

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

СМЕШАННЫЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМЕ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ЭТИЛЕНДИАМИН© 2023 г. Г. М. Агаян^а, Н. К. Балабаев^б, М. Н. Родникова^{с,*}^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бИнститут математических проблем биологии РАН – филиал Института прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 28.07.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Описаны и исследованы сетки водородных связей в смесях этиленгликоля (ЭГ) и этилендиамина (ЭД) методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне. Полученные результаты сравнены с данными для систем ЭГ–Н₂О и ЭД–Н₂О.

Ключевые слова: водородные связи, пространственная сетка температурная и концентрационная зависимости вязкости растворителей

DOI: 10.31857/S0044453723030020, EDN: DWADSO

Молекулы диолов и диаминов обладают донорными и акцепторными центрами протонов, поэтому способны образовывать, так же как и вода, пространственную сетку Н-связей в жидкой фазе [1]. Эти сетки устойчивы, лабильны, упруги и обуславливают связь разных видов движений молекул, образующих сетку. Именно наличие пространственной сетки Н-связей определяет ряд физико-химических свойств жидкой фазы соединений, обладающих такой сеткой [1]. В табл. 1 приведены физико-химические свойства ЭГ, ЭД и воды.

Обращает на себя внимание малая плотность, большая вязкость, малая сжимаемость и большое переохлаждение жидкой фазы у этих соединений. Молекулы ЭГ и ЭД имеют разные конформационные формы, легко переходящие друг в друга. Наиболее стабильные конформеры в жидкой фазе [3, 4] представлены на рис. 1.

Заметим, что в водных растворах эти конформации могут меняться. Так, в водном растворе конформация tGg' молекулы ЭГ переходит в gGg' [5].

Водные системы ЭГ и ЭД широко изучены разными физико-химическими методами. Именно они применяются для исследования технологических, химических и биологических процессов. Смешанные сетки в системе ЭГ–Н₂О были изучены нами расчетными методами в [3]. Система ЭД–Н₂О достаточно сложна. Различие кон-

стант протонирования двух аминных групп в молекуле ЭД составляет 4 порядка [6], вязкость раствора при соотношении компонентов ЭД : Н₂О = 1 : 2 возрастает в 15 раз по сравнению с водой и в 8 раз по сравнению с ЭД [7]. Это объяснено образованием “соединения в растворе”, подтверждено квантово-химическими расчетами [8] и наличием дисперсной фазы в водном растворе ЭД, обнаруженной методом динамического рассеяния света [9].

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей [2]

Характеристики	Н ₂ О	ЭГ	ЭД
<i>M</i>	18	62	60
<i>μ</i> , D	1.83	2.88	1.89
<i>DN</i> _{SbCl5}	18	18.5	50
<i>T</i> _{пл} , °C	0	–12.9	8.5
<i>T</i> _{кип} , °C	100	197	118
ΔT _{переохл}	40	21	–
$\rho(25^\circ\text{C}) \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.99707	1.113	0.890
$\eta(25^\circ\text{C}) \times 10^3$, Па с	0.8903	16.16	1.46
$\beta_T \times 10^{11}$, Па ^{–1}	45.28	37.4	50.8
Постоянная Трутона	28.2	25.5	23.2
$\Delta H_{исп}/T_{кип}$, кал/(моль К)			

