

УДК 54-14

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ЖИДКИХ ХЛОРБЕНЗОЛА, ОРТО-ХЛОРТОЛУОЛА И ИХ СМЕСЕЙ**

© 2009 Т.В. Богдан\*, Е.В. Исаева

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**Статья поступила 23 июля 2008 г.*

Методом молекулярной динамики проведено моделирование структуры жидких хлорбензола, орто-хлортолуола и их смесей концентрации 0,03, 0,05, 0,1, 0,5 и 0,95 м.д. хлорбензола. Получены функции радиально-углового распределения (ФРУР) для расстояний между плоскостями бензольных колец и углом между ними в чистых компонентах и растворах. Полученные из ФРУР данные свидетельствуют, что в ближайшем окружении молекул параллельная ориентация бензольных колец является преобладающей конфигурацией, тогда как доля перпендикулярных контактов сравнительно невелика. В области концентраций 0,03, 0,05, и 0,95 м.д. хлорбензола происходит образование конгломератов со структурными характеристиками, близкими к растворимому веществу. При концентрации 0,1 м.д. хлорбензола начинается агломерация молекул растворенного вещества. В интервале концентраций 0,15—0,9 м.д. хлорбензола в смеси присутствуют как агломераты, так и конгломераты одинаковых размеров. Рассчитанные функции радиального распределения расстояний хлор—хлор в чистых компонентах и смесях указывают на существование хлор-агрегатов. Проведено сопоставление полученных результатов с данными молекулярного светорассеяния.

**Ключевые слова:** жидкий хлорбензол, жидкий орто-хлортолуол, молекулярная динамика, функция радиально-углового распределения, гомо- и гетеромолекулярные агломераты, хлор-агрегаты.

Положительные отклонения от аддитивности ряда термодинамических свойств (теплот смешения, теплоемкости, мольного объема и изотермической сжимаемости) растворов ароматических углеводородов с хлоросодержащими производными бензола [1, 2] одни исследователи объясняют тем, что в гетеромолекулярных взаимодействиях в указанных системах важную роль могут играть взаимодействия между атомом хлора и  $\pi$ -электронами бензольных колец [2], тогда как другие считают значимым взаимодействие алкильной группы и атома галогена [3]. Данные молекулярного светорассеяния (МС) [3] показывают, что существуют переходные области концентраций, где характеристики системы хлорбензол—орто-хлортолуол меняются немонотонно. Так, при добавлении хлорбензола в орто-хлортолуол до концентрации 0,03 м.д. хлорбензола интенсивность МС падает, а затем имеет максимум при 0,1 м.д. хлорбензола и далее в пределах ошибки эксперимента имеет постоянное значение. При добавлении орто-хлортолуола (0—0,1 м.д.) в хлорбензол интенсивность МС понижается. Из анализа концентрационных зависимостей авторы [3] делают вывод, что в области концентраций  $0,15 < x < 0,9$  м.д. хлорбензола в смеси существуют близкие по размерам гомо- и гетеромолекулярные агломераты.

Структуры ряда ароматических жидкостей и их смесей ранее исследовались рентгенографически и нейтронографически, а также путем моделирования методом молекулярной динамики. Данные такого рода изучения жидкого бензола содержатся в обзоре [4]. Основным резуль-

