

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРОЦЕССАХ ГИДРАТАЦИИ.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ****М.Г. Киселев^{1,2}, Д.В. Ивлев¹**

¹Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: mgk@isc-ras.ru

В обзоре обсуждаются процессы сольватации как неэлектролитов, так и электролитов с точки зрения методов компьютерного моделирования. Обзор охватывает только небольшую часть работ, посвященную этой огромной теме, выполненной непосредственно авторами. Более конкретно, в обзоре обсуждается взаимосвязь топологических характеристик структуры воды с, так называемыми, структуро-разрушающими и структуро-образующими эффектами растворенных соединений. Для описания топологических особенностей структуры воды применяется метод ее представления, основанный на теории графов. В частности, применяются два типа представлений, основанные на графах, покрывающих расположение молекул в пространстве, а именно полиэдры Вороного и дуальные к ним симплексы Делоне. Исследованы инварианты этих графов для оценки изменения пространственной структуры воды, как в объеме, так и в сольватных оболочках растворенных соединений. В случае разбиения по симплексам Делоне предложена величина отклонения от идеальной тетраэдричности, как структурная мера разрушения структуры воды. Для водных растворов электролитов такой подход показал себя весьма информативным. Отклонения от идеальной тетраэдричности дают однозначные указания на структуро-разрушающее и структуро-образующее влияние ионов. Более того, на основе распределений симплексов Делоне удалось обнаружить взаимосвязь с энтропией сольватации электролитов. Для случая растворов неэлектролитов этот подход оказался очень продуктивным для изучения особенностей гидрофобной гидратации. Обсуждается область, так называемой, геометрической стабилизации, соответствующая концентрации растворенного соединения, при которой структура растворителя упрочняется, даже по сравнению со структурой чистой воды. Обсуждается связь полученных топологических характеристик с упругостью сетки водородных связей.

Ключевые слова: гидратация, метод молекулярной динамики, симплексы Делоне, полиэдры Вороного, структуро-разрушающие эффекты, структуро-образующие эффекты

**STRUCTURAL FEATURES OF THE SOLVENT IN HYDRATION PROCESSES.
COMPUTER SIMULATION****M.G. Kiselev^{1,2}, D.V. Ivlev¹**

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya street, 1, Ivanovo, 153045, Russia

²Ivanovo State University of Chemical Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: mgk@isc-ras.ru

The review discusses the processes of solvation for both non-electrolytes and electrolytes from the perspective of computational simulation methods. It covers only a small portion of the work dedicated to this huge topic that has been carried out directly by the authors. More specifi-

cally, the review addresses the relationship between the topological characteristics of water's structure and the so-called structure-breaking and structure-making effects of solutes. To describe the topological features of water's structure, a representation method based on graph theory is employed. In particular, two types of representations based on graphs that cover the arrangement of molecules in space are used, namely, Voronoi polyhedra and their dual Delaunay simplices. The invariants of these graphs are investigated to assess changes in the spatial structure of water, both in bulk and in the solvation shells of solutes. In the case of partitioning by Delaunay simplices, a measure of deviation from ideal tetrahedrality is proposed as a structural measure of the disruption of water's structure. For aqueous solutions of electrolytes, this approach has proven to be quite informative. Deviations from ideal tetrahedrality provide clear indications of the structure-breaking and structure-making influence of ions. Moreover, based on the distributions of Delaunay simplices, a relationship with the entropy of electrolyte solvation has been discovered. For non-electrolyte solutions, this approach has also been very productive for studying the features of hydrophobic hydration. The area of so-called geometric stabilization is discussed, corresponding to the concentration of the solutes at which the solvent structures become more stable compared even to the structure of pure water. The connection between the obtained topological characteristics and the elasticity of the hydrogen bond network is also discussed.

Keywords: hydration, molecular dynamics method, Delaunay simplices, Voronoi polyhedra, structure-breaking effects, structure-making effects

Для цитирования:

Киселев М.Г., Ивлев Д.В. Структурные особенности растворителя в процессах гидратации. Компьютерное моделирование. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 39–47. DOI: 10.6060/rcj.2025693.3.

For citation:

Kiselev M.G., Ivlev D.V. Structural features of the solvent in hydration processes. Computer simulation. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 39–47. DOI: 10.6060/rcj.2025693.3.

ВВЕДЕНИЕ

Теория сольватации является краеугольным камнем физической химии, будучи движущей силой широкого класса процессов в различных областях химии. Классическая теория сольватации исторически была разделена на три направления в соответствии с природой растворенных соединений, а именно сольватация в растворах электролитов [1], гидрофобная гидратация [2] и сольвофобная сольватация [3]. В настоящее время исследования в области теории сольватации активно продолжаются, постепенно смещаясь в направлении изучения процессов находящихся под воздействием различных стимулов, как например, взаимосвязи сольватации и химических реакций [4–8], сольватации при высоких параметрах состояния [9–18], стекол [19], сольватации в условиях ограниченной геометрии [20] и т. д. Этот небольшой обзор в основном посвящен работам авторов настоящей публикации по компьютерному моделированию процессов сольватации и состоит из следующих частей: сольватация в водных растворах электролитов, особенности гидрофобной гидратации, гидрофобная гидратация при сверхкритических параметрах состояния.

СОЛЬВАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сольватация электролитов в водных растворах – это фундаментальный процесс, который лежит в основе многих химических, биологических и промышленных явлений. По этой причине понимание молекулярного механизма этих процессов принципиально важно, как для разработки теории электролитов, так и широкого ряда технологических процессов. Пожалуй, одним из наиболее эффективных методов, позволяющих решить эту задачу, является компьютерное моделирование [21]. Одними из первых сольватацию электролитов методом молекулярной динамики начали изучать Хайнцингер с соавторами [22]. Авторы разработали потенциал межмолекулярного взаимодействия для воды (ВЖН), позволяющий аккуратно моделировать колебательные спектры воды, ее структуру и динамику [22]. Этой группой были изучены структурные и динамические особенности сольватации ряда катионов и анионов, включая двухвалентные ионы [22]. Влияние ионов на структуру воды долгое время было предметом дискуссий. Начиная с работ Гарни [23], термины «структурообразующий» и «структуро-разрушающий» активно

эксплуатировались для изучения влияния ионов на структуру воды [24]. Однако в 2003 году была опубликована статья Омты, Баккера и др. «Незначительные эффекты ионов на структуру водородных связей в жидкой воде» [25]. Такое громкое название статьи вводит в заблуждение, поскольку рассматривается лишь ограниченный аспект общей проблемы влияния ионов на структуру воды касающийся переориентации молекул воды. В этой связи, важным является исследование, выполненное совместно с К. Хайнцингером [26], в котором методом молекулярной динамики было определено влияние катионов (Li, K) и анионов (Cl, I) на геометрические особенности структуры воды в первой и второй сольватной оболочке. Идея заключается в аппроксимации структуры воды разложением графа, полученного соединением центров масс молекул воды, контактирующих друг с другом, по базису симплексов Делоне [27]. Для этой цели была разработана мера отклонения локальной структуры воды от идеальной октаэдричности (Q) и идеальной тетраэдричности (T) [26]:

$$T = \sum_{i>j}^{15} (l_i - l_j)^2 / (15 \bar{l}^2) \quad (1)$$

$$Q = \sum_{\substack{i>j \\ i,j \neq m}}^{15} (l_i - l_j)^2 + \sum_{i \neq m}^5 (\sqrt{2} l_i - l_m)^2 / 10 \bar{l}^2,$$

где l_i – длина стороны симплекса, l_m – максималь-

ное расстояние между сторонами симплекса, $\bar{l}$ – средняя длина стороны симплекса. На основе этих параметров была предложена количественная мера S отклонения структуры гидратной воды от некоторой идеализированной структуры:

$$S = N_H (Q + T), \quad (2)$$

где N_H – координационное число.

Расчет значений меры S структуро-разрушающей способности различных ионов дает следующий ряд: $\text{Li}^+ (3,3) < \text{Cl}^- (4,2) < \text{K}^+ (4,5) < \text{I}^- (4,9)$. Интересно, что этот ряд точно соответствует ряду энтропий гидратации этих ионов, полученных из эксперимента [28]: $\text{Li}^+ (99,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) < \text{Cl}^- (64,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) < \text{K}^+ (32,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) < \text{I}^- (30,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$. Таким образом, влияние ионов на геометрическую структуру гидратированной воды хорошо коррелирует со значением их энтропии гидратации, по крайней мере, при малых концентрациях электролита. Полученные результаты контрастируют с выводами публикации Омты с соавторами [25]. Причиной этого расхождения является тот факт, что в этой работе были изучены интегральные характеристики,

связанные с переориентацией молекул воды. Методы компьютерного моделирования позволяют изучать структурные характеристики воды непосредственно в сольватных оболочках ионов.

СОЛЬВАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Оценка изменения структуры воды на основе топологических особенностей структуры хорошо работает и для растворов неэлектролитов. В частности, в работе [29] было проведено молекулярно-динамическое моделирование водных растворов мочевины при различных ее концентрациях, варьирующихся от 0,0 до 0,23 м.д., чтобы количественно оценить влияние мочевины на локальную структуру воды. Для определения изменений структуры воды рассчитывались отклонения от идеальной тетраэдричности симплексов Делоне. Поведение средних значений отклонения от идеальной тетраэдричности ясно показывает, что мочевина вызывает искажение тетраэдрической координации. Чтобы понять механизм искажения тетраэдрической координации молекул воды, был применен подход функций распределения ближайшего соседа [30]. Этот подход состоит в ранжировании мгновенных соседей в зависимости от их расстояния от молекулы воды. Более точно, соседи атома кислорода сортируются по расстоянию на первого соседа, второго соседа и т.д. Для каждого набора ближайших соседей атома кислорода (обозначенных n) и на расстоянии r от центрального атома кислорода могут быть определены отдельные функции радиального распределения ближайших соседей, POW-OW(n,r). Анализ радиальных и ориентационных распределений ближайших соседей относительно молекулы воды показывает, что увеличение флуктуаций расстояний между ближайшими соседями, а также ослабление корреляции взаимных ориентаций ближайших соседей, образующих тетраэдр (по сравнению с чистой водой), лежат в основе ослабления тетраэдрической координации молекул воды. Поведение тетраэдрического распределения воды вокруг аминогрупп и карбонильных групп показывает, что увеличение молярной доли мочевины приводит к сопутствующему сильному смещению тетраэдрического расположения молекул воды вокруг аминогрупп и карбонильных групп, вызывая искажение тетраэдрической координации. Очень полезным инструментом, наравне с симплексами Делоне, является разбиение полиэдров Вороного [31]. В частности, молекулярно-динамическое моделирование смесей воды и ДМСО, содержащих 10, 20, 30, 40, 50, 60,

70, 80 и 90 мол.% ДМСО, соответственно, были проведены в изотермическом-изобарическом ансамбле (N,p,T) при $T = 298$ К и давлении, равном экспериментальному парциальному давлению для каждой композиции смеси [22]. Используемые в моделировании потенциалы известны своей способностью отлично воспроизводить термодинамические характеристики этих соединений. Результаты моделирования были подробно проанализированы с помощью полиэдров Вороного (VP). Были рассчитаны распределения объема VP и параметра асферичности, а также радиуса сферических межмолекулярных пустот. Чтобы вычислить объем полиэдра Вороного (VP) для данной молекулы, сначала необходимо определить вершины, относящиеся к каждой грани полиэдра, и отсортировать их в соответствии с их последовательностью вдоль периметра этой грани. Грани VP делятся на элементарные треугольники, определяемые их первой, j -й и $(j + 1)$ -й вершиной, а сам VP делится на элементарные тетраэдры, одна грань которых является одним из этих элементарных треугольников, а четвертая вершина — это положение молекулы в центре VP. Затем объем VP, V , вычисляется как сумма объемов этих элементарных тетраэдров. Анализ распределений объемов полиэдров Вороного (VP) показал, что обе молекулы предпочитают находиться в локальной среде, состоящей из обоих типов окружающих молекул. Было также продемонстрировано, что ни одна из двух молекул не склонна образовывать относительно крупные самоассоциаты, что резко контрастирует с энтропийно управляемыми смесями, такими как система метанол–ацетон. Тем не менее, аффинность двух молекул к смешиванию друг с другом оказалась различной: наблюдается преимущественная сольватация молекул воды молекулами ДМСО. Таким образом, при добавлении ДМСО к чистой воде, небольшие домены воды сохраняются до примерно эквимольного состава. С другой стороны, при добавлении воды к ДМСО, два компонента смешиваются равномерно, без образования доменов с различными составами. Эта разница соответствует тому факту, что самоассоциация молекул воды при низких мольных долях ДМСО управляется энтропийной составляющей, тогда как в системах с высокой концентрацией ДМСО как энтропия, так и энтальпия смешения соответствует отсутствию преимущественной сольватации. Разбиение геометрической структуры растворов по базису симплексов Делоне и полиэдров Вороного особенно интересны при обсужде-

нии гидрофобной гидратации. Разбавленные водные растворы спиртов известны как «гидрофобные системы», несмотря на то, что молекулы спирта являются гетеро-функциональными (т.е. они одновременно имеют как гидрофобные, так и гидрофильные группы). Классическая теория гидрофобной гидратации обсуждает упрочнение структуры воды. Однако Диксит и др. [32] обнаружили, что сольватация метанола на молекулярном уровне выглядит иначе, чем предсказания этих стандартных моделей гидрофобной гидратации. Подобные наблюдения были представлены Брауном и др. [33] для *трет*-бутанола (ТБА) в воде. Подробное изучение реорганизации структуры растворителя в смесях метанол–вода и *трет*-бутанол–вода методом компьютерного моделирования было выполнено в работе [34]. Гибкая модель ВЖН [35] воды и модель РНН [36] метанола были использованы в настоящем моделировании смесей вода–метанол из-за их доказанной полезности для симуляций чистых жидкостей и растворов при обычных [37] и сверхкритических условиях [38]. Модель SPC2 воды [39] использовалась для взаимодействий вода–вода в симуляциях смесей вода–*трет*-бутанол (ТБА). Потенциальные функции ТБА–ТБА и ТБА–вода были построены на основе *ab initio* расчетов. Энергии взаимодействия SCF были получены на уровне RHF/6-31G(d,p). Для полного представления потенциальной гиперповерхности молекула была размещена на различных расстояниях и в различных относительных ориентациях относительно другой фиксированной молекулы, учитывая молекулярную симметрию. Были сгенерированы многочисленные дополнительные конфигурации, близкие к локальным минимумам потенциальной гиперповерхности. Рассчитанный набор из примерно 1500 точек энергии SCF был затем подогнан под аналитическую потенциальную функцию атомных координат. Структура воды, как следует из радиальных функций распределения для смесей вода–метанол и вода–*трет*-бутанол очень похожа на структуру чистой воды как для разбавленных систем (0,05 м.д.), так и для самой высокой концентрации, рассмотренной в этой работе (0,2 м.д.). Это хорошо согласуется с результатами, полученными Дикситом и др. [32]. В отличие от этого, первые и вторые пики $g(r)$ воды при концентрации 0,12 м.д. более выражены, в сравнении с другими концентрациями. Похожее наблюдение следует из распределения отклонений от идеальной тетраэдричности симплексов Делоне для воды в изученных растворах. Отклонения от идеальной тетраэдральности для смесей воды и метанола для концентраций 0,2

