

## РОЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОДВИЖНОСТЯХ ЧАСТИЦ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ

© 2024 г. М. Н. Родникова<sup>а</sup>, И. В. Лунёв<sup>б</sup>, А. Б. Разумова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Казанский федеральный государственный университет, Казань, Россия

<sup>с</sup>ФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Проведено сравнение поступательной и вращательной подвижностей молекул и частиц в водных растворах двух вицинальных алифатических аминоспиртов, обладающих пространственной сеткой водородных связей, на основании результатов, полученных методами ЯМР (спин-эхо) и широкополосной диэлектрической спектроскопией в температурном интервале 283–313 К. Результаты по концентрационной и температурной зависимости подвижностей частиц в исследованных системах позволяют сделать вывод о связанности поступательной и вращательной подвижностей молекул и частиц исследованных систем во временном интервале  $10^{-11}$ – $10^{-9}$  с. Это объяснено наличием пространственных сеток Н-связей в исследованных системах, по-разному проявляющих себя в разных концентрационных интервалах водных растворов двух разных аминоспиртов. К обсуждению привлечены результаты измерения подвижностей частиц другими методами и в других временных интервалах.

**Ключевые слова:** водные растворы, аминоспирты, водородные связи, поступательная и вращательная подвижность молекул и частиц, метод ЯМР (спин-эхо), метод широкополосной диэлектрической спектроскопии

DOI: 10.31857/S0044453724080138, EDN: PJFJWZ

### ВВЕДЕНИЕ

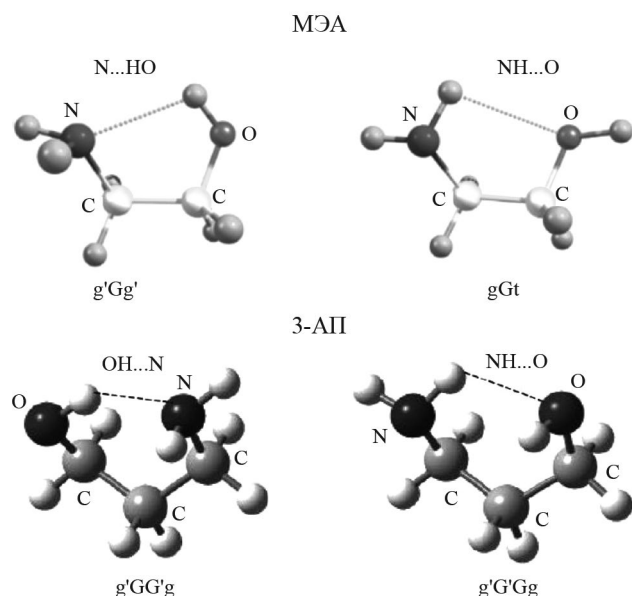
Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах образуется тогда, когда молекула растворителя обладает не менее двух центрами донорности протонов и двух центрами акцепторности протонов. Это трехмерная, близкая к тетраэдричности сетка. Основные свойства пространственной сетки Н-связей: устойчивость, лабильность, упругость и связь разных видов движения молекул, образующих сетку [1]. Наиболее совершенной сеткой обладает вода. В настоящей работе мы рассматриваем этот вопрос более подробно, исследуя подвижность частиц в водных растворах аминоспиртов, в которых наличие такой сетки доказано разными методами [1–3].

Аминоспирты и их водные растворы — простейшая модель белковых соединений: аминная и гидроксильная группы, связанные внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями, имеющими тетраэдрическое

направление ( $sp^3$ -гибридизация электронных облаков атомов О и N). Они обладают, как и вода, пространственными сетками водородных связей и смешиваются с водой во всех соотношениях, образуя смешанные сетки водородных связей. На рис. 1 показаны наиболее стабильные конформеры первых представителей алифатических аминоспиртов, с водными растворами которых мы работали. Это моноэтаноламин (МЭА) и 3-амино-1-пропанол (ЗАП).

Рассмотрение реакционной способности молекул этих аминоспиртов и физико-химических свойств их жидких фаз показывает, что наиболее большим дипольным моментом и большей электроно-донорной способностью обладает ЗАП; он имеет меньшую плотность, но большую вязкость и большую зависимость вязкости от температуры [6,7].

