

УДК 54-14

ТОПОЛОГИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

А.М. Толмачев, А.В. Климов, К.В. Анучин, Д.А. Фирсов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

E-mail: amtolmach@yandex.ru

Статья поступила 10 октября 2016 г.

Проведен количественный топологический анализ супрамолекулярных структур в растворах этанола с метанолом, пропанолом, водой, бензолом и гексаном. Анализ проведен предложенным авторами ранее методом МДТГ, основанным на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов и позволяющим распознавать и запоминать все супрамолекулярные структуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом "усредненные" концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т.д.), и затем определять концентрации и характеристики изомеров (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т.д.), длины связей, углы и т.д. в каждой группе ассоциатов.

DOI: 10.15372/JSC20170420

Ключевые слова: этанол, супрамолекулярные структуры, молекулярная динамика, топологический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Образование и характеристики супрамолекулярных структур (ассоциатов) в жидкостях давно привлекают внимание исследователей [1]. Структурные и энергетические свойства таких ассоциатов, динамика процессов ассоциации в растворах индивидуальных спиртов и их смесях с другими веществами изучались теоретическими [2—4], термодинамическими [5—8] и экспериментальными методами [9—11]. Большое число полуэмпирических моделей процессов ассоциации было предложено [6—8, 12—15].

В наших предыдущих работах [16, 17] был разработан метод МДТГ, основанный на сочетании молекулярно-динамических расчетов и элементов теории графов [18], в рамках которого были проведены подробные исследования зависимости концентрации ассоциатов в чистых спиртах и диолах от числа молекул в них и топологии, т.е. изомерных структур в каждом типе ассоциатов. В развитии этого метода целью настоящей работы было распространение этого метода на определение концентраций ассоциатов и их топологий в растворах этилового спирта с разными вторыми компонентами: метанолом, 1-пропанолом, водой, гексаном и бензолом. Выбор этих веществ был обусловлен желанием выяснить, как структура ассоциатов этанола меняется в растворах спиртов, в которых оба компонента являются равноправными участниками образования смешанных ассоциатов, как влияет на структуру вода, представляющая из себя сплошную сетку связанных молекул, а также влияет ли на ассоциирование этанола не принимающие в непосредственной ассоциации молекулы бензола и гексана.

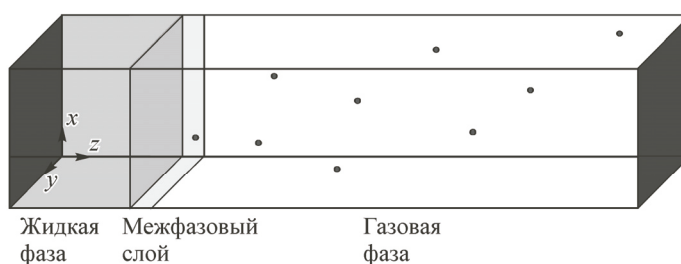