---

\* E-mail: bogdantv@phys.chem.msu.ru

татом таких работ обычно являются разнообразные функции распределения, в частности, функции радиального (ФРР) и радиально-углового распределения (ФРУР). ФРР позволяет находить наиболее вероятные межатомные расстояния, а ФРУР показывает вероятность обнаружения на заданном расстоянии пары бензольных колец при их определенной ориентации. По виду ФРУР можно делать некоторые заключения о локальной структуре ароматических жидкостей, т.е. о ближайшем окружении молекул. В частности, было установлено, что характерной особенностью бензола в жидком состоянии, в отличие от кристалла, является наличие как ортогональных, так и параллельных контактов между соседними молекулами, а также существование областей корреляции до  $15 \text{ \AA}$  [5]. Строение жидких хлорбензола (ХБ) и *орто*-хлортолуола (*о*-ХТ), по нашим данным, не исследовали ни дифракционными, ни численными методами. Данные о кристаллической структуре ХБ были получены в 1971 г. при 393 К и давлении 1,42 ГПа [8], а в работе [9] был проведен анализ упаковки. Оказалось, что характерной особенностью кристаллической структуры ХБ являются бесконечные стержнеобразные хлор-агрегаты, в которых расстояния С1—С1 составляют в среднем  $3,824 \text{ \AA}$ . Кроме того, структура хлор-агрегата стабилизирована системой контактов между бензольными кольцами, которые в этих кристаллах расположены по паркетному мотиву. В литературе имеется много сведений об устойчивой тенденции к агрегации атомов хлора, входящих в состав органических молекул [10, 11], и естественно ожидать, что эта особенность сохраняется и в жидкой фазе [12, 13]. Однако для жидкого состояния можно предположить и другие способы упаковки бензольных колец и атомов хлора. В частности, есть сведения о том, что молекулы хлорбензола проявляют тенденцию образовывать стопочные агрегаты [13].

МС и ориентационные парные корреляции жидких ХБ и *о*-ХТ изучали в широком температурном интервале 293—353 К [14]. В целом зависимость МС от температуры носит сложный характер. Отмеченное убывание степени деполяризации с температурой для ХБ более выражено, чем для *о*-ХТ. Данные по изотропному светорассеянию указывают на то, что области неоднородности (агрегаты) в этих жидкостях имеют близкие размеры — порядка  $10\text{--}15 \text{ \AA}$ , а время их жизни — порядка наносекунд. В анизотропной части интенсивности светорассеяния наблюдается сходство, которое можно объяснить тем, что в этих соединениях похожие преимущественные ориентации молекул. Парные ориентационные корреляции молекул в жидком ХБ изучали по температурной зависимости функции угловых корреляций, рассчитанной из данных по деполяризации МС [15]. Был сделан вывод об однотипности угловых корреляций в жидких ХБ и бензоле.

Молекулярно-динамическое моделирование может быть полезным при интерпретации экспериментальных по жидкому ХБ и системе ХБ—*о*-ХТ, поскольку позволяет рассчитать корреляционные функции и определить особенности локальных структур компонентов и тип агрегации. В рамках данной статьи структура жидкости определяется ФРР и ФРУР. Несмотря на ограниченность такого подхода, в ряде исследований [6, 7] были сделаны вполне обоснованные выводы как об изменении структуры компонентов при смешивании, так и о преобладании в смеси определенных типов взаимодействий.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Численный эксперимент проводили методом молекулярной динамики с помощью компьютерной программы ПУМА, разработанной в лаборатории Н.К. Балабаева в Институте математических проблем биологии РАН [16]. Для поддержания температуры в программе реализован столкновительный термостат, для интегрирования уравнений движения — алгоритм Верле 2-го порядка. Шаг интегрирования был равен  $0,0005 \text{ пс}$ .

Все расчеты были проведены с использованием системы потенциальных функций AMBER [17] с допущением полной подвижности атомов. Потенциал межмолекулярных взаимодействий для всех пар атомов состоял из потенциалов Кулона и Леннард-Джонса. Параметры потенциала Леннард-Джонса приведены в таблице. Заряды на атомах были рассчитаны методом MNDO. Радиус отсечения для межмолекулярных взаимодействий составлял  $10,5 \text{ \AA}$ .

Все расчеты проводили при температуре 298 К для кубических ячеек с наложением периодических граничных условий. В расчетной ячейке для моделирования чистых ХБ и *o*-ХТ было 216 молекул. Расчетная ячейка смеси концентрации 0,5 м.д. ХБ содержала 432 молекулы; для концентраций 0,03, 0,05, 0,1 и 0,95 м.д. ХБ моделирование проводилось для 800 молекул. Первоначально были созданы ячейки с низкой плотностью, случайный порядок в расположении молекул достигался посредством задания высокой начальной температуры (500 К), далее путем приложения давления в течение 100—150 пс плотность в системе приводили к экспериментальному значению [3] и уравнивали в *NVE*-ансамбле в течение 150 пс. После релаксации происходила запись траектории длиной 150 пс с шагом 0,5 пс.