Аминные группы в молекулах аминоспиртов определяют их взаимодействие с водой. Энтальпии смешения аминоспирт–вода более



**Рис. 1.** Наиболее стабильные конформеры молекул МЭА и 3АП в газовой и жидкой фазах [4,5]. Подчеркнем, что это *gosh*-конформеры.

отрицательны в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –3АП, чем в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –МЭА [7]. Водные растворы аминспиртов обладают щелочной реакцией:  $pK_b$  3АП равняется 4.04, а для МЭА  $pK_b$  равняется 4.75[8]. Поэтому водные растворы аминспиртов широко исследуются и применяются для поглощения кислых газов, в частности  $\text{CO}_2$  [9–13]. Подчеркнем, что только молекула 3АП в водном растворе переходит в конформацию *cis*- [3]. Это позволяет ей сделать третья  $-\text{CH}_2$ -группа в молекуле 3АП по сравнению с молекулой МЭА. Мы приводим эти данные, чтобы понять какие частицы мы можем иметь в водных растворах аминспиртов и при каких концентрациях. Отметим, что благодаря одинаковой, близкой к тетраэдричности, направленности Н-связей в воде и в наших аминспиртах, они легко образуют смешанные пространственные сетки водородных связей – водно-аминспиртовые в разбавленных растворах и аминспиртово-водные в концентрированных [3,14]. Правда, эти данные относятся к пико-секундному интервалу времени, т.е. к V-структуре жидкой фазы [15]. Но мы работаем именно с жидкой фазой – конденсированной, но подвижной фазой. Поэтому нас интересует подвижность молекул и частиц, образующих пространственную сетку водородных связей именно в жидкой фазе. Именно трехмерные сетки водородных связей играют большую роль в биологических процессах [16,17] благодаря своей устойчивости, лабильности, упругости и связи различных видов подвижностей молекул, образующих сетку[1].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали поступательную и вращательную подвижность молекул и частиц в водных растворах моноаминоэтанола (МЭА) и 3-амино-1-пропанола (3АП) в интервале температур 283–313К [18,19]. Образцы готовились гравиметрически из чистых аминспиртов марки «Acros» 99% и воды – Milli-Q. Трансляционная подвижность молекул в водных растворах аминспиртов исследовалась методом ЯМР (стимулированное спин-эхо). Регистрация спектров на ядрах протонов  $^1\text{H}$  проводилась на частоте 400МГц. Температурный интервал составлял 283–313К. Подробности эксперимента в работе [18]. Погрешность определения коэффициентов самодиффузии (КСД) отдельно молекул воды и аминспирта не превышала 10%.

Вращательная подвижность определялась методом широкополосной диэлектрической релаксации в частотном интервале 100МГц–60ГГц и в том же самом температурном интервале, что и трансляционная подвижность. Подробности эксперимента в работе [19]. Полученные времена диэлектрической релаксации молекул воды и аминспирта не удалось разделить. Мы имеем среднее время диэлектрической релаксации молекул воды и аминспирта в водных растворах. Точность определения составляет приблизительно 3%.

В указанных двух экспериментах мы измеряем два физических процесса – скорость и время. Если уравнение Аррениуса дает нам прямо коэффициент самодиффузии (макро свойство системы), то время диэлектрической релаксации, характеризующее вращательное движение частицы, усредняется по наносекундному времени измерения. В этом временном интервале мы можем судить о вращательной подвижности частицы и сравнивать ее с поступательной подвижностью. В конденсированной фазе наших систем эти две подвижности связаны. А в сетке Н-связей в жидкости, тем более. Это было показано на воде, обладающей наиболее совершенной сеткой Н-связей [20], рассмотрено и доказано с помощью автокорреляционных функций поступательной и вращательной скорости молекул воды и их спектров [21,22].

