ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1128–1136

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 544.35.03

СМЕШАННАЯ СЕТКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 3-АМИНО-1-ПРОПАНОЛА. РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. Н. К. Балабаев[a], Г. М. Агаян[b], М. Н. Родникова[c,*], И. А. Солонина[c], А. Б. Разумова[d]

[a]*Институт математических проблем биологии РАН, филиал Института прикладной математики им М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия*

[b]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[c]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[d]*ФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия*

******e-mail: rodnikova@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.
После доработки 19.03.2023 г.
Принята к публикации 20.03.2023 г.

Методами молекулярной динамики, теории графов и симплексов Делоне исследована система H_2O-3АП при 300 K. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в пространственную сетку водородных связей. Найдены различные характеристики сеток и их концентрационная зависимость. Обсуждается частота смены окружения молекул. Проведено сравнение полученных результатов со смешанными сетками в водных растворах 1,3-пропандиола и моноэтаноламина.

Ключевые слова: водные растворы, метод молекулярной динамики, водородные связи, 1,3-пропандиол, моноэтаноламин

DOI: 10.31857/S0044453723080022, **EDN:** QTNMWL

Аминоспирты, также как и вода, обладают пространственной сеткой водородных связей в жидком состоянии, что объясняет сильное переохлаждение жидкой фазы и применение их и их водных растворов в криобиологии для хранения живых клеток и органов [1, 2]. Кроме того, водные растворы 3-амино-1-пропанола (3АП) применяются для поглощения кислых газов, например, сероводорода и углекислого газа [3].

На рис. 1 приведены основные гош-конформеры 3АП, наиболее устойчивые в газовой и жидкой фазах с внутримолекулярными (OH...N) и (O...HN) водородными связями [4]. Отметим, что молекула 3-АП обладает подвижным мостиком – CH2–CH2–CH2–, что создает условия для образования внутримолекулярной Н-связи и устойчивости пространственной сетки Н-связей. В водном растворе молекула 3АП принимает также конформацию *цис*- [5]. В твердой фазе она имеет коформацию *транс*- [6].

Физико-химические свойства 3АП, H_2O и, для сравнения, МЭА и 1,3-пропандиола (1,3ПД) представлены в табл. 1.

Из табл. 1 можно сделать следующие выводы. 3АП более реакционноспособен, чем МЭА и 1,3ПД, т.к. его молекулы имеют наибольший дипольный момент и наибольшую электронно-донорную способность из веществ, представленных в табл. 1. Он является хорошим лигандом в химии комплексных соединений. 3АП обладает более сильными Н-связями, как внутри-, так и межмолекулярными, чем МЭА. Жидкий 3АП имеет меньшую плотность, большую, чем у МЭА вязкость и почти одинаковую с МЭА сжимаемость. Очень важно, что именно 3АП обладает самой большой температурой переохлаждения жидкой фазы. Можно сделать вывод, что именно жидкий 3АП имеет устойчивую, лабильную и упругую пространственную сетку водородных связей [7, 9].

3АП, как и МЭА и 1,3ПД, смешивается с водой во всех соотношениях. Энтальпии смешения наиболее отрицательны именно у 1,3АП. Основность его молекулы $pK_в$ составляет 4.04, а у МЭА – $pK_в = 4.75$ [10, 11].

К сожалению, мы не нашли фазовую диаграмму H_2O-3АП. Думаем, что она похожа на фазовую диаграмму системы H_2O-МЭА [12], характеризующуюся переохлаждением жидкой фазы и имеющую 2 соединения: МЭА·$2H_2O$ – конгруэнтно плавящееся при 238 K, и МЭА·H_2O, инконгруэнт-