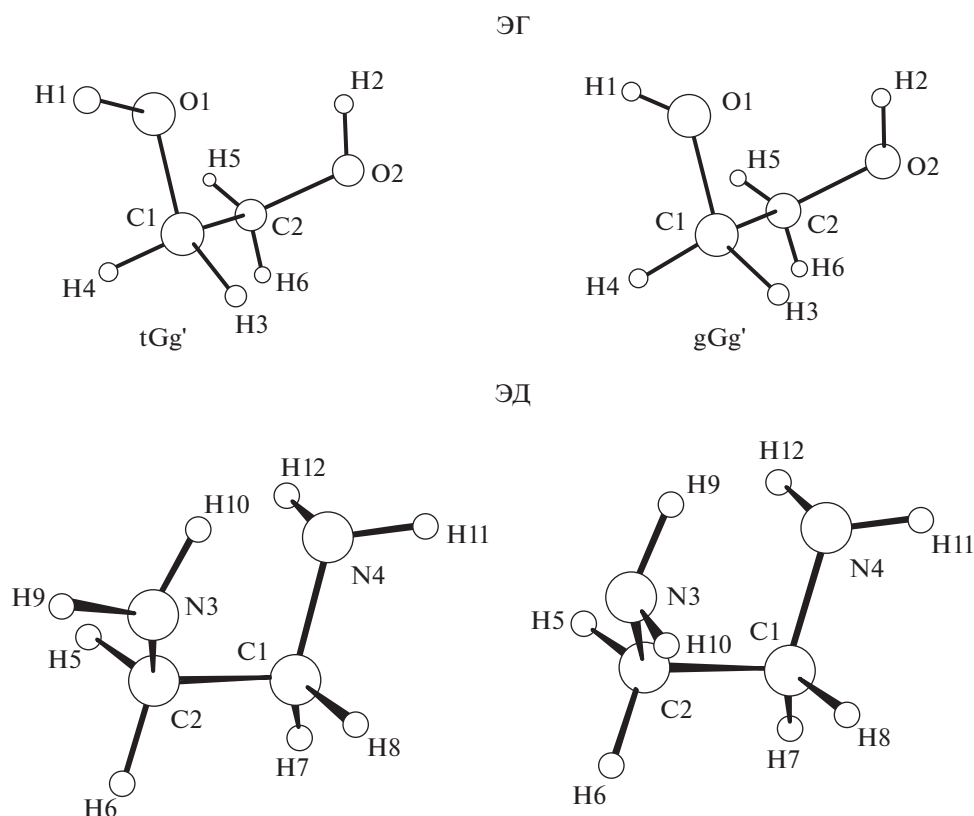


Рис. 1. Наиболее стабильные конформации ЭГ и ЭД в жидкой фазе.

Пространственные сетки в чистом ЭД были описаны топологическими методами и сравнены нами с аналогичными сетками в жидких ЭГ и моноэтаноламине (МЭА) [2]. Было показано, что пространственная сетка Н-связей в ЭД, образованная связями $-N\cdots HN-$ достаточно слаба, особенно по сравнению с ЭГ и МЭА.

Цель данной работы – исследование и описание смешанных сеток Н-связей в системе ЭГ–ЭД. Плотность, вязкость и стеклование этой бинарной системы было изучено в [10]. Основное внимание уделено объяснению температурной и концентрационной зависимостям вязкости системы. Максимум вязкости в области средних концентраций в системе объясняется увеличением, так называемой, плотности водородных связей, при средних концентрациях. Под плотностью Н-связей понимается число Н-связей в единице объема [10]. Эксперимент в указанной работе безупречен, объяснение требует обсуждения; мы это сделаем при обсуждении полученных нами результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали жидкую систему ЭГ–ЭД во всем интервале концентраций при температуре

300 К. Методы исследования: молекулярная динамика, теория графов и симплексы Делоне. Применение этих методов для описания пространственных сеток водородных связей в жидкостях было подробно описано в [2].

Напомним, что жидкость – конденсированная, но подвижная фаза, поэтому для описания ее структуры необходимо иметь не только пространственные координаты частиц, но и координату времени. Мы исследовали колебательно-усредненную V-структуру [11] смеси ЭГ–ЭД при 300 К. Модель для расчета траекторий такой структуры методом молекулярной динамики была основана на зарядах, на атомах ЭГ [12] и ЭД (предложены Ю.В. Новаковской). Рассчитанные плотности смесей сравнивались с экспериментальными [10], а рассчитанные коэффициенты самодиффузии чистых ЭГ и ЭД с экспериментальными данными для этих растворителей [13]. Были также построены зависимости коэффициентов самодиффузии молекул ЭГ и ЭД от концентрации их в жидкой смеси. При достаточно хорошем совпадении расчетных и экспериментальных величин методом молекулярной динамики рассчитывались траектории V-структур для каждой концентрации.