Мы проанализируем и сравним выводы двух наших работ – работу по определению поступательного движения молекул и частиц в водных растворах аминспиртов [18] и работу по определению вращательной подвижности этих же частиц [19], полученную в интервале частот 100МГц – 60ГГц. Температурный и временной интервал сравнения в этих работах один и тот же (283–313К) и ( $10^{-11}$ – $10^{-9}$ с). Полученные результаты – коэффициенты самодиффузии молекул и частиц, характеризующие отдельно трансляционное движение молекул воды и молекул аминспиртов, и времена диэлектрической релаксации – средние величины

**Таблица 1.** Энергии активации поступательного движения частиц (энергии активации подвижности молекул) в системах: вода – МЭА ( $\Delta E_1$ ) и вода –ЗАП ( $\Delta E_2$ )

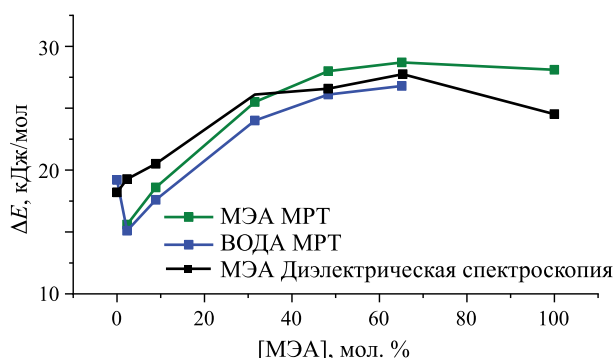
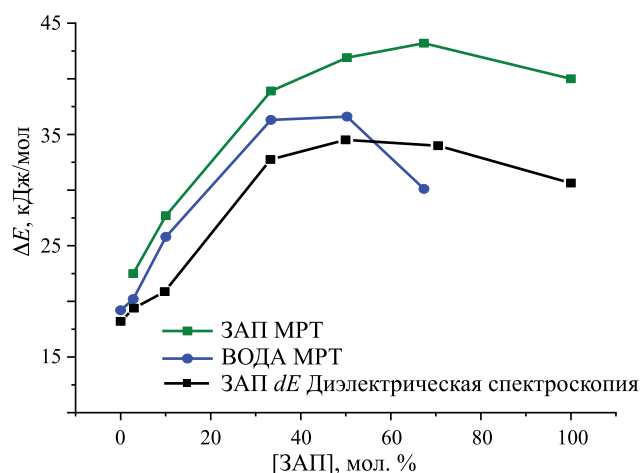
| МЭА, % | $\Delta E_1$ , кДж/моль |                  | ЗАП, % | $\Delta E_2$ , кДж/моль |                  |
|--------|-------------------------|------------------|--------|-------------------------|------------------|
|        | МЭА                     | H <sub>2</sub> O |        | ЗАП                     | H <sub>2</sub> O |
| 0      |                         | 19.2             | 0      |                         | 19.2             |
| 2.31   | 15.6                    | 15.1             | 2.80   | 22.5                    | 20.2             |
| 8.89   | 18.6                    | 17.6             | 10.06  | 27.7                    | 25.8             |
| 31.54  | 25.5                    | 24.0             | 33.39  | 38.9                    | 36.3             |
| 48.30  | 28.0                    | 26.1             | 50.28  | 41.9                    | 36.6             |
| 65.14  | 28.7                    | 26.8             | 67.36  | 43.2                    | 30.1             |
| 100    | 28.1                    |                  | 100    | 40.0                    |                  |

подвижности молекул воды и молекул аминокспиртов(разделить их не удалось). Первый вывод сравнения – одинаковый активационный механизм подвижности – скачок-ожидание, основан на линейной температурной зависимости полученных коэффициентов самодиффузии молекул воды и молекул аминокспиртов в водных растворах [18] и средних времен диэлектрической релаксации молекул и частиц в тех же водных растворах [19] – уравнение Аррениуса [23]. Далее мы рассмотрим отдельно результаты метода ЯМР[18] – трансляционную подвижность, и результаты диэлектрической спектроскопии [19] – вращательную подвижность, а затем сравним выводы.