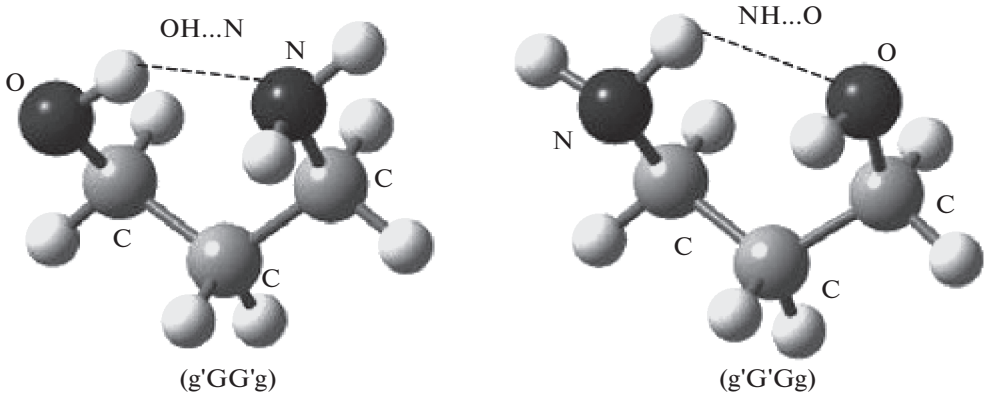


Рис. 1. Основные *гош*-конформеры 3АП в газовой и жидкой фазах [4].

но плавящееся при 248 K, и ряд ограниченных твердых растворов [12]. В жидких растворах системы H_2O–3АП проявляются особые точки – максимум плотности и минимум сжимаемости при концентрации 0.33 мол. доли 3АП (298 K) [11]. Быстрое охлаждение ведет к стеклованию жидкой фазы, расстекловывание которой происходит в диапазоне температур 150–160 K в зависимости от концентрации. Исследование переохлаждения жидкой фазы в интервале температур от +25°C до –90°C и от –90°C до +25°C водных растворов 3АП показало, что в области концентраций ~20–55 мол. % 3АП система находится в переохлажденном состоянии. Мы связываем переохлаждение жидкой фазы раствора со смешанной сеткой водородных связей в системе H_2O–3АП. Описанию и исследованию этой сетки посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смешанная сетка водородных связей в водной системе 3АП была описана методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне. Сетки компонентов этой системы, воды и 3АП, похожи. Это пространственные трехмерные сетки с направлениями межмолекулярных Н-связей близкими к тетраэдрическим (sp^3-гибридизация электронных облаков атомов кислорода и азота). Рассматриваются структуры и свойства сеток в жидкой фазе. Напомним, что жидкость – конденсированная, но подвижная фаза и для описания ее структур следует иметь не только пространственные координаты, но и координаты времени. Мы исследовали колебательно-усредненную V-структуру [13, 14] водной системы 3АП при 300 K. Усреднение проводилось в процессе интегрирования уравнений движения по интервалу 0.1 пс. Выбор такой величины интервала усреднения определялся необходимостью усреднить наиболее высокочастотные колебания атомов водорода вдоль валентных связей, чтобы избежать, согласно выбранному геометрическому критерию, регистрации “фиктивных” водородных связей. Расчет траекторий такой структуры методом молекулярной динамики был проведен нами для разных моделей 3АП, различающихся парциальными зарядами на атомах. Выбор был сделан на основании наилучшего совпадения расчетных данных по зависимости плотности раствора 3АП от концентрации и коэффициентам самодиффузии молекул чистых компонентов (3АП и H_2O) с имеющимися экспериментальными данными. Моделирование проводили с помощью программного комплекса ПУМА, разработанного в ИМПБ РАН с использованием силового поля AMBER99 [15]. Для воды бралась модель “Flexible SPC” [16]. Она правильно воспроизводит плотность и диэлектрику воды, и лучше, чем TIP3P воспроизводит коэффициент самодиффузии молекул воды. Заряды на атомах 3АП и воды для выбранных моделей приведены в табл. 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства 3АП, МЭА, 1,3ПД и H_2O [7, 8]

Параметр	МЭА	3АП	1,3-ПД	H_2O
M	61	75	76	18
$T_{пл}$, °C	10.3	11	–32	0
$T_{кип}$, °C	170	187	214	100
$T_{переохл}$, °C	38	43	40	40
$\Delta_{vap}H$, кДж/моль	49.83	49.59	57.2	40.66
$\mu^{(25°C)}$, D	2.27	2.67	2.5	1.83
DN_{SbCl_5}	41	43	–	18
$\rho^{(25°C)} \times 10^3$, кг/м^3	1.012	0.982	1.052	0.99707
$\eta^{(25°C)} \times 10^{-3}$, Па с	18.95	27.70	40.07	0.8903
$\beta_т \times 10^{-11}$, Па$^{-1}$	39.6	38.9	40.4	45.28

График плотности водного раствора 3АП в зависимости от концентрации при температуре

Таблица 2. Заряды на атомах для моделей ЗАП и воды (в единицах заряда электрона)

Модель	O	H(O)	C1	H(C1)	C2	H(C2)	C3	H(C3)	N	H(N)
ЗАП	–0.655	0.499	0.032	0.062	–0.106	0.053	–0.180	0.120	–0.620	0.280
H_2O	–0.820	0.410	–	–	–	–	–	–	–	–

300 K приведен на рис. 2. Там же приведены экспериментальные значения для температур 298 и 308 K [11]. Видно, что расчетные данные неплохо согласуются с экспериментом.