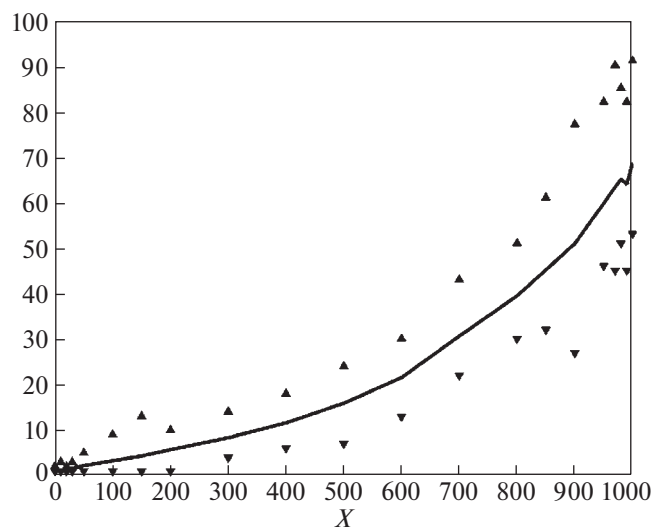


Рис. 2. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество связанных компонентов в одной структуре в зависимости от количества молекул ЭД в растворе (X).

Для каждой концентрации система содержала 1000 молекул в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. Время релаксации составляло не менее 200 пс. Расчет траекторий проводился на интервале времени 3 нс с шагом 1 фс. Усреднение координат атомов для получения V-структур проводилось за 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс.

Анализировали 21 смесь ЭГ и ЭД от 0 до 100 мол. % ЭД. Все расчеты проводили с V-структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривали 50 структур.

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежал критерий водородной связи, который был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировали, если расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и кислородом или азотом другой не превышало 3.5 \AA , а расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и водородом другой не превышало 2.5 \AA .

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, исследовали методом теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем. Будем считать вершинами графа молекулы веществ, а водородные связи между молекулами – неориентированными ребрами графа. Последовательность ребер, при которой конец одного ребра служит началом другого, называется цепью. Граф называется связанным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет.

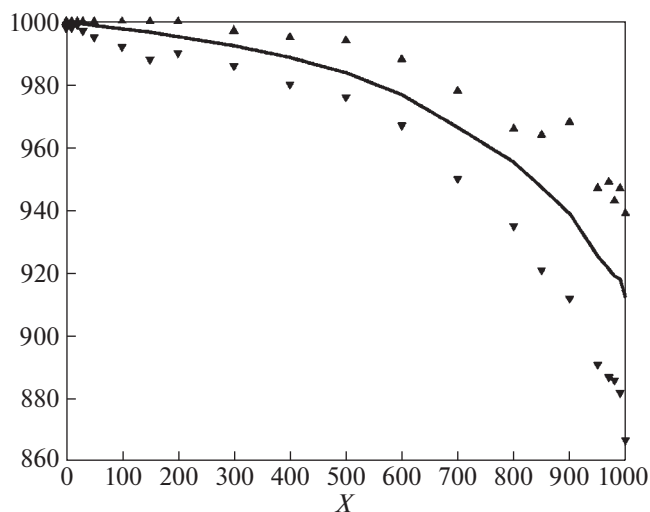


Рис. 3. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте от количества молекул ЭД в растворе (X).

Компонент связности 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. Наиболее полная информация о сетке водородных связей содержится в матрице смежности для V-структур, построенной с использованием критерия водородной связи.

Первая задача данного исследования – проверка гипотезы о том, что все молекулы веществ для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем использован алгоритм Тарьяна [14]. В результате его работы определяются количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

На рис. 2 изображена зависимость среднего (а также максимального и минимального) количества связанных компонентов в одной структуре от количества молекул ЭД в растворе. На рис. 3 изображено среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте.