и 0,05 м.д. метанола не сильно отклоняются от этого распределения для чистой воды. С другой стороны, распределение для 0,12 м.д. метанола смещено к меньшим отклонениям от идеальной тетраэдричности, и основной пик гораздо более выражен. Это подтверждает результаты, полученные из функций распределения [34]. Наиболее информативное значение, которое можно получить из распределения отклонения от идеальной тетраэдричности — это ее среднее значение. Избыточное среднее значение отклонения от идеальной тетраэдричности имеет минимум при 0,12 м.д. спирта [34], что подтверждает идею о наличии области концентраций водно-спиртовых смесей, в которой наблюдается, так называемая, геометрическая стабилизация раствора, т.е. концентрация, при которой топологические параметры (параметры симплексов Делоне) структуры воды проходят через максимум, превышая значения этих величин для чистой воды [34]. Интуитивно понятно, что изменение структуры воды определяется изменениями в сетке водородных связей. Средние числа водородных связей в зависимости от концентрации для водных растворов спиртов были рассчитаны и обсуждены в работе [34]. В области концентраций около 0,12 м.д. спирта был обнаружен выраженный максимум для всех изученных алифатических спиртов [34]. Этот результат, наряду с поведением парных функций распределения $g(r)$ и отклонением от тетраэдричности, является индикатором регулярной структуры растворителя в этих растворах. С другой стороны, очень низкие концентрации, которые обычно рассматриваются как область гидрофобности, не показывают усиления структуры растворителя, как это предсказывает традиционная теория гидрофобности [34].

Теория Кирквуда–Баффа (КВ) традиционно применяется для изучения гидрофобных явлений [40]. Интегралы КВ как функции концентрации указывают на изменение ассоциации между компонентами в растворе. Следовательно, его значение должно быть важным для определения предпочтительной сольватации. В работе [41] G_{ij} был рассчитан из радиальных функций распределения (RDF) центра масс, полученных из молекулярно-динамического моделирования применяя следующее соотношение:

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij}(r) - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (3)$$

где индексы ij относятся к различным компонентам, а именно: (11) – растворитель–растворитель

(11), (12) – растворитель–растворенное и (22) – растворенное–растворенное, соответственно. G_{11} как функция концентрации имеет плечо в диапазоне 0,04–0,07 мольной доли ТБА. Раствор ТБА в этой области концентраций обладает максимальной теплоемкостью [42]. С другой стороны, функции G_{12} и G_{22} имеют максимум и точку перегиба соответственно в том же диапазоне концентраций [42]. Это поведение можно объяснить, учитывая два предположения. Во-первых, максимум теплоемкости отражает увеличение структурных флуктуаций, возникающих из-за изменений в локальном составе сольватной оболочки воды. Во-вторых, взаимодействия растворитель–растворенное достигают сопоставимых величин с взаимодействиями между молекулами растворителя при концентрациях около 0,05 м.д. Чтобы подтвердить второе предположение, был рассчитан потенциал средней силы (PMF) взаимодействий воды и третичного бутилового спирта аналогично тому, как это было сделано в [43]. PMF имеет выраженный минимум около 0,06–0,07 м. д. спирта. Предпочтительное связывание молекул воды и ТВА становится наиболее вероятным около этой концентрации. С другой стороны, эффекты гидрофобной гидратации могут быть описаны на основе понятия упругости сетки водородных связей. Родникова М.Н. впервые ввела параметр упругости пространственной сетки водородных связей [44–46] для анализа структуры жидкости при растворении. Этот параметр определяется различными способами через экспериментальные значения и может использоваться как мера сопротивления сетки водородных связей внешним воздействиям [44]. Упругость сетки водородных связей может быть рассчитана на основе обобщенного закона Гука [45]. Обобщенный закон Гука можно выразить через тензоры деформации P_{ab} и $\sim P_{ab}$ до и после приложения нагрузки, соответственно, используя предположение о линейности по отношению к вектору сдвига u в точке q :

