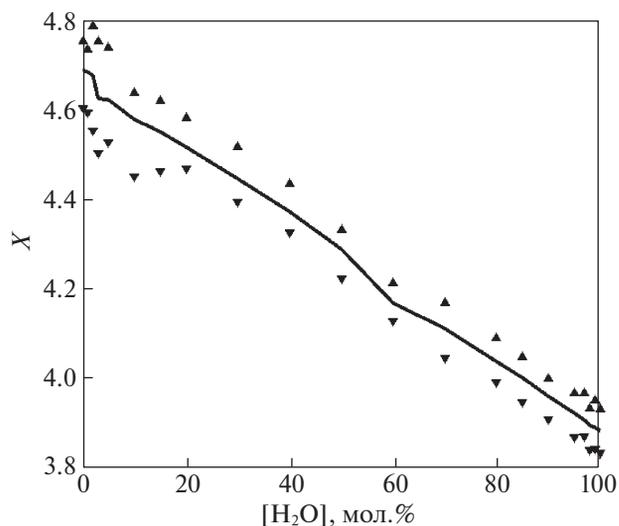


Рис. 7. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы в зависимости от концентрации воды.

лой, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей [24].

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий [24], заданных при расчетах методом молекулярной динамики.

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул, причем, эти сферы могут пересекаться [24].

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи, и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, является предметом исследования.

На рис. 6 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке

Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседкой на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время как атом водорода одной из молекул и атом кислорода или азота другой молекулы расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 6 видно, что количество соседей в чистом моноэтаноламине равно примерно 14.6. При увеличении количества добавленной воды этот показатель растет и становится равным 15.8. Таким образом, в окружении одной молекулы в среднем добавляется лишь один сосед. Картина аналогична той, что была найдена в системе H_2O –ЭГ [2].

Если посмотреть на среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 7), то этот показатель, напротив, уменьшается с 4.68 в чистом МЭА до 3.88 в чистой воде.

В системе H_2O –ЭГ данная зависимость обратная – от 3.63 у чистого ЭГ до 3.88 у чистой воды. Это различие также объясняется образованием стабильного комплекса $\text{MЭА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе H_2O –МЭА. Подобного комплекса ($\text{ЭГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$) нет в системе H_2O –ЭГ.

На рис. 8 приведен график среднего значения и диапазона изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, которые не имеют с ней водородных связей.

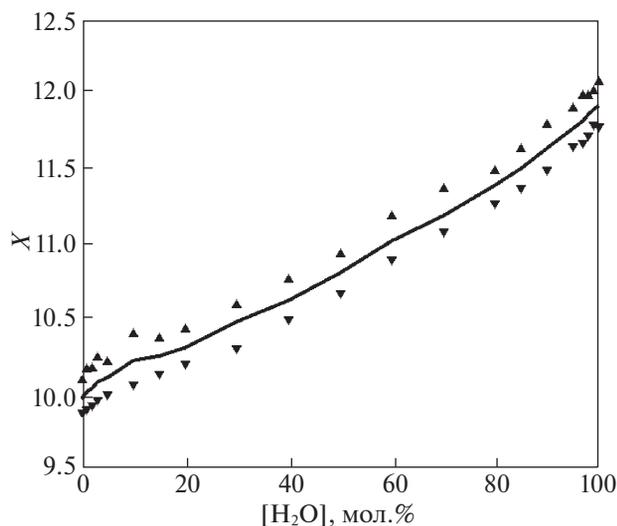


Рис. 8. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы, не связанных с ней водородной связью в зависимости от концентрации воды.

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре без уточнения, какая это молекула — воды или МЭА, интересно посмотреть эти характеристики для каждого вида молекул. На рис. 9 приведены графики среднего количества соседей у молекулы МЭА на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь (линия точек) и не имеющих с выделенной молекулой МЭА на сетке Делоне водородной связи (пунктир).

Обращает на себя внимание среднее количество соседей молекулы МЭА на сетке Делоне, которое возрастает на 6 единиц при увеличении количества воды в растворе. На рис. 10 приведены такие же графики для молекулы воды.

Общее увеличение среднего количества соседей для молекулы воды почти в 2 раза меньше, чем для молекулы МЭА. Среднее количество водородных связей у молекулы МЭА увеличивается примерно в полтора раза больше, чем у молекулы воды.