Анализ этих рисунков показывает, что в чистом ЭГ и в случае небольшого количества молекул ЭД практически все молекулы системы связаны в трехмерную сетку водородных связей. С ростом концентрации молекул ЭД происходит увеличение количества связанных компонентов и, соответственно, уменьшение размера максимального связанного компонента. Особенно эта тенденция усиливается, когда количество молекул ЭД в

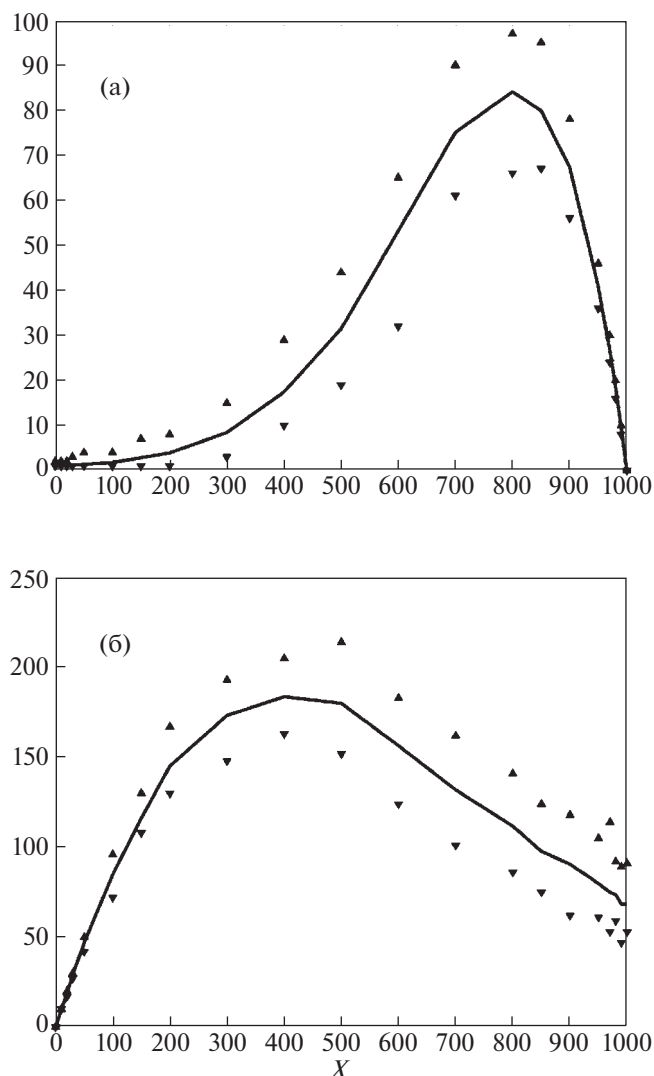


Рис. 4. Зависимости от количества молекул ЭД в растворе (X) среднего (а также максимального и минимального) количества связанных компонентов в одной структуре, состоящих из молекул ЭГ (а) и молекул ЭД (б).

растворе становится больше 800. Однако, необходимо отметить, что в худшем случае минимальный размер максимального связанного компонента в растворе оказывается равным 867, что свидетельствует о том, что больше 86% молекул во всех рассмотренных структурах для всех концентраций оказывается связанными сеткой водородных связей.

На рис. 2 и 3 рассматривались размеры максимального связанного компонента и количество связанных компонентов с учетом всех молекул, входящих в смесь. Мы проанализировали эти параметры, рассматривая отдельно молекулы ЭГ и ЭД.

Анализ рис. 4а показывает, что максимальное количество связанных компонентов, состоящих из молекул ЭГ, равно 97. Это количество приходится на смесь, в которой содержится 200–300 молекул ЭГ, т.е. в смеси при этих концентрациях молекулы ЭГ наиболее “разобщены”.

Анализ рис. 4б показывает, что максимальное количество связанных компонентов, состоящих из молекул ЭД, чуть больше 200. Это количество приходится на смесь, в которой содержится 400–500 молекул ЭД.

Более точно распределение отдельных типов молекул в связанных компонентах можно оценить на основе мощности максимального компонента, т.е. количества молекул его составляющих. Расчет показал, что размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул ЭГ, практически совпадает или немного меньше количества таких молекул в смеси, начиная с чистого ЭГ и вплоть до его концентрации 50 мол. %. Размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул ЭД, даже в чистом ЭД не превосходит 939 молекул, и для всех остальных концентраций также остается значительно меньше, чем в смеси. Можно сделать вывод, что критерий водородной связи выполняется чаще между молекулами ЭГ, и именно они составляют “костяк” смешанной сетки водородных связей.