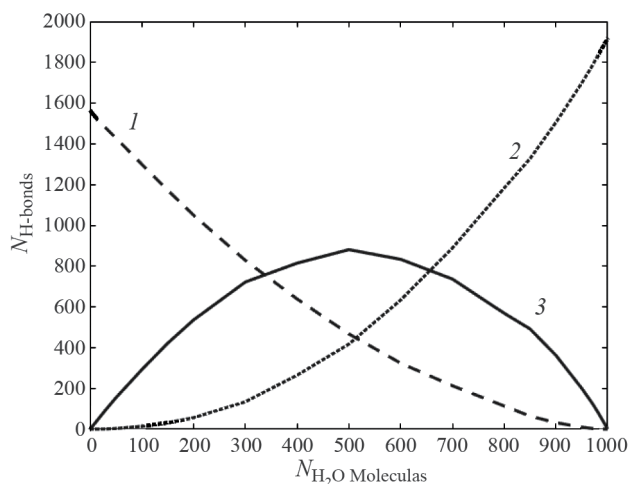
Исходя из одинакового активационного механизма подвижности поступательного и вращательного движения, определенных нами в частотном интервале 100МГц – 60ГГц, мы будем сравнивать энергии активации этих движений в исследованных нами системах: H<sub>2</sub>O – МЭА и H<sub>2</sub>O – ЗАП.

В табл. 1 даны величины энергий активации поступательной подвижности молекул воды и аминокспиртов в их водных растворах. В системе H<sub>2</sub>O – МЭА они изменяются с концентрацией аминокспирта в растворе довольно синхронно до 65 мол. % МЭА в растворе. Их величины больше всего различаются при 50 и 65 мол. % МЭА. Наименьшая разница при малых добавках. В системе H<sub>2</sub>O-ЗАП картина иная. Синхронное изменение энергии активации подвижности молекул ЗАП и воды происходит только до 33 мол. % ЗАП. Далее энергия активации молекул ЗАП продолжает расти до 70мол. % ЗАП, а энергия активации молекул воды сильно падает на 6.5 кДж/моль. При изменении концентрации от 33 мол. % до 50 мол. % ЗАП энергия активации подвижности воды почти не меняется. Это проиллюстрировано на рис. 2 и 3 [18, 19].

На рис. 2, 3 к имеющимся на них концентрационным зависимостям энергий активации трансляционной подвижности молекул воды и аминокспиртов мы добавили результаты работы [19]


**Рис. 2.** Концентрационные зависимости в системе вода – МЭА.

**Рис. 3.** Концентрационные зависимости в системе вода – ЗАП.

по концентрационной зависимости энергий активации диэлектрической релаксации в исследованных системах. Из рисунков видно, что добавленные кривые повторяют зависимости энергий



**Рис. 4.** Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул 3АП изображено пунктирной линией (1), количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек (2), сплошная линия (3) — это количество водородных связей между молекулой 3АП и воды.

активации трансляционной подвижности молекул именно аминоспиртов, а подвижностей молекул воды до 65 мол. % МЭА (рис. 1) и до 33 мол. % 3АП (рис. 2). Из приведенного анализа представленных рисунков можно сделать следующие выводы.

В системе  $H_2O$ –МЭА поступательное и вращательное движения связаны. Имеют почти одинаковую энергию активации вплоть до 70 мол. % МЭА. Это можно объяснить либо смешанной сеткой Н-связей из-за тетраэдрической направленности водородной связи в воде и в МЭА, либо образованием ассоциата  $МЭА \cdot 2H_2O$ , конгруэнтно плавящегося при 238K, и ассоциата  $МЭА \cdot H_2O$ , инконгруэнтно плавящегося при 248K [7], либо всеми перечисленными образованиями вместе, переходящими друг в друга.

В системе  $H_2O$ –3АП картина более сложная, что связано с нежесткой структурой молекулы, конформеры которой легко переходят друг в друга [1,3,24]. Как уже указывалось, в водном растворе наиболее стабильна конформация *cis* [3]. Рисунок 3 показывает, что концентрационная зависимость энергий активации трансляционной подвижности молекул 3АП, воды и средней вращательной подвижности 3АП + вода идут синхронно до концентрации 33мол. % 3АП. Затем, концентрационная зависимость трансляционной подвижности молекул 3АП продолжает медленно увеличиваться, проходя через максимум при ~70мол. % 3АП, а концентрационная зависимость энергии активации трансляционной подвижности молекул воды не изменяется до 50 мол. % 3АП, а затем сильно снижается к последней измеренной точке 67.5мол. % 3АП.