Для выбранной модели были также рассчитаны коэффициенты самодиффузии молекул ЗАП и молекул воды в зависимости от концентрации H_2O в исследуемой системе. Результаты показаны на рис. 3. Коэффициенты самодиффузии молекул вычислялись из асимптотического наклона зависимостей квадратов смещения центров масс молекул $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle$, используя соотношение Эйнштейна–Смолуховского: $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt + \text{const}$.

Для чистых компонентов коэффициенты самодиффузии молекул получились равными 0.05×10^{-5} см^2/с для ЗАП и 3.16×10^{-5} см^2/с для H_2O, что хорошо согласуется с экспериментальными данными: 0.06×10^{-5} см^2/с и 2.30×10^{-5} см^2/с, соответственно [11]. При увеличении концентрации воды от 0 до 100 мол. % коэффициенты самодиффузии возрастают: для ЗАП в 21 раз, для воды в 37 раз. В то же время, отношение этих коэффициентов самодиффузии $D_{\text{ЗАП}}/D_{H_2O}$ при всех концентрациях раствора лежит в диапазоне 0.3–0.6 (рис. 4).

Для оценки коэффициента самодиффузии молекул в сильно вязкой среде часто используют формулу Стокса–Эйнштейна: $D = k_в T/(6\pi\eta r)$, где η – вязкость жидкости, а r – эффективный радиус молекулы. Если исходить из этого соотношения, то соотношение коэффициентов самодиффузии молекул ЗАП и H_2O не должно зависеть от концентрации раствора. Однако, рис. 4 показывает, что отношение коэффициентов самодиффузии нелинейно зависит от концентрации раствора. В то же самое время следует отметить, что это отношение во всем диапазоне концентраций изменяется не более, чем в два раза.

Приведем дополнительные подробности постановки и проведения вычислительных экспериментов. Для каждой концентрации в расчетной ячейке в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями содержалось 1000 молекул. Методика расчета подробно описана в работе [17]. Первоначально создавались сильно разреженные, с плотностью ~0.1 г/см^3, смешанные системы. Молекулы ЗАП и H_2O в расчетной ячейке располагались равномерно на кубической решетке в случайном порядке. Затем, в процессе молекулярной динамики при высокой, ~600 K, температуре ячейка сжималась до плотности 1 г/см^3, с последующей релаксацией в тече-

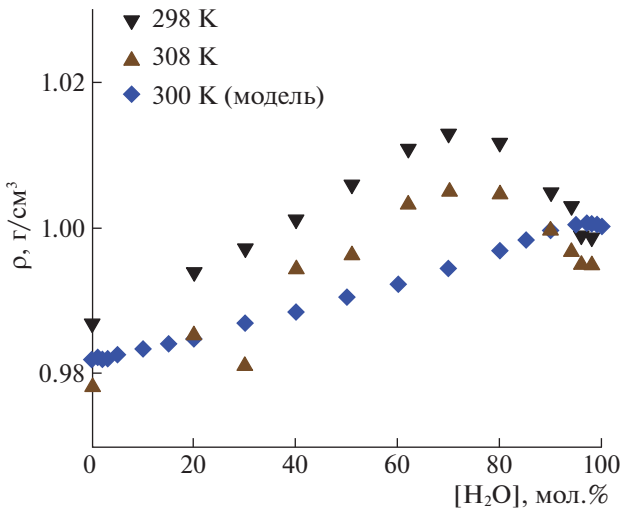


Рис. 2. Плотность водного раствора ЗАП в зависимости от мольной концентрации воды для модельного расчета. На рисунке также приведены экспериментальные данные, полученные в [11].