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(q) - P_{\alpha\beta}(q) = \mu \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial q_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial q_{\alpha}} \right) + \delta_{\alpha\beta} (K - 2/3\mu) \text{div} u(q), \quad (4)$$

где K – модуль сжимаемости, а μ – модуль упругости, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера. Оба модуля K и μ вводятся как адиабатические величины, т.е. внешнее напряжение действует бесконечно быстро. Согласно статистической механике [46], выражение для тензора деформации в простой изотропной молекулярной жидкости, подвергающейся быстрому сдвигу, можно записать в форме, эквивалентной уравнению (4). Модуль упругости можно выразить

через молекулярный объем $V = 4/3\pi r_0^3$ (где r_0 – положение первого минимума функции распределения центров масс), функцию распределения RDF и функцию потенциальной энергии $U(r)$.

$$\mu_\infty = x_1^2 \mu_\infty^{11} + 2x_1 x_2 \mu_\infty^{12} + x_2^2 \mu_\infty^{22}, \quad (5)$$

где модуль упругости смеси рассчитывается в соответствии со следующей формулой:

$$\mu_\infty^{ij} = \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{dU_{ij}}{dr} \right) g_{ij}(r) dr. \quad (6)$$

Полученная функция для смеси воды и ТБА в области низкой концентрации ТБА демонстрирует две интересные особенности. Во-первых, модуль упругости водородных связей проявляет большие осцилляции в диапазоне концентраций 0,05–0,06 м.д. ТБА. Сато и др. [47] предположили, что такие осцилляции являются результатом перехода между различными структурами в очень разбавленной водно-спиртовой смеси. Переход происходит, когда количество молекул воды, необходимое для формирования клатратной клетки вокруг каждой молекулы спирта оказывается недостаточным (0,05 – 0,07 м.д.). Во-вторых, рассчитанная упругость водородных связей показывает максимум около 0,12 м.д. ТБА, что было объяснено с точки зрения геометрической стабилизации структуры воды [34].

ЭКСТРЕМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Как хорошо известно, для неполярных растворителей ключевой особенностью гидрофобности при обычных условиях является аномальное увеличение теплоемкости. Длительное время объяснение этому эффекту не удавалось найти. Методы компьютерного моделирования позволили проследить механизм этого явления [35]. Было показано, что движущая сила аномального увеличения теплоемкости связана с переходами между конфигурациями, где молекула спирта, выбранная в качестве реперной точки (ROH*) образует водородные связи с другими молекулами спирта (ROH), и конфигурациями, где молекула спирта ROH* образует водородные связи с водой (называемыми конфигурациями C1 и C2 соответственно). Были рассчитаны энергетические характеристики выбранной молекулы спирта, усредненные по всем конфигурациям моделирования.

Свободная энергия активации этого процесса может быть выражена следующей формулой:

$$G_{(ROH^* - ROH \rightarrow ROH^* - H_2O)} = -kT \ln \langle \exp \{ \beta x_{p_{ROH^* - ROH}} - U_{ROH^* - H_2O} \} \rangle.$$

Положение минимума свободной энергии активации как функция концентрации точно совпадает с положением максимума теплоемкости для обоих растворов спирта и воды. Поскольку величина структурных флуктуаций пропорциональна $\exp(-G/kT)$, очевидно предположить, что вклад в структурные флуктуации смеси, определяемые переходом между конфигурациями C1 и C2 достигает максимума в том же диапазоне концентраций, а следовательно и теплоемкость проходит через максимум в той же концентрации [35]. При этом возникает видимое противоречие, а именно поскольку изохорная теплоемкость пропорциональна флуктуациям энергии, в отличие от явления упрочнения структуры растворителя, которое должно быть связано с уменьшением флуктуаций энергии. Для объяснения этого противоречия в работе [35] были рассчитаны вклады в теплоемкость от взаимодействий различных типов. Было доказано, что основной вклад в области концентрации, соответствующей максимуму теплоемкости, поступает не от флуктуации энергии растворителя, а от флуктуации энергии растворенного вещества. Интересно, что максимум теплоемкости для смесей спиртов в области концентраций, в которой проявляется явление геометрической стабилизации, имеет место и в сверхкритических флюидах. Расчет теплоемкости для смеси метанола и воды был выполнен для сверхкритических условий в работе [35]. Явный максимум наблюдается при составе спирта 0,12 м.д. Так же как и при нормальных условиях была рассчитана свободная энергия активации перехода от водородно-связанного димера молекул метанола к димеру метанол–вода. Было показано, что, как и в случае смеси при нормальных условиях, свободная энергия как функция концентрации имеет минимум точно в той же концентрации, где теплоемкость достигает максимума. Эти результаты наводят на предположение, что гидрофобная гидратация проявляется и в сверхкритических условиях. Проверке этой гипотезы была посвящена работа [45], в которой изучалась смесь метанола и воды при сверхкритических параметрах состояния. Основные ее результаты можно сформулировать следующим образом: во-первых, для составов смесей метанола и воды за пределами области, где теплоемкость достигает максимума, индикаторы гидрофобной гидратации резко уменьшаются в сверхкритической области, как при высокой, так и при низкой плотности. Этот результат аналогичен тому, который был обнаружен Гао [39] для разбавленного водного раствора бензола. Во-вторых, для составов близких к максимуму теплоемкости гидрофобная