50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. На рис. 11 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь — (линия из точек), пунктирная линия — это соседи на сетке

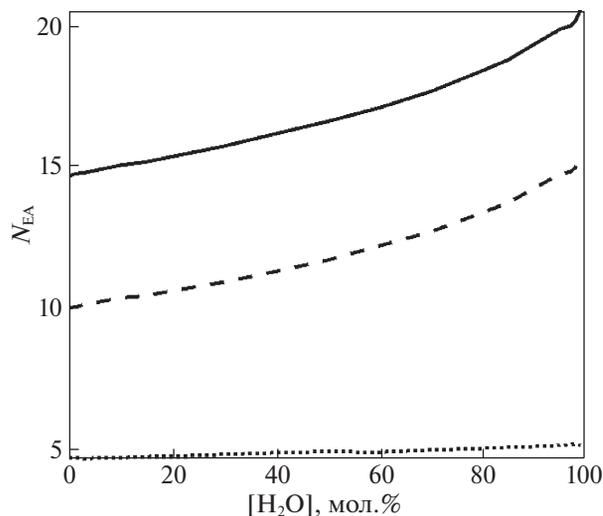


Рис. 9. Среднее количество соседей (N_{EA}) у молекулы моноэтаноламина на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи в зависимости от концентрации воды.

Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

Заметно, что все три графика имеют излом в точке, когда количество воды стало равно ~60 мол. %. Причем, до этой концентрации они меняются незначительно, а потом наблюдается быстрый рост показателя. Общее увеличение количества различных молекул, имевших водород-

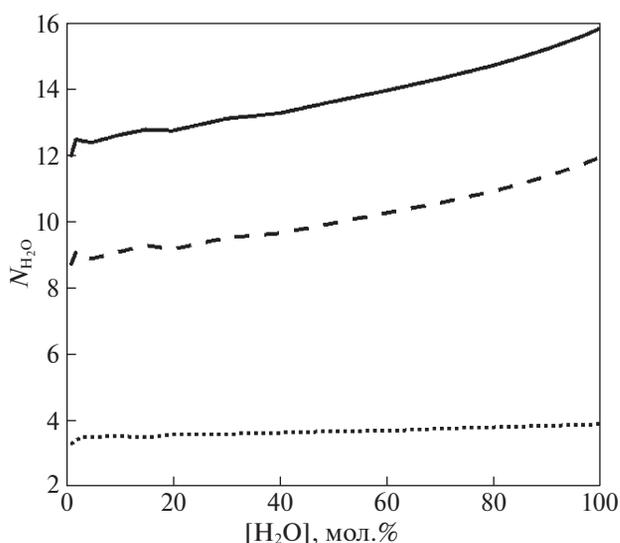


Рис. 10. Среднее количество соседей (N_{H_2O}) у молекулы воды на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи в зависимости от концентрации воды.

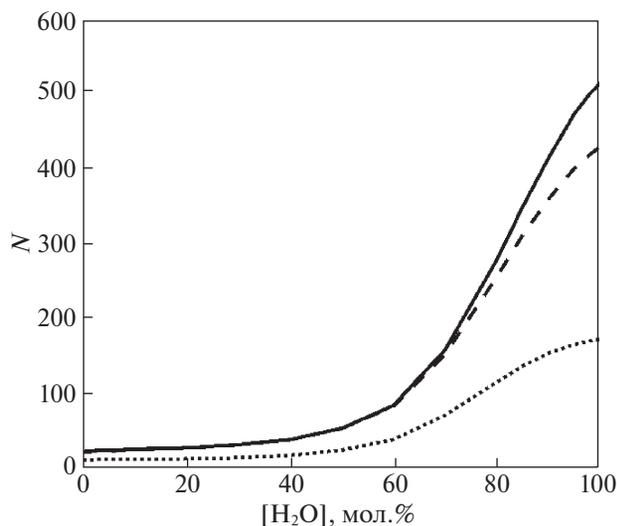


Рис. 11. Среднее количество различных молекул (N) в течение 3 нс моделирования, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь — (линия из точек); являлись ее соседями на сетке Делоне, но не имели с ней водородных связей (пунктирная линия).