Средняя энергия активации диэлектрической релаксации молекул 3АП + воды продолжает медленно увеличиваться, проходя через небольшой максимум при 50 мол. % 3АП. Трудно делать выводы по этой системе. Фазовая диаграмма ее до сих пор не получена. Хотя твердая фаза, а особенно кристалл — это одно, а жидкость — другое. Мы опираемся на исследование жидкой фазы данной системы методом ИК-спектроскопии [3]. В работе [3] было показано образование ассоциата  $3АП \cdot 2H_2O$  при 33 мол. % 3АП. После этой концентрации воды не хватает для образования такого ассоциата и образуется ассоциат  $3АП \cdot H_2O$ . ИК-спектроскопия зафиксировала молекулы свободной воды при концентрации раствора 50мол. % 3АП и образование ассоциата  $3АП \cdot H_2O$ . Зависимость энергии активации среднего времени диэлектрической релаксации молекул 3АП и воды отчасти согласуется с этим выводом. Но она согласуется и с образованием смешанных сеток водородных связей в этой системе, наибольшая вероятность образования которых при соотношении воды и аминоспирта 1:1 [14].

Образование смешанных пространственных сеток Н-связей вода — аминоспирт показано на рис. 4 на примере системы вода — 3АП методами молекулярной динамики и теорией графов [14].

Это описание V-структуры жидкости, временной интервал которой  $10^{-12}$ с; (V—колебательно-усредненная структура жидкости, полученная нами молекулярно-динамическим и теорией графов расчетами) [15].

Заметим, что большие энергии активации для вращательного движения молекул можно объяснить только разрывом сетки, т.е. тем временем, когда молекула, вращаясь, совершает и трансляционное движение. Эта часть вращательного движения регистрируется временем диэлектрической релаксации в интервале частот 100МГц–60ГГц. Начало вращательного движения может быть и из-за небольшого дефекта сетки, вызванного флуктуацией энергии, приводящей к бифуркатной водородной связи, т.е. повороту на половину тетраэдрического угла, что приводит к Н-связи протона сразу с двумя донорами электронов двух соседних молекул. Бифуркатная связь — это дефект сетки. Она регистрируется на высоких частотах и в значительно меньшем временном интервале. Это было разобрано на примере сетки Н-связей воды и доказано методом Раман-спектроскопии [23, 25]. Предложена новая модель вращательной переориентации молекул в жидкой воде. Временной интервал  $<10^{-12}$ с.

То, что вращение молекулы аминоспирта многоступенчато, было показано нами в работе [26] методом спин-решеточной релаксации ЯМР на протонах. Это связано с разной вращательной подвижностью частей молекулы аминоспирта и легкостью конформационных переходов его молекулы [26–31].

Выводы данной работы основаны на сравнении энергий активации трансляционной и вращательной подвижности частиц в водных растворах двух аминспиртов во временном интервале  $10^{-11}$ – $10^{-9}$ с. Это временной переход с молекулярного уровня на макро-уровень.