ФРР и ФРУР рассчитывали путем усреднения по всем точкам траектории по формулам:

$$g(r) = \frac{\langle \delta(|r_{ij}| - r) \rangle}{4\pi r \cdot r^2} \Delta r, \quad G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \rangle,$$

$r_{ij}$  — расстояние между центрами масс молекул  $i$  и  $j$ ;  $\theta_{ij}$  — угол между их плоскостями;  $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$  — число молекул в элементе объема.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчетные ФРУР для чистых ХБ и *o*-ХТ приведены на рис. 1 и 2. Получено, что в области близких расстояний стопочные конфигурации молекул являются доминирующими для обеих жидкостей. Ортогональные контакты в ближнем окружении молекул также существуют, но не являются преобладающими. Можно оценить, что в ХБ стопочных конфигураций в ближнем окружении молекул примерно в 4 раза больше, чем перпендикулярных, а в *o*-ХТ — приблизительно в 7 раз. По виду ФРУР для *o*-ХТ можно сделать вывод, что характерной особенностью его локальной структуры является преобладание димеров с параллельно-ориентированными бензольными плоскостями. На ФРУР ХБ в большей степени, по сравнению с ФРУР *o*-ХТ, выражены области корреляции, образованные, по-видимому, более протяженными агломератами с разной ориентацией молекул.

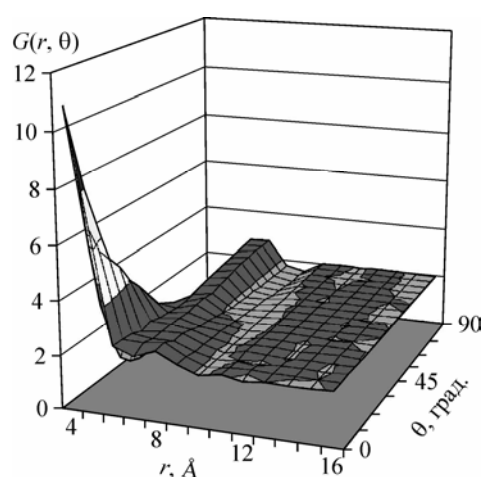


Рис. 1. Функция радиально-углового распределения жидкого хлорбензола

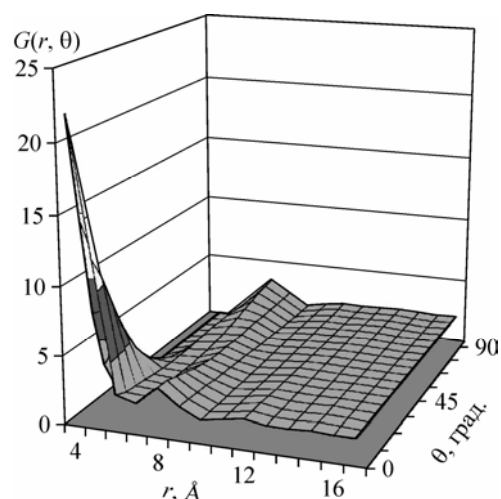


Рис. 2. Функция радиально-углового распределения жидкого орто-хлортолуола

Параметры потенциала Леннард-Джонса  
 $U_{ij}(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$

Тип атома	$\varepsilon$ , ккал/(моль·Å <sup>2</sup> )	$\sigma$ , Å
Cl	0,265	1,9948
C ароматический	0,080	1,9500
C метильной группы	0,060	2,0300
H	0,038	1,3750