ную связь с данной молекулой при изменении мольной концентрации воды увеличилось в 18 раз. При этом общее число молекул, которые на сетке Делоне были в числе соседей данной молекулы в течение 3 нс увеличилось примерно в 25 раз. Отметим, что все три графика имеют излом при ~ 60 мол. % воды.

Аналогичные графики были построены для молекул МЭА и воды. Оба графика похожи на рис. 11. Излом зависимостей обнаружен при ~ 60 мол. % H_2O , общее количество различных молекул, которые были соседями молекул МЭА или воды за 3 нс увеличилось в 25 раз.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных 50 структур вдоль траектории. На рис. 12 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, изображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

Видно, что в чистом моноэтанолаmine и в растворе, содержащем меньше 70 мол. % воды имеются водородные связи, которые встречаются практически во всех структурах. При этом рассмотренные структуры охватывают временной интервал 3 нс. Такие долгоживущие водородные

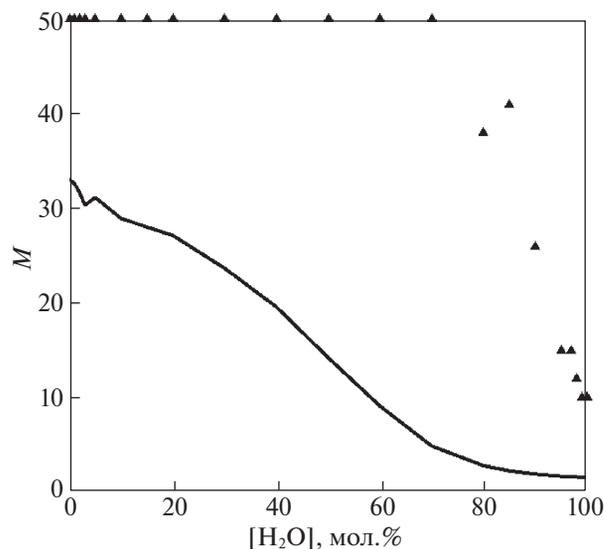


Рис. 12. Среднее значение частоты (M) появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур (сплошная линия) в зависимости от концентрации воды. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

связи если и разрываются, то не более чем на 60 пс, а затем восстанавливаются снова.

Таких водородных связей достаточно много, поскольку среднее значение частоты остается больше трети от максимального значения вплоть до концентрации воды в 30 мол. %. Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних молекул на сетке Делоне рис. 13.

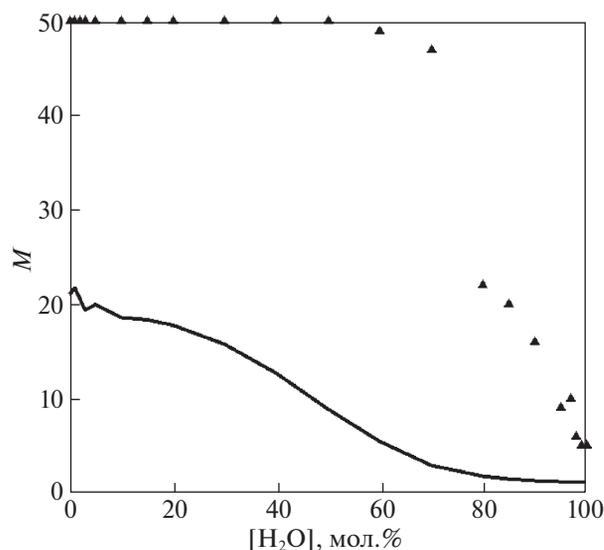


Рис. 13. Среднее значение (M) частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур (сплошная линия) в зависимости от концентрации воды. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что вплоть до ~70 мол. % воды в растворе есть пары молекул, которые оказывались соседними во всех рассмотренных структурах. Сравнение полученных данных рис. 12 и 13 с аналогичными показателями в системе H_2O –ЭГ показывает схожесть, но до значительно меньшей концентрации воды – до 30 мол. % воды [2]. Напомним, что рассматривались структуры во временном интервале 3 нс.

В работе [25] мы уже оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ – воды и моноэтаноламина на примере V-структур, рассчитанных методом МД при близкой температуре 293 К. Однако, траектории в той работе были менее продолжительными: для воды – менее 500 пс, а для МЭА – менее 1 нс. Соответствующее время жизни Н-связи в воде оценивалось в 75 пс, а для МЭА этот параметр установить не удалось.