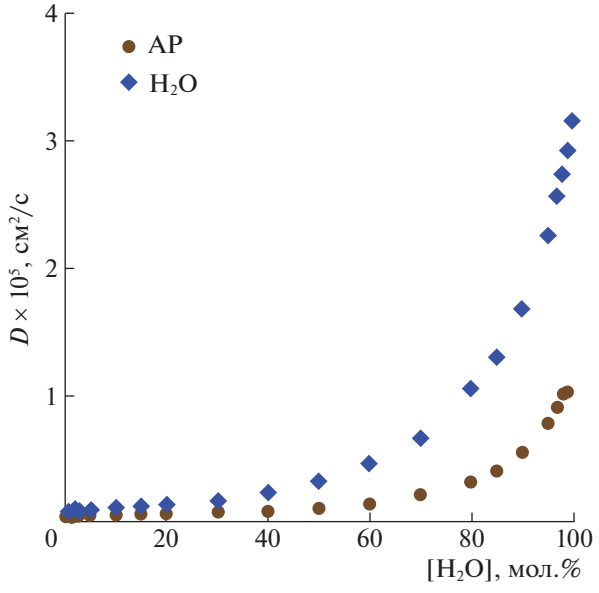


Рис. 3. Коэффициенты самодиффузии молекул ЗАП и H_2O в зависимости от концентрации H_2O в растворе.

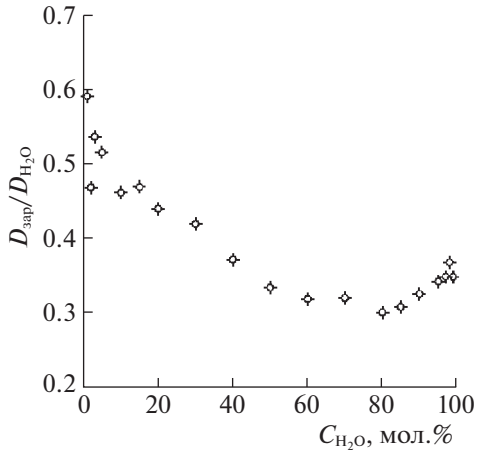


Рис. 4. Отношение коэффициентов самодиффузии ЗАП к H_2O в зависимости от концентрации H_2O в системе.

ние 1–2 нс в условиях NPT ансамбля при температуре 300 K и давлении 1 бар. О достижении равновесия судили по отсутствию трендов в изменении плотности и всех вкладов в энергию. Полученные структуры использовались в качестве начальных данных для проведения продуктивных расчетов. Моделирование проводилось в условиях NPT ансамбля при температуре $T = 300$ K и давлении P = 1 бар в течение 3 нс с шагом 1 фс. Усреднение координат для получения V-структур проводилось за 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс.

Анализировались смеси ЗАП и воды, содержащие от 0 до 100 мол. % воды. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 100 мол. % H_2O.

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

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной). Нами был использован геометрический критерий водородной связи [18, 19]. Он был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и кислородом или азотом другой не превышало 3.5 Å, а расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и водородом другой не превышало 2.5 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, в работе исследовались методами теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем [20]. 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 связанным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Связный компонент графа – подграф, в котором для любой пары вершин, существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку водородных связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. 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.

Первой задачей, которая стояла перед нами в этом исследовании, являлась проверка гипотезы о том, что все молекулы раствора ЗПД с водой для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [21]. 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.

Как показал проведенный анализ, максимальное количество связных компонентов в системе для всех концентраций не превосходит 6, при этом максимальный размер связного компонента не опускается ниже 992 молекул. Таким образом, можно сделать вывод о наличии трехмерной сетки водородных связей в смеси вне зависимости от концентрации ЗАП.

Размер максимального связного компонента, состоящего из молекул 3-амино-1-пропанола, практически совпадает или ненамного меньше количества таких молекул в смеси, начиная с чистого ЗАП и вплоть до концентрации в 50%. Размер максимального связного компонента, состоящего из молекул воды ведет себя аналогичным образом, начиная со 100% концентрации воды и