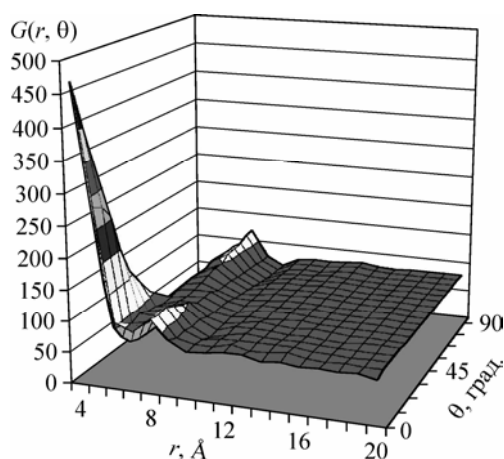


Рис. 3. Функция радиально-углового распределения для смеси состава 0,05 м.д. хлорбензола, характеризующая взаимное расположение молекул орто-хлортолуола и хлорбензола

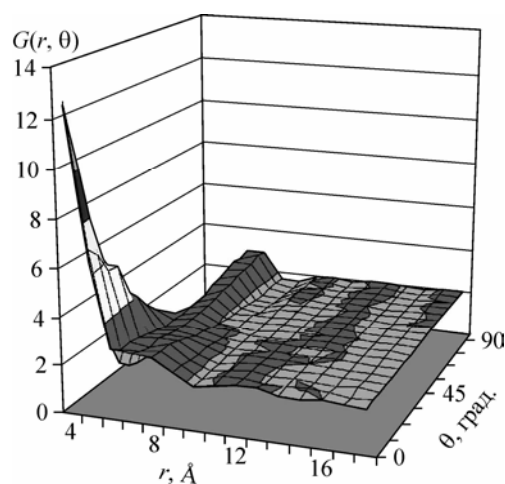


Рис. 4. Функция радиально-углового распределения, характеризующая расположение молекул хлорбензола в смеси концентрации 0,5 м.д. хлорбензола

ФРУР для преобладающего компонента в смесях концентрации 0,03, 0,05 и 0,95 м.д. ХБ близки по своему виду к соответствующим функциям для чистых веществ (см. рис. 1 и 2). Для этих смесей были также построены ФРУР, показывающие взаимное расположение молекул *o*-ХТ и ХБ. Оказалось, что при добавлении малого количества того или другого компонента происходит изменение локальной структуры растворителя вблизи молекул растворенного вещества таким образом, что она становится ближе к последнему. Так, например, в смеси концентрации 0,05 м.д. ХБ во взаимном расположении молекул *o*-ХТ и ХБ (рис. 3) в большей степени, по сравнению с чистым *o*-ХТ, выражен вклад перпендикулярных ориентаций, что более характерно для структуры ХБ. Аналогично, при добавлении *o*-ХТ в ХБ в окружении молекул растворенного вещества происходит увеличение доли параллельных ориентаций. Таким образом, области неоднородности, возникающие при добавлении малого количества ХБ или *o*-ХТ, эффективно оказываются большими, чем это можно было бы ожидать исходя из количества добавляемого компонента, благодаря тому, что молекулы растворителя формируют ближайшее окружение по типу, более характерному для молекул растворяемого вещества.

ФРУР для отдельных компонентов в смеси концентрации 0,5 м.д. ХБ (рис. 4 и 5) близки по своему виду к соответствующим функциям для чистых соединений на расстояниях до 7 Å, но при этом можно отметить взаимное влияние молекул друг на друга в области близких расстояний: для ХБ происходит увеличение доли параллельных ориентаций, для *o*-ХТ — уменьшение. На расстояниях 7—14 Å вид ФРУР для обоих компонентов также похож, что говорит о равной степени агломерации компонентов в растворе. ФРУР, описывающая взаимное расположение молекул ХБ и *o*-ХТ, показывает наличие корреляций как в области близких расстояний, так и более дальних (7—15 Å). Таким образом, при этой концентрации существуют как агломераты, так и конгломераты, размеры которых примерно одинаковы. На кривой МС точка, соответствующая концентрации 0,5 м.д. ХБ, отвечает области плато, и, по-видимому, обнаруженные структурные особенности можно распространить на смеси состава 0,15—0,9 м.д. ХБ.