гидратация является заметным фактором формирования структурных особенностей смесей. Эти наблюдения схожи с результатами, полученными в эксперименте по рамановской спектроскопии смеси метанола и воды при сверхкритических условиях. Эбукуро и др. [49] сообщили, что при низкой концентрации метанола Рамановские спектры не проявляют явных характеристик при температурах ниже 600 К, что указывает на то, что молекула метанола изолирована в «клетке» растворителя, и молекулярная структура остается неизменной до 600 К. Наличие гидрофобной гидратации при сверхкритических параметрах состояния хорошо проявляется на характеристиках симплексов Делоне. Отклонения от идеальной тетраэдричности (D) были рассчитаны для различных систем, включая чистую воду и смеси вода–метанол с составом $X_m = 0,12$ при обычных условиях [35]. Распределение D для $X_m = 0,12$, $\rho = 0,98$ г/см³ и $T = 660$ К перекрывается с распределением D для $X_m = 0,12$ при обычных условиях. Оно начинает определяться даже до достижения максимума распределения D при обычных условиях. Таким образом, при этой концентрации в сверхкритических смесях метанола и воды наблюдается упорядочение структуры растворителя. При других концентрациях такая особенность отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в этом небольшом обзоре показана роль топологических характеристик структуры водных растворов в описании структуро-разрушающих и структуро-образующих эффектов растворенных соединений. Показана применимость подхода, основанного на исследовании параметров покрытий молекулярного пространства полиэдрами Вороного и дуальным к ним симплексами Делоне. Подход показал себя весьма информативным для водных растворов как электролитов, так и неэлектролитов. Показана связь индикаторов симплексов Делоне с энтропией реорганизацией растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант №22-13-00257-П.

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant No. 22-13-00257-P.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Chialvo A.A., Cummings P.T., Simonson J.M., Mesmer R.E. Solvation in high-temperature electrolyte solutions. II. Some formal results. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N. 2. P. 1075–1086. DOI: 10.1063/1.478151.
2. Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*. 2005. V. 437. N. 7059. P. 640–647. DOI: 10.1038/nature04162.
3. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия. 1989. 308 с. Kessler Yu.M., Zaitsev A.L. Solvophobic effects: Theory, experiment, practice. L.: Khimiya. 1989. 308 p. (in Russ.).
4. Burrows C.J., Harper J.B., Sander W., Tantillo D.J. Solvation Effects in Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* 2022. V. 87. N. 3. P. 1599–1601. DOI: 10.1021/acs.joc.1c03148.
5. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Ахмедов М.А., Рабаданова Д.И., Магомедова А.Г. Исследование сольватации в системе перхлорат лития–пропиленкарбонат–диметилкарбонат методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967. Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Akhmedov M.A., Rabadanova D.I., Magomedova A.G. Investigation of solvation in lithium perchlorate-propylene carbonate-dimethyl carbonate system by ramanspectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967.
6. Базанов М.И., Березина Н.М., Гридчин С.Н., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Лыткин А.И., Чернышавская Н.В., Черников В.В., Волков А.В. Теоретические и экспериментальные подходы в изучении электрохимических и термодинамических свойств полифункциональных органических соединений в жидкофазных и гетерофазных системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6839j. Bazanov M.I., Berezina N.M., Gridchin S.N., Krutova O.N., Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernikov V.V., Volkov A.V. Theoretical and experimental approaches in the study of electrochemical and thermodynamic properties of polyfunctional organic compounds in liquid-phase and heterophase systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 98–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6839j.
7. Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., Слесаренко Н.А., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Новые литиевые твердотельные аккумуляторы с асимметричным полимерным нанокомпозитным электролитом и LiFePO₄ катодом, эффект «жидкофазной терапии». *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. N 4. С. 43–47. DOI: 10.6060/rcj.2023674.8. Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Slesarenko N.A., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Yarmolenko O.V. New lithium solid state batteries with asymmetrical polymer nanocomposite electrolyte and LiFePO₄ cathode, "liquid phase therapy" effect. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 43–47. DOI: 10.6060/rcj.2023674.8.
8. Kajimoto O. Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chem. Rev.* 1999. V. 99. N 2. P. 355–389. DOI: 10.1021/cr9700311.
9. Takeda K., Kubochi I., Fukunaka Y., Kinoshita N., Terashima Y., Honda M. Solvation and glass transition in supercooled organic solutions of alkaline perchlorate and alkaline tetrafluoroborate. *AIP Conf. Proc.* 2013. V. 1518. N 1. P. 280–283. DOI: 10.1063/1.4794581.

10. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Ivlev D.V., Kalikin N.N., Kiselev M.G. Possibility of pressure crossover prediction by classical DFT for sparingly dissolved compounds in scCO₂. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 276. P. 801. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.021.
11. Kalikin N.N., Kurskaya M.V., Ivlev D.V., Krestyaninov M.A., Oparin R.D., Kolesnikov A.L., Budkov Y.A., Idrissi A., Kiselev M.G. Carbamazepine solubility in supercritical CO₂: A comprehensive study. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 311. P. 113104. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113104.
12. Khodov I.A., Dyshin A.A., Efimov S., Ivlev D.V., Kiselev M.G., High-pressure NMR spectroscopy in studies of the conformational, composition of small molecules in supercritical carbon dioxide. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 309. P. 113113. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113113.
13. Oparin R.D., Kurskaya M.V., Krestyaninov M.A., Idrissi A., Kiselev M.G. Correlation between the conformational crossover of carbamazepine and its polymorphic transition in supercritical CO₂: On the way to polymorph control. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2020. V. 146. P. 105273. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105273.
14. Oparin R.D., Ivlev D.V., Kiselev M.G. Conformational equilibria of pharmaceuticals in supercritical CO₂, IR spectroscopy and quantum chemical calculation. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 230. P. 118072. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118072.
15. Kiselev M. G., Idrissi A., Affouard F. The problems of solvation, complex formation and crystallization challenging the development of smart materials. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 300. P. 112197. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112197.
16. Kalikin N.N., Oparin R.D., Kolesnikov A.L., Budkov Y.A., Kiselev M.G. A crossover of the solid substances solubility in supercritical fluids: What is it in fact? *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 334. P. 115997. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115997.
17. Khodov I.A., Belov K.V., Dyshin A.A., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G. Pressure effect on lidocaine conformational equilibria in scCO₂: A study by 2D NOESY. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 367, Part B. P. 120525. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120525.
18. Oparin R.D., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G. Role of an intramolecular H-bond in lidocaine conformer distribution and polymorph stability. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 360. P. 119461. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119461.
19. Zhan C., Sun Y., Aydin F., Wang Y.M., Pham T.A. Confinement effects on the solvation structure of solvated alkaline metal cations in a single-digit 1T-MoS₂ nanochannel: A first-principles study. *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. N 16. P. 164706. DOI: 10.1063/5.0047554.
20. Habibi P., Polat H.M., Blazquez S., Vega C., Dey P., Vlught T.J.H., Moulτος O.A. Accurate Free Energies of Aqueous Electrolyte Solutions from Molecular Simulations with Non-polarizable Force Fields. *J. Phys. Chem. Lett.* 2024. V. 15. N 16. P. 4477–4485. DOI: 10.1021/acs.jpclett.4c00428.
21. Heinzinger K. Computer simulations of aqueous electrolyte solution/metal interfaces. *Fluid Phase Equil.* 1995. V. 104. P. 277–289. DOI: 10.1016/0378-3812(94)02654-J.
22. Pálínkás G., Hawlicka E., Heinzinger K. Molecular dynamics simulations of water-methanol mixtures. *Chem. Phys.* 1991. V. 158. N 1. P. 65–76. DOI: 10.1016/0301-0104(91)87055-Z.
23. Gurney R.W. *Ionic Processes in Solution*. McGraw-Hill: New York. 1953. 302 p.
24. Marcus Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 3. P. 1346–1370. DOI: 10.1021/cr8003828.
25. Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. Negligible Effect of Ions on the Hydrogen-Bond Structure in Liquid Water. *Science*. 2003. V. 301. N 5631. P. 347–349. DOI: 10.1126/science.1084801.
26. Kiselev M., Poxleitner M., Seitz-Beywl J., Heinzinger K. An Investigation of the Structure of Aqueous Electrolyte Solutions by Statistical Geometry. *Z. Naturforsch.* 1993. V. 48a. P. 806–810. DOI: 10.1515/zna-1993-0711.
27. Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. Geometrical analysis of the structure of simple liquids: percolation approach. *Molecular Physics*. 1991. V. 73. P. 917–936. DOI: 10.1080/00268979100101651.
28. Schmid R., Miah A.M., Sapunov V.N. A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy–entropy compensation and Born radii). *PCCP*. 2000. V. 2. N 1. P. 97–102. DOI: 10.1039/A907160A.
29. Idrissi A., Gerard M., Damay P., Kiselev M., Puhovsky Y., Cinar E., Lagant P., Vergoten G. The Effect of Urea on the Structure of Water: A Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. N 13. P. 4731–4738. DOI: 10.1021/jp911939y.
30. Keyse T. Neighborhood structure and dynamics in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 2. P. 1097–1105. DOI: 10.1063/1.478153.
31. Ruocco G., Sampoli M., Vallauri R. Analysis of the network topology in liquid water and hydrogen sulphide by computer simulation. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 8. P. 6167–6176. DOI: 10.1063/1.462889.
32. Dixit S., Soper A.K., Finney J.L., Crain J. Water structure and solute association in dilute aqueous methanol. *Europhys. Lett.* 2002. V. 59. N 3. P. 377–383. DOI: 10.1209/epl/i2002-00205-7.
33. Brown D.T., Soper A.K., Finney J.L. Temperature dependence of the structure of a 0.06 mole fraction tertiary butanol-water solution. *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. N 14. P. 6203–6219. DOI: 10.1063/1.1354167.
34. Kiselev M., Ivlev D. The study of hydrophobicity in water–methanol and water–tert-butanol mixtures. *J. Mol. Liq.* 2004. V. 110. N 1-3. P. 193–199. DOI: 10.1016/j.molliq.2003.09.014.
35. Bopp P., Jancso G., Heinzinger K. An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase. *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 98. N 2. P. 129–133. DOI: 10.1016/0009-2614(83)87112-7.
36. Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K. A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible three-site model. *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. N 16. P. 4334–4341. DOI: 10.1021/j100300a026.
37. Noskov S.Y., Kiselev M.G., Kolker A.M. Anomalous heat capacity behaviour in the methanol-water mixtures. Molecular Dynamics study. *Internet J. Chem.* 1998. V. 1. P. 16. DOI: 10.1007/BF02903654.
38. Kiselev M., Noskov S., Pukhovskiy Y., Kerdharoen T., Han-nogbua S. The study of hydrophobic hydration in supercritical water–methanol mixtures. *J. Mol. Graph. Model.* 2001. V. 19. N 5. P. 412–416. DOI: 10.1016/S1093-3263(00)00100-5.
39. Berendsen H.J.C., Grigera J.P., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. N 24. P. 6269–6271. DOI: 10.1021/j100308a038.
40. Ben-Naim A. Preferential solvation in two-component systems. *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 9. P. 3809–3813. DOI: 10.1021/j100346a086.