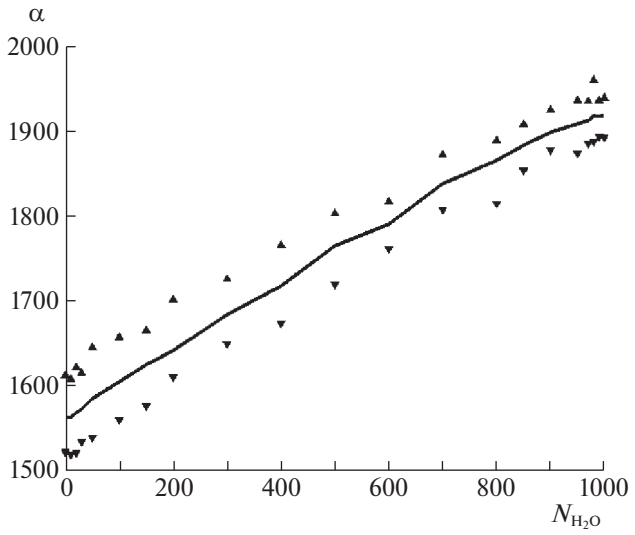


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в 1 структуре (α), имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе.

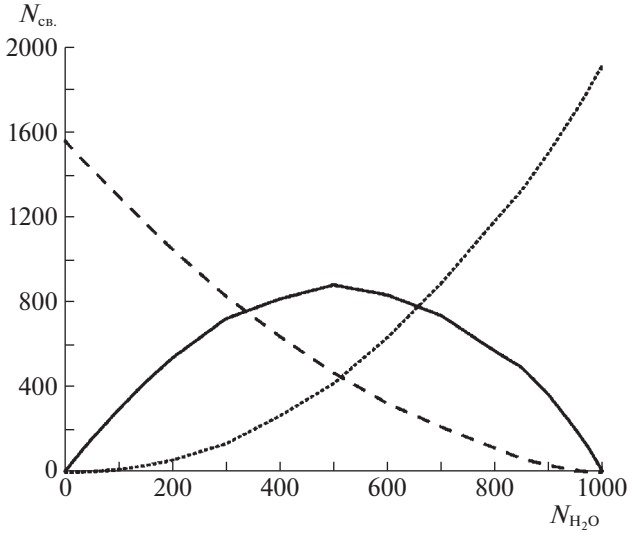


Рис. 6. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул 3АП изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой 3АП и воды.

примерно до 70%. Можно сделать вывод о том, что молекулы воды и 3АП в смесях "одинаково охотно" образуют между собой связные компоненты.

На рис. 5 изображен график, отражающий число пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе. Из рис. 5 видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре, среднее количество водородных связей в системе увеличивается практически линейно. Суммарное увеличение составляет более 22%. Это существенно отличается от поведения этого показателя в смесях 1,3ПД и воды. Максимальное значение наблюдается в чистом 1,3ПД, затем значение показателя уменьшается примерно на 3% до концентрации воды в 80%, а затем при увеличении количества воды в смеси опять незначительно растет [22]. В смеси МЭА и воды [23] этот показатель также ведет себя иначе: при увеличении в смеси концентрации воды он уменьшается также практически линейно в целом примерно на 17%.

На рис. 6 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул 3АП изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой 3АП и молекулой воды.

Из графика видно, что максимум водородных связей между разными молекулами приходится примерно на 50% концентрации воды. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что примерно в диапазоне 35–65% концентрации воды превалируют смешанные водородные связи между молекулой воды и 3АП. Такая же картина характерна для смеси воды и с 1,3-пропандиолом [22] и с моноэтаноламином [23].

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул 3АП, имеющих внутримолекулярную водородную связь. На рис. 7 изображен график количестве молекул 3АП, имеющих внутримолекулярную связь, при увеличении концентрации молекул 3АП. Таких молекул в чистом 3АП содержится от 55 до 94 и среднее их количество растет примерно линейно с увеличением концентрации 3АП. В водном растворе моноэтаноламина наблюдалась такая же зависимость с той лишь разницей, что в чистом моноэтаноламине количество молекул с внутримолекулярной водородной связью примерно в три раза меньше, чем в 3АП [7]. В смеси 1–3-пропандиола с водой внутримолекулярных водородных связей практически не наблюдалось [22].