Особый интерес представляла смесь концентрации 0,1 м.д. ХБ, поскольку именно в этой точке наблюдался максимум МС, что должно отвечать наибольшей структурированности системы. На ФРУР для растворенного компонента (ХБ) видны особенности локальной структуры чистого ХБ (рис. 6), и можно предположить, что уже при такой концентрации молекулы растворенного вещества начинают "находить" друг друга в растворе (рис. 7). Анализ рассчитанных ФРУР в данной области концентраций позволяет сделать следующие выводы: 1) в первую соль-

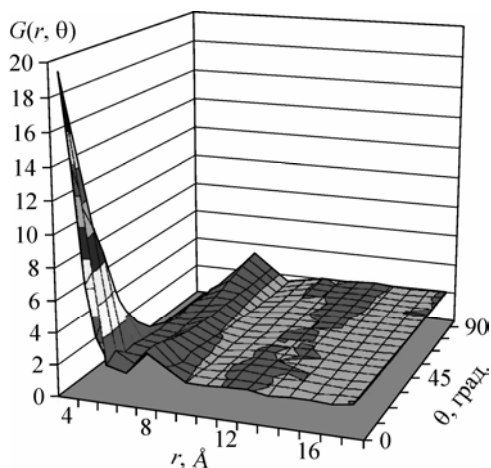


Рис. 5. Функция радиально-углового распределения, характеризующая расположение молекул орто-хлортолуола в смеси концентрации 0,5 м.д. хлорбензола

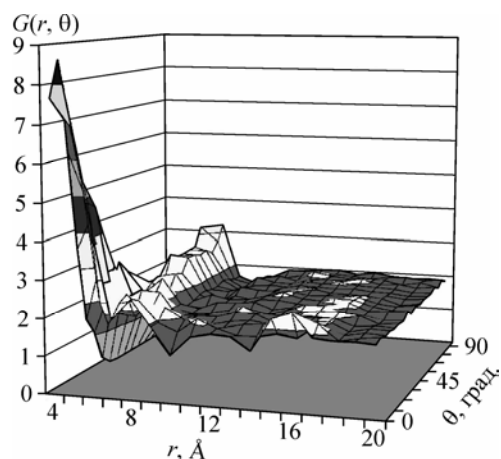


Рис. 6. Функция радиально-углового распределения, характеризующая расположение молекул хлорбензола в смеси концентрации 0,1 м.д. хлорбензола

ватную оболочку молекул растворенного вещества попадают молекулы того же сорта; 2) окружение данного агломерата из молекул ХБ формируется, в отличие от области более разбавленных растворов, по типу растворителя; 3) в структуре растворителя происходит уменьшение доли параллельных контактов в ближайшем окружении молекул.

Были рассчитаны функции радиального распределения (ФРР) для расстояний между атомами С1 в модельных жидкостях (рис. 8), наличие выраженных максимумов указывает на присутствие хлор-агрегатов. Положения максимумов (в области 4 и 8 Å) совпадают в обеих жидкостях, но они различны по высоте и ширине. Первый максимум заметно выше для ХБ, чем для о-ХТ. По-видимому, наличие метильной группы в орто-положении к атому галогена снижает роль контактов галоген—галоген в ближайшем окружении молекул о-ХТ. В то же время метильная группа может препятствовать эффективному взаимодействию между бензольными кольцами, что приводит к снижению степени агломерации в о-ХТ по сравнению с ХБ (см. рис. 1 и 2). Поскольку контакты галоген—галоген больше выражены в ближайшем окружении молекул ХБ, есть основания полагать, что именно эти контакты способствуют агломерации молекул растворенного вещества в смеси концентрации 0,1 м.д. ХБ (рис. 9).