### ВЫВОДЫ

Вода и алифатические аминспирты в жидкостях и растворах обладают пространственными сетками водородных связей, что обуславливает связь разных видов движений молекул и частиц, составляющих эти сетки. Это было показано схожестью энергий активации трансляционного и вращательного видов движений в одинаковых концентрационных и температурных интервалах исследованных водных растворов двух алифатических аминспиртов, полученными методами ЯМР (спин-эхо) на протонах и широкополосной диэлектрической релаксацией. Сетки воды и аминспиртов легко смешиваются, образуя в разбавленных растворах (до 33 мол. % аминспирта) превалирование сетки воды, в концентрированных растворах — превалирование сетки аминспирта и ассоциатов вода–аминспирт в системе (в системе  $\text{H}_2\text{O}$  — ЗАП превалирует смешанная сетка Н-связей и сетка ЗАП; а в системе  $\text{H}_2\text{O}$  — МЭА — ассоциаты МЭА· $2\text{H}_2\text{O}$  и МЭА· $\text{H}_2\text{O}$ ); в области средних концентраций — превалирование смешанных сеток вода–аминспирт, что подтверждено расчетными методами. Важно, что мы работаем с жидкостью, основным свойством которой является подвижность. Поэтому, очень важен временной интервал. Мы делаем выводы, исходя из временного интервала получаемых нами результатов  $10^{-11}$ – $10^{-9}$ с. Этот временной интервал является переходом с молекулярного уровня на макро-уровень.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского государственного университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rodnikova M.N. // A Closer Look at Hydrogen Bonds. N.Y.: Nova, 2020. P. 1.
2. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К., и др. // Журн.физ. химии. 2021. Т.95. № 5. С. 770.
3. Kononova E.G., Solonina I.A., Rodnikova M.N., Shirokova E.V. // Mendeleev Commun. 2022. V.32. P.837.
4. Novakovskaya Yu., Rodnikova M. // Struct.Chem. 2015. V.26. P.177.
5. Cacela C., Baudot A., Daurte M.L. et al.//J.Mol. Struct.2003.V.649.P.143.
6. DiGillio R.M., Lee R.J., Schaeffer S.E. et al. //J. Chem. Eng. Data1992.V.37.P.239.
7. Разумова А.Б. Особенности физико-химических свойств аминспиртов и их водных растворов. дис...канд.хим.наук. Ярославль.1994.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1983.
9. Blauwhoff P.M., Versteeg G.F., Swaaij W.P.V.//J.Eng. Data. 1984.V.39.P.207.
10. Han Jing, Jin Jing, Eimer Dag A., Melaaen Morten C.//J.Chem.Eng.Data 2012.V.57.P.1095.
11. Weiland R.H., Dingman J.C., Cronin D.B., Brown-ing G.J.// Ibid. 1998.V.43.P.378.
12. Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G. et al. //J.Solution Chem. 1994.V.23.P.195.
13. Melnikov S., Stein M. //J.Phys.Chem.B. 2018.V.122. P. 2769.
14. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., и др.// Журн.физ.химии. 2023.Т.97.№ 8.С.1128.
15. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Наука,1961. 280 с.
16. Baudot A., Cacela C., Gaurte R., Fausto R. // Cryobiology. 2002.V.44. P. 150.
17. Cordeiro R.M., Striling S., Fahy G.M. Magalhaes J.P.// Ibid.2015.V.71. P. 405.
18. Архипов Р.В., Родникова М.Н., Солонина И.А., Разумова А.Б.//Журн.физ.химии. 2023. Т. 97. № 5. С. 673.
19. Lounev I.V., Rodnikova M.N., Razumova A.B., Melnikova T.A.//J.Mol.Liquids. 2023.V.387. № 122. P. 674.
20. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. Oxford: Clarendon Press,1969. 300 p.
21. Волошин В.П., Наберухин Ю.И.//Журн.физ.химии. 2022.Т.96.№ 7.С.979.
22. Волошин В.П., Наберухин Ю.И.//Журн. структур. химии.2023. Т. 64.№ 2.С.10563.
23. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999.
24. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н.//Журн.физ.химии. 2005.Т.50.№ 4.С.609.
25. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.//J.Mol.Liquids. 2002. V.96–97. P. 31.
26. Родникова М.Н., Привалов В.И., Самигуллин Ф.М., Жакова В.В.// Журн.физ.химии. 1994.Т.68. № 12.С.2235.
27. Cacela C., Duarte M.L., Fausto R. //Spectrochim. Acta A. 2000. V.56. P. 1051.
28. Mehl P.M. //Cryobiology. 1990. V.27. P. 687.
29. Vorobyov I., Yappert M.C., DuPre D.B.//J. Phys. Chem.2002.V.106.P.668.
30. Wang K., Shan X., Chen X.-J. //J.Mol. Str. (TEO-CHEM) 2009. V.909. P. 91.
31. Edlund UIF, Holloway C., Levy G.//J. Am. Chem. Soc. 1976. P. 5069.