Мы не приводим график относительной частоты появления молекул 3АП с внутримолекулярной водородной связью, но можем констатировать, что она с ростом концентрации 3АП незначительно увеличивается и составляет примерно 5%.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в

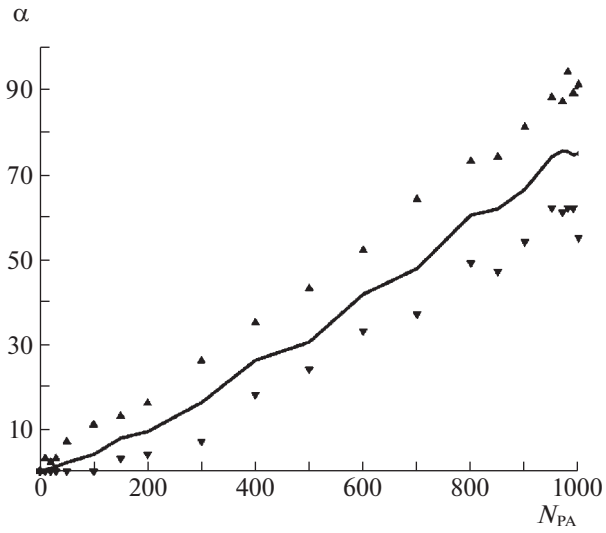


Рис. 7. Среднее значение и диапазон изменения количества молекул ЗАП, имеющих внутримолекулярную водородную связь, при увеличении концентрации ЗАП.

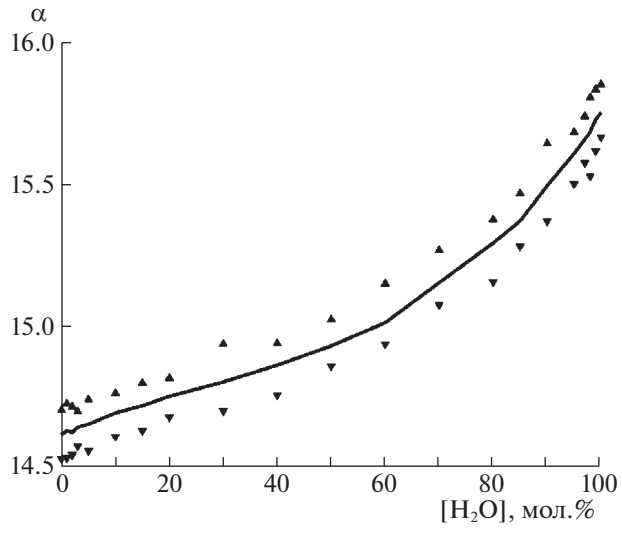


Рис. 8. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне (α).

непосредственной близости с выбранной молекулой, является построение сетки Делоне в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей.

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, 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 [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 мы также рассматриваем.

На рис. 8 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 расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 8 видно, что среднее количество соседей в чистом ЗАП примерно равно 14.61. При увеличении количества добавленной воды этот показатель увеличивается и становится равным примерно 15.75. Таким образом, у одной молекулы при добавлении воды в смесь в среднем добавляется лишь один сосед. Такая же структура сетки Делоне наблюдалась и для других систем, в частности для смеси с водой 1,3ПД и МЭА, что говорит о топологической похожести этих структур [22, 23].

Среднее значение количества водородных связей у одной молекулы в чистом ЗАП равно 3.13. При добавлении воды показатель увеличивается практически линейно до 3.84 в чистой воде.

Если рассмотреть эту характеристику отдельно для каждого вида молекул, то можно отметить, что для концентрации воды более 80%, среднее количество водородных связей у молекулы ЗАП становится меньше 1, а для молекулы воды этот показатель превышает 3 и доходит до практически 4 в чистой воде.

50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из

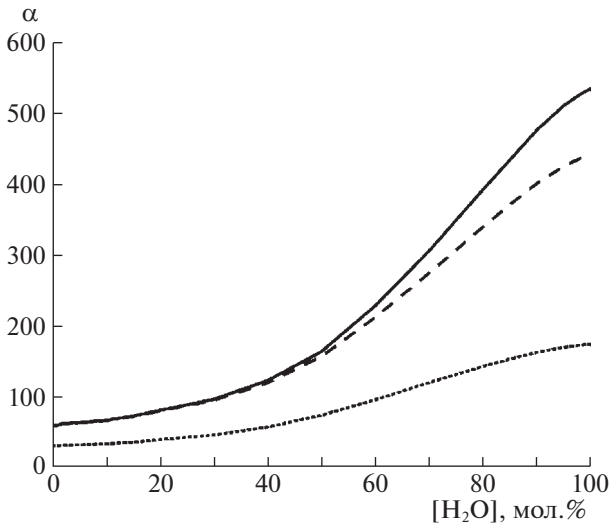


Рис. 9. Среднее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь (линия из точек); пунктирная линия – число соседей на сетке Делоне, не имевших с выделенной молекулой водородной связи.