На рис. 5 изображена зависимость числа пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, от концентрации ЭД в растворе. Видно, что с увеличением количества молекул ЭД в структуре среднее количество водородных связей в системе уменьшается. Суммарное уменьшение составляет больше 33%.

На рис. 6 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул. Видно, что максимум водородных связей между разными молекулами приходится на 50% концентрации ЭД. Также из рис. 6 следует, что в диапазоне ~40–70% ЭД преобладают смешанные водородные связи между молекулами ЭГ и ЭД.

Критерий водородной связи позволяет рассчитать количество молекул, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Заметим, что количество молекул ЭД, имеющих внутримолекулярную водородную связь, весьма незначительно для всех концентраций. Количество молекул ЭГ, имеющих внутримолекулярную водородную связь, возрастает с увеличением концентрации ЭГ. Таких молекул существенно больше, чем молекул ЭД.

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

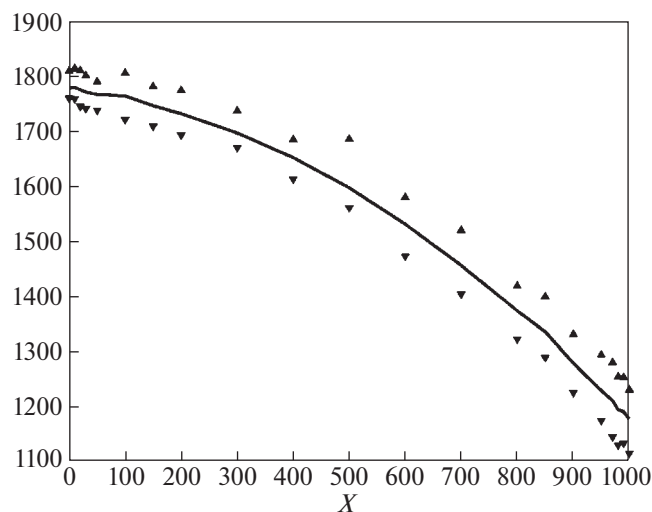


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации ЭД в растворе (X).

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 строятся 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 точки до расположенной в ее центре 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 [15].

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

На рис. 7 представлено среднее значение и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом

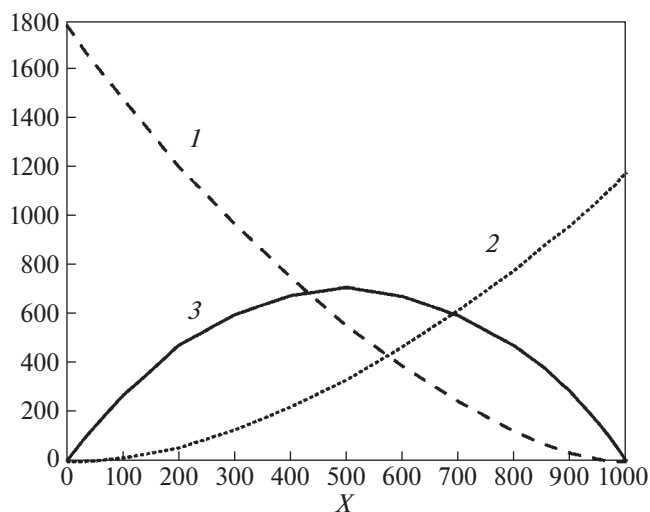


Рис. 6. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: 1 — количество пар молекул ЭГ, 2 — количество пар молекул ЭД, 3 — количество водородных связей между молекулами ЭГ и ЭД; X — количество молекул ЭД в растворе.

практически всегда молекула, которая оказывается связанной с выбранной молекулой водородной связью, также является 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. 7 следует, что в чистом этиленгликоле количество соседей ~ 14.77 , при добавлении этилендиамина этот показатель немного уменьшается и становится равным 14.62, а среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 8) в чистом ЭГ равно 3.56. При увеличении концентрации ЭД значение показателя уменьшается до 2.36 в чистом ЭД.

Значения, представленные на рис. 7 и 8, были отдельно рассчитаны для молекул ЭГ и молекул ЭД.