Характерный вид ФРР для расстояний хлор—хлор сохраняется для преобладающего компонента в смесях 0,03, 0,05, 0,1, 0,95 м.д. ХБ и для каждого из компонентов в смеси 0,5 м.д. ХБ. В смесях разного состава максимумы при ~4 и ~8 Å появляются

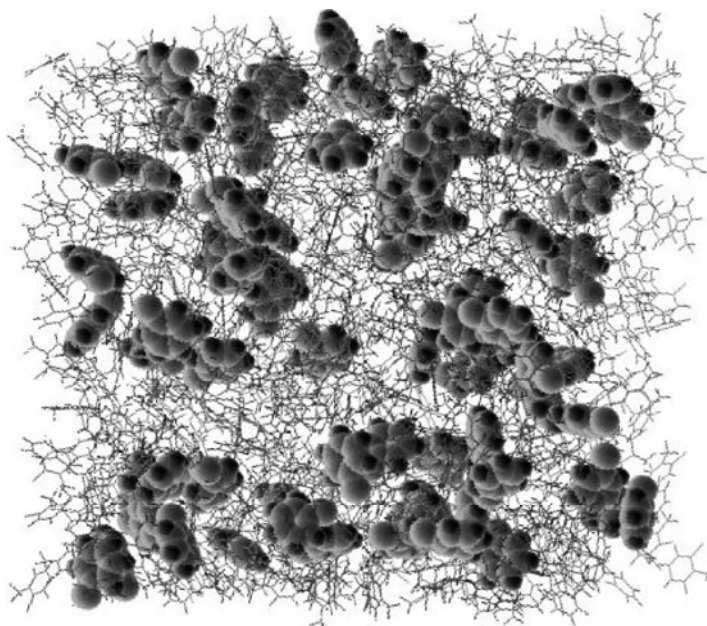


Рис. 7. Вид расчетной ячейки смеси состава 0,1 м.д. хлорбензола. Молекулы орто-хлортолуола показаны в каркасном виде, молекулы хлорбензола — в виде ван-дер-ваальсовых сфер

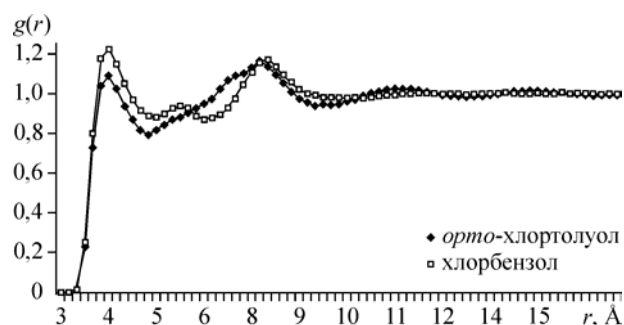


Рис. 8. Радиальные функции распределения расстояний Cl—Cl: в жидких хлорбензоле и *орто*-хлортолуоле

ся на ФРП для расстояний между атомами Cl, принадлежащим молекулам разного сорта, что указывает на возможность образования гетеромолекулярных хлор-агрегатов. Кроме того, следует отметить, что соответствующие функции — для расстояний между атомами углерода метильной группы молекул *о*-ХТ, а также между атомом хлора и атомом углерода метильной группы — имеют вид, очень похожий на изображенный на рис. 8, что подтверждает возможность взаимодействия между этими группами атомов при образовании гомо- и гетеромолекулярных агрегатов, как это предполагалось в работе [ 3 ].

### ВЫВОДЫ

1. В области близких расстояний стопочные конфигурации молекул являются доминирующими для обеих жидкостей, для *о*-ХТ — в большей степени, чем для ХБ. Образование протяженных агрегатов более вероятно в чистом ХБ, чем в *о*-ХТ.

2. При добавлении малого количества растворенного вещества происходит изменение локальной структуры растворителя: растворенная молекула формирует свое окружение из молекул растворителя по собственному типу. Существующие при малых концентрациях компонентов области неоднородности отвечают конгломератам (агрегатам из молекул разного сорта) со структурными характеристиками, близкими к растворяемому веществу.