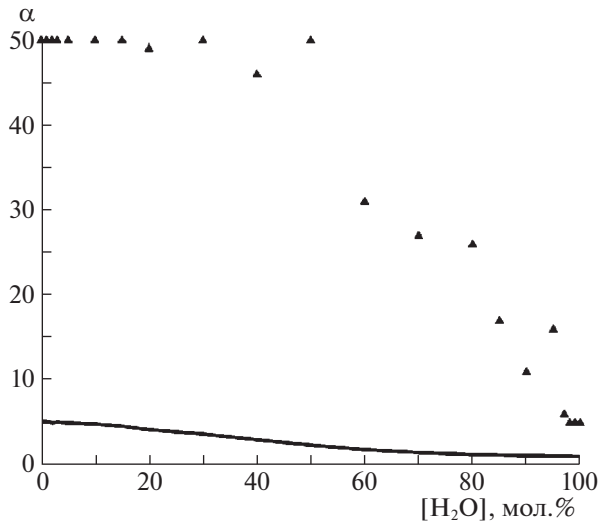


Рис. 10. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

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. 9 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 количество соседей на сетке Делоне, не имевших с выделенной молекулой водородной связи.

Из графика можно сделать вывод о том, что до примерно 50–60% концентрации воды эти параметры увеличиваются незначительно. При дальнейшем добавлении воды в смесь количество соседей стремительно растет. Общий рост количества соседей на сетке Делоне – примерно в 10 раз, а соседей, имевших с данной молекулой водородную связь, – примерно в 6 раз. Это говорит о существенном увеличении подвижности молекул в смеси и хорошо согласуется с ростом коэффициента самодиффузии, приведенном на рис. 3. Если сравнить этот график с аналогичными графиками для водных смесей МЭА и 1,3ПД, то качественно изменение показателя очень похоже на приведенный график. Однако нужно отметить, что для водной смеси МЭА перегиб графика около 50–60% концентрации воды выражен гораздо сильнее, да и суммарный рост показателя раза в три больше, а для смеси воды и 1,3ПД, наоборот, этот график выглядит более “выпрямленным” и суммарный рост показателя в два раза меньше, чем наблюдаемый на рис. 9.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 10 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде отображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

Видно, что в чистом ЗАП и в смеси вплоть до 50% воды выделенная водородная связь может встретиться во всех рассмотренных структурах. При этом такая ситуация встречается довольно редко, поскольку в среднем показатель составляет менее 5 структур. С увеличением концентрации воды максимальное число повторений выделенной водородной связи уменьшается до примерно 10%.

Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних на сетке Делоне молекул (рис. 11). Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что примерно до 60% концентрации воды имеются пары молекул, которые оказывались соседними практически во всех рассмотренных структурах. Однако, таких случаев совсем немного, так как среднее значение этого показателя меньше 13. При дальнейшем увеличении концентрации воды максимальное значение падает до примерно 9 структур.

Необходимо отметить, что также, как изображено на рисунках 10 и 11, ведет себя и водный раствор МЭА [23], в то же время частота появления водородной связи в водном растворе 1,3ПД не

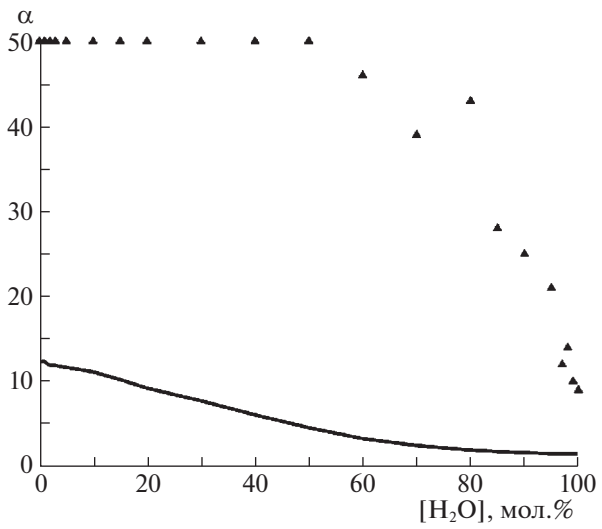


Рис. 11. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

превышает 28 структур из рассмотренных 50, а на сетке Делоне максимально возможная частота соседства между молекулами наблюдалась лишь до концентрации воды в 20% [22].