50 структур, по которым вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из траекторий с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул — соседей данной молекулы, свидетельствует 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, пунк-

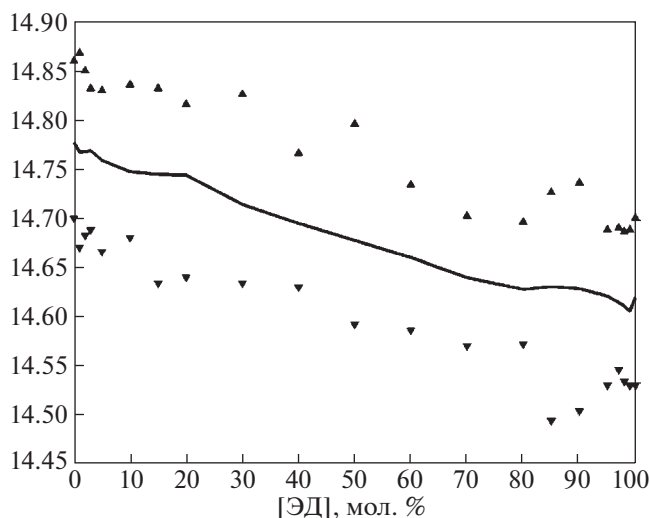


Рис. 7. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне.

тирная линия — это соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

Из рис. 9 можно сделать вывод, что количество соседей на сетке Делоне и количество соседей, не имевших водородной связи с выделенной молекулой, растут практически линейно с увеличением концентрации ЭД в растворе. При этом в числовом выражении этот показатель увеличивается в 3.5 раза.

Количество соседей, имевших с выделенной молекулой водородную связь, также увеличивается, но в ~ 2 раза.

Такие же показатели были рассчитаны отдельно для молекулы ЭГ и для молекулы ЭД. Поведение показателей было похоже: общее количество разных молекул, которые были соседями, и у молекулы ЭГ, и у молекулы ЭД, с увеличением концентрации ЭД в растворе увеличилось в ~ 3.5 раза.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, следует отметить такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 10 изображено среднее значение этого показателя.

Из рис. 10 видно, что в чистом ЭГ выделенная водородная связь встречается максимум чуть больше, чем в половине рассмотренных структур. Но такая ситуация встречается довольно редко, так как среднее значение этого показателя не превосходит 4.

На рис. 11 дано среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных нами 50 структур, а также макси-

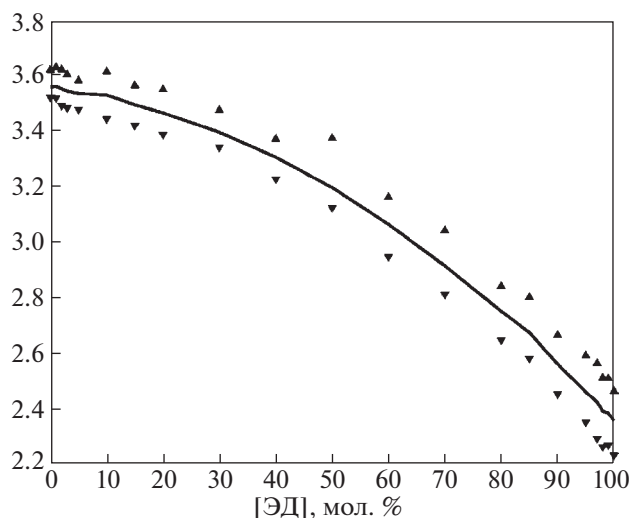


Рис. 8. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы.

мальное значение этого параметра. Если рассмотреть максимальное значение этого параметра, то видно, что до $\sim 30\%$ ЭД имеются пары молекул, которые оказываются соседними практически при всех рассмотренных концентрациях.

Но таких случаев немного, так как среднее значение этого показателя меньше 10.