Таким образом, система H_2O –МЭА исследована методами молекулярной динамики, теории графов и симплексов Делоне при 300 К. Методом теории графов показано, что во всем концентрационном интервале этой системы все молекулы связаны в смешанную пространственную сетку водородных связей.

Получены следующие характеристики сеток:

а) среднее количество пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь;

б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающих различные пары молекул;

в) среднее количество молекул МЭА, имеющих внутримолекулярную Н-связь;

г) среднее значение относительной частоты появления молекул МЭА с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения этих величин.

Сравнение концентрационных зависимостей полученных величин с аналогичными данными в системе H_2O –ЭГ, полученными нами ранее [2], показывает разную картину – среднее значение количества молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь уменьшается с увеличением концентрации воды в растворе МЭА, а в растворе ЭГ – увеличивается. Подробно рассмотрено влияние аминной группы молекулы МЭА на взаимодействие вода – МЭА в системе H_2O –МЭА с привлечением ранних работ авторов и литературных данных. Показано образование достаточно стабильного комплекса МЭА · H_2O , разрывающего внутримолекулярную связь в молекуле МЭА и образующего связи одной молекулы H_2O с ОН- и NH_2 -группами одной молекулы МЭА. Именно поэтому концентрационная зависимость (рис. 2) имеет такой характер.

Симплексы Делоне, характеризующие межмолекулярное пространство, позволяют выделить ближайшее окружение молекулы в системе и получить следующие характеристики:

а) среднее количество соседей у одной молекулы на сетку Делоне;

б) среднее количество водородных связей у одной молекулы;

в) среднее количество соседних молекул, не связанных с выбранной молекулой Н-связью, а также эти величины для молекулы МЭА и воды.

Результаты, полученные методом симплексов Делоне, дополняют картину полученную теорией графов. Сравнение с системой H_2O –ЭГ показывает схожесть, но изменения наклонов концентрационных зависимостей и ряд других характеристик различны.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им М.В. Келдыша РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudot A., Sacela C., Daurte M.L., Fausto R.* // *Cyobiology* 2002. V. 44. P. 150.
2. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2021. № 7. В печати.
3. *Raudino A., Millefiore S.* // *J. Mol. Structure* 1979. № 51. P. 295.
4. *Millifiore S., Raudino A., Zucarello F.* // *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 1980. B. 123. S. 67.
5. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. С. 275.
6. *Лурье Ю.Ю.* “Справочник по аналитической химии”. М.: Химия, 1971.
7. *Vorobyov I., Yappert M.C., DuPre D.B.* // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 668.
8. *Klapshin Yu.P., Solonina I.A., Rodnikova M.N. et al.* // *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. № 4. P. 534.
9. *Touhara H., Okazaki S., Okino F., Tanaka H. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. V. 14. P. 145.
10. *Родникова М.Н., Спивак Г.В., Ястремский П.С., Маркова В.Г.* // *Журн. структур. химии*. 1987. Т. 28. С. 148.
11. *Ястремский П.С., Харьков В.С., Гончаров В.С. и др.* // Там же. 1983. Т. 24. С. 91
12. *Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem.* 2006. V. 110. P. 12372.
13. *Huang Z., Dai Y., Wang H., Yu L.* // *J. Mol. Model.* 2011. V. 17. P.2781.
14. *Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А.* // *Координац. химия*. 1991. Т. 17. С.1467.

15. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 2. С. 276.
16. Лобышев В.И., Калининченко Л.П. Изотопные эффекты D₂O в биологических системах М.: Наука, 1978.
17. Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1171.
18. Балабаев Н.К., Белащенко Д.К., Родникова М.Н. и др. // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 401.
19. da Silva E.F., Kuznetsova T., Kwamme B., Merz Jr K.M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 3695.
20. Guillot B. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 101. P. 219
21. Jorgansen W.L., Chandraskhar J., Madura J.D., Impey Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
22. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1968.
23. Tarjan R.E. // SIAM J. Comput. 1972. V. 1. № 2. P. 146.
24. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск СО РАН, 2000.
25. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liquids 2019. V. 283. С. 374.