ВЫВОДЫ

1. Методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне исследована система H_2O–3АП при 300 K.

2. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в пространственную сетку водородных связей.

3. Получены следующие характеристики сеток: а) среднее значение количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающие различные пары молекул, в) среднее значение количества молекул 3АП, имеющих внутримолекулярную водородную связь, г) среднее значение относительной частоты появления молекул 3АП с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения указанных величин.

4. На концентрационных зависимостях описанных свойств выделяется область ~35–55 мол. % 3АП, связанная с максимальным количеством смешанных Н-связей 3АП–H_2O и ограниченная концентрационными зависимостями Н-связей H_2O–H_2O и 3АП–3АП (рис. 6). В литературе эта область называется метастабильной и дает сильное переохлаждение жидкой фазы, объясняемое устойчивостью смешанной сетки, образованной водородными связями 3АП–H_2O.

5. Симплексы Делоне характеризуют межмолекулярное пространство в системе H_2O–3АП и позволяют выделить ближайшее окружение молекулы. Получены следующие характеристики: а) среднее значение количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, б) среднее значение водородных связей у одной молекулы, в) среднее значение количества соседей у одной молекулы, не связанных с нею водородной связью, и отдельно эти характеристики для молекулы H_2O и 3АП. Максимальные и минимальные значения этих величин.

6. Сравнение полученных величин с результатами аналогичных расчетов смешанных водородных сеток в системах H_2O–1,3ПД и H_2O–МЭА показывает много общих свойств, главным из которых является наличие сеток водородных связей, включающих практически все молекулы в системах при всех концентрациях компонент. С другой стороны, наблюдается и целый ряд отличий. Так, например, практически полное отсутствие внутримолекулярных связей в системе H_2O–1,3ПД с одной стороны и довольно существенное их наличие в чистом 3АП и в его растворе. Такой параметр, как количество пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе, и связанный с ним параметр – среднее число водородных связей у одной молекулы, имеют различную динамику в этих системах. Эти параметры практически линейно растут в смеси воды с 3АП, но убывают в смеси с МЭА и имеют небольшой минимум около 80% воды в системе с 1,3ПД.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им М.В. Келдыша РАН. Исследование выполнено в рамках государственных заданий в области фундаментальных научных исследований ИОНХ РАН и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudot A., Cacela C., Duarte M.L., Fausto R.* // Cryobiology. 2002. V. 44. P. 150
2. *Cordeiro R.M., Stirling S., Fahy G.M., Magalhaes J.P.* // Cryobilogy. 2005. V. 71. P. 405.
3. *Alcantara M.I., Silva H.R., Romanielo L.L. et al.* // J. Mol. Liquids 2020.V. 306. P. 112775.
4. *Cacela C., Duarte M.L., Fausto R.* // Spectochimica Acta. Part A. 2000. V. 56. P. 1051.
5. *Kononova E.G., Solonina I.A., Rodnikova M.N., Shirokova E.V.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 837.
6. *Cacela C., Baudot A, Duarte M.L. et al.* // J. Mol. Structure 2003. V. 649. P. 143.
7. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // РЭНСИТ 2020. Т. 12. № 1. С. 61.

8. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 882.
9. *Родникова М.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
10. *Christenser J., Iraff M.* // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1212.
11. *Разумова А.Б.* Особенности физико-химических свойств аминоспиртов и их водных растворов. 1994. Ярославль. Дисс. ... канд. хим. наук.
12. *Klapshin Yu.P., Solonina I.A., Rodnikova M.N. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 534.
13. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: 1961.
14. *Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K.* // J. Mol. Liquids. 2019. V. 283. P. 374.
15. *Wang J., Cieplak P., Kollman P.A.* // J. Comp. Chem. 2000. V. 21. P. 1049.
16. *Toukan K., Rahman A.* // Phys. Rev. B 1985. V. 31. № 5. P. 2643.
17. *Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1171.
18. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. Приложение. S. 5.
19. *Kumar R., Schmidt J.R., Skinner J.L.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 204107.
20. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука, 1968.
21. *Tarjan R.E.* // SIAM J.Comput. 1972. V. 1. № 2. P. 146.
22. *Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 668.
23. *Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др.* // Там же. 2021. Т. 95. № 5. С. 770.
24. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: СО РАН, 2000.