Полученные результаты по смешанным сеткам Н-связей в системе ЭГ–ЭД, в общем, похожи на смешанные сетки во всех исследованных нами водных системах: ЭГ– H_2O [3], 1,3-пропандиол– H_2O [16], моноэтаноламин– H_2O [17], а также в

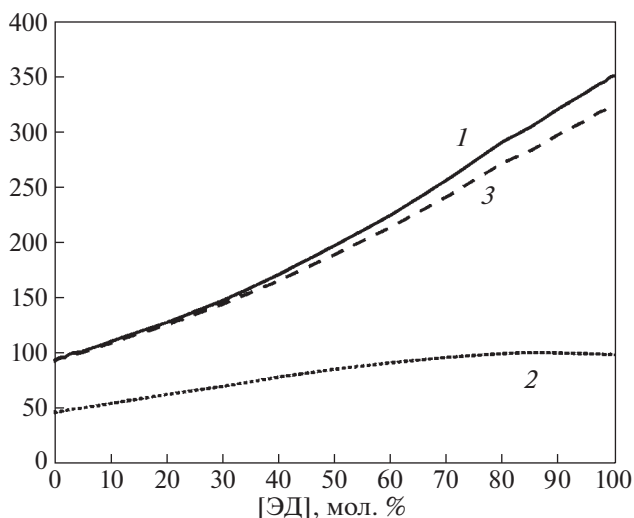


Рис. 9. Среднее количество различных молекул: 1 — соседей данной молекулы на сетке Делоне, имели с ней водородную связь (2); 3 — соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

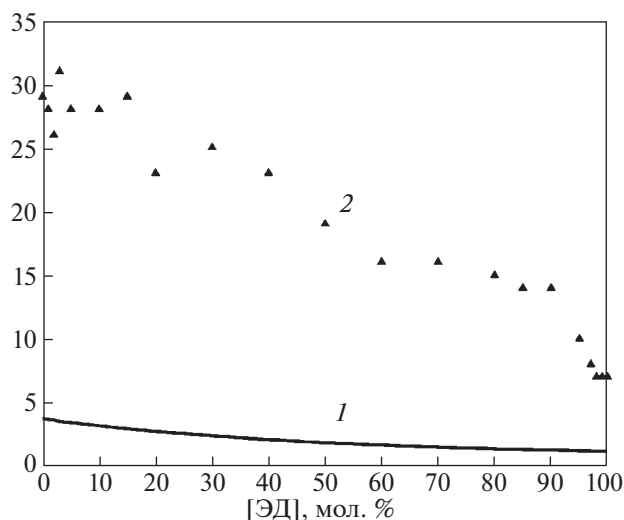


Рис. 10. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур (1) и максимальное значение показателя (2).

системе ЭГ – моноэтаноламин [16]. Все компоненты указанных систем имеют пространственные сетки Н-связей. Водородные связи в этих компонентах направлены по тетраэдру, поэтому сетки при смешении компонентов легко вписываются друг в друга, образуя смешанные сетки. Во всех перечисленных работах основным является рисунок, похожий на рис. 6 данной работы, например, в системе ЭГ–Н₂О (рис. 12 [3]).

Напомним, что мы описываем V-колебательно усредненную структуру жидкости [11], время жизни которой пикосекунды. В работе [2] мы уже оценивали времена жизни водородной связи в чистых ЭГ и ЭД, рассчитанные методом молекулярной динамики при близкой температуре (293 К), но траектории были менее продолжительны: длительность траектории ЭГ составляла 1.2 нс, а ЭД – менее 650 пс. Соответствующее максимальное время жизни для ЭГ составляло 1168 пс, а для ЭД – 522.7 пс. Мы приводим эти оценки, чтобы отметить, что V-структуры растворителей с пространственной сеткой Н-связей и их смесей схожи. Они образуют похожие смешанные пространственные сетки водородных связей, преобладающие при средних концентрациях раствора. Это объясняется тетраэдрическим направлением межмолекулярных водородных связей в пространственных сетках Н-связей алифатических диолов, диаминов и аминспиртов, в образовании которых участвуют атомы кислорода и азота с sp^3 -гибридизацией электронных облаков.