41. **Kiselev M., Ivlev D., Puhovski Y., Kerdcharoen T.** Preferential solvation and elasticity of the hydrogen bonds network in tertiary butyl alcohol–water mixture. *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 379. N 5-6. P. 581–587. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.08.082.
42. **Origlia M.L., Woolley E.M.** Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous solutions of isomeric butanols at temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. N 4. P. 451–468. DOI: 10.1006/jcht.2000.0753.
43. **New M.H., Berne B.J.** Molecular Dynamics Calculation of the Effect of Solvent Polarizability on the Hydrophobic Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. N 27. P. 7172–7179. DOI: 10.1021/ja00132a017.
44. **Gaiduk V., Rodnikova M.N.** The lifetime of a librational state as a measure of the elasticity of the spatial H-bond network. *J. Mol. Liq.* 1999. V. 82. N 1-2. P. 47–55. DOI: 10.1016/S0167-7322(99)00041-0.
45. **Rodnikova M.N., Solonina I.A., Egorov G.I., Makarov D.M., Gunina M.A.** The Bulk Properties of Dioxane Solutions in Ethylene Glycol at 25–75°C. *Russ. Journal of Physical Chemistry A.* 2012. V. 86. N 2. P. 330–332. DOI: 10.1134/S0036024412020239
46. **Rodnikova M.N., Valkovskaya T.M., Kartzev V.N., Kayumova D.B.** About elasticity of spatial H-bond network in liquids. *J. Mol. Liq.* 2003. V. 106. N 2-3. P. 219–222. DOI: 10.1016/S0167-7322(03)00109-0.
47. **Sato T., Chiba A., Nozaki R.** Dielectric relaxation mechanism and dynamical structures of the alcohol/water mixtures. *J. Mol. Liq.* 2002. V. 101. N 1-3. P. 99–111. DOI: 10.1016/S0167-7322(02)00085-5.
48. **Gao J.** Supercritical hydration of organic compounds. The potential of mean force for benzene dimer in supercritical water. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. N 15. P. 6893–6895. DOI: 10.1021/ja00068a054.
49. **Ebukuro T., Takami A., Oshima Y., Koda S.** Raman spectroscopic studies on hydrogen bonding in methanol and methanol/water mixtures under high temperature and pressure. *J. Sup. Fluids.* 1999. V. 15. N 1. P. 73–78. DOI: 10.1016/S0896-8446(98)00126-0.

Поступила в редакцию 04.07.2025
Принята к опубликованию 15.07.2025

Received 04.07.2025
Accepted 15.07.2025