3. При концентрации 0,1 м.д. ХБ происходит максимальное структурирование смеси за счет агрегации молекул растворенного вещества, при этом окружение растворенных молекул формируется, в отличие от области более разбавленных растворов, по типу растворителя.

4. В интервале концентраций 0,15—0,9 м.д. в смеси присутствуют как агрегаты, так и конгломераты одинакового размера.

5. В чистых компонентах и смесях происходит образование хлор-агрегатов, которые могут состоять из молекул как одного, так и разных сортов. Роль контактов галоген—галоген больше выражена в ближайшем окружении молекул ХБ, что способствует их лучшей агрегации по сравнению с *о*-ХТ.

Данные по МС в системе ХБ—*о*-ХТ полностью согласуются с этими результатами.

Авторы благодарят за плодотворное обсуждение результатов данной работы вед.н.с. Л.В. Ланшину, с.н.с. А.И. Абрамович и проф. Г.Г. Маленкова.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00571.

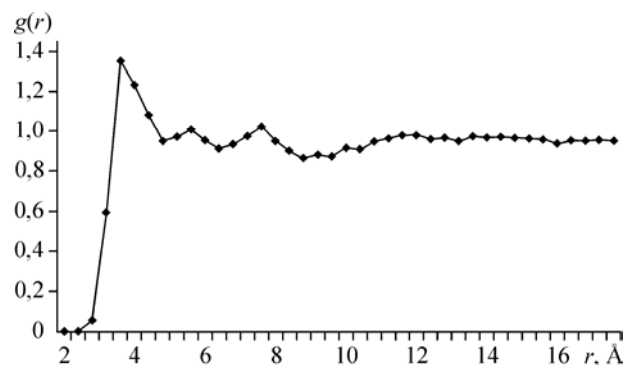


Рис. 9. Функция радиального распределения расстояний Cl—Cl для молекул хлорбензола в смеси концентрации 0,1 м.д. хлорбензола

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tamura K., Ohomuro K., Murakami S.* // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1978. – **10**. – P. 855 – 858.
2. *Mahl B.S., Khurta J.R., Dhillon M.S., Kooner Z.S.* // *Z. Phys. Chem.* – 1979. – **260**, N 2. – S. 309 – 311.
3. *Ланишина Л.В., Абрамович А.И.* // *Журн. физ. химии.* – 2008. – **82**, № 11. – С. 2062 – 2067.
4. *Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Богдан Т.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 3. – С. 541 – 566.
5. *Bogdan T.V.* // *Rus. J. Phys. Chem.* – 2006. – **80**, Suppl. – P. 14 – 20.
6. *Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**. – P. 10712.
7. *Богдан Т.В., Ланишина Л.В., Исаева Е.В.* // *Журн. физич. химии.* – 2005. – **79**, № 8. – С. 1442 – 1447.
8. *Andre P.D., Fourme R., Renaud M.* // *Acta Crystallogr. B.* – 1971. – **27**. – P. 2371 – 2380.
9. *Неретин И.С., Зоркая О.Н., Зоркий П.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2.* – 1997. – **38**, № 4. – С. 235 – 238.
10. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // *Журн. физ. химии.* – 1998. – **72**, № 4. – С. 714 – 720.
11. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Там же. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937 – 1943.
12. *Богдан Т.В., Ланишина Л.В., Исаева Е.В.* Сб. тезисов. IV Национальная кристаллохимическая конференция. – Черногоровка, 26–30 июня 2006 г. – С. 278 – 279.
13. *Маленков Г.Г.* Частные сообщения.
14. *Ланишина Л.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**, № 6. – С. 1084 – 1087.
15. *Ланишина Л.В.* // *Журн. физ. химии.* – 1999. – **73**, № 5. – С. 871 – 874.
16. Программный комплекс ПУМА для моделирования молекулярной динамики полимеров и биополимеров. – ИМПБ РАН, техническая документация.
17. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**. – P. 5179 – 5197.