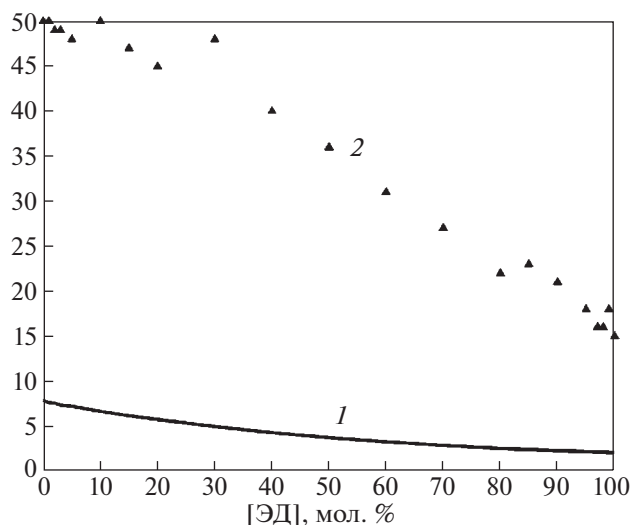


Рис. 11. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур (1) и максимальное значение показателя (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована V-структура системы ЭГ–ЭД (временной интервал пс–нс). Установлено, что при всех концентрациях молекулы системы связаны почти полностью пространственными сетками водородных связей: при малых концентрациях ЭД, в основном, сетками ЭГ, при больших концентрациях – сетками ЭД, при средних концентрациях смешанными сетками ЭГ–ЭД. На основе критерия водородной свя-

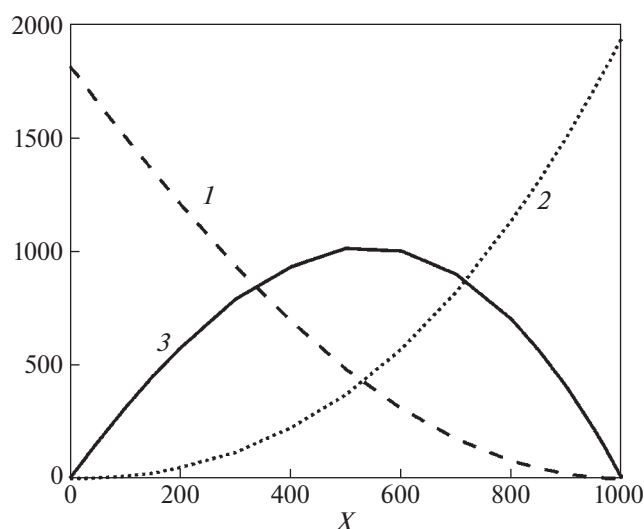


Рис. 12. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: 1 – количество пар молекул этиленгликоля, 2 – количество пар молекул воды, 3 – количество водородных связей между молекулами воды и этиленгликоля; X – количество молекул воды в растворе.

зи методом теории графов получены следующие характеристики этих сеток в зависимости от концентрации ЭД в растворе:

а) среднее (а также максимальное и минимальное) количество связных компонентов в одной структуре;

б) среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связном компоненте;

в) среднее (а также максимальное и минимальное) количество связных компонентов, состоящих из молекул ЭГ и отдельно из молекул ЭД в зависимости от концентрации ЭД в растворе;

г) среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации ЭД в растворе;

д) среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул – максимум при концентрации 50 мол. % (в диапазоне ~40–70 мол. % ЭД превалируют смешанные сетки водородных связей).

Ближнее окружение молекул в системе получено построением сетки Делоне. Полученные результаты сравнены с описанием сетки, построенной на основе критерия водородной связи. Показано, что эти результаты дополняют друг друга.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 374.
3. Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 963.
4. Van Alsenoy C., Siam K., Ewbank J.D., Schafer L. // J. Mol. Struct. (Theochem) 1986. V. 136. P. 77.
5. Klein R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13931.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
7. Эльгор М.Н. // Журн. русск. физ.-хим. общества. 1929. Т. 61. № 6. С. 955.
8. Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. Вып. 11. С. 1467.
9. Солонина И.А., Высоцкий В.В., Вальковская Т.М., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 2022. В печати.
10. Takeda K., Hiramí H., Izawa T., Terashima Yukio // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 1434.
11. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физ.-мат. лит., 1961.
12. da Silva E.F., Kuznetsova T., Kvamme B. et al. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 369.
13. Самигуллин Ф.М., Родникова М.Н., Вальковская Т.М. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 1049.
14. Tarjan R.E. // SLAM J. Comput. 1972. (2) P. 146.
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
16. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А. // РЭНСИТ. 2021. Т. 13. № 2. С. 157.
17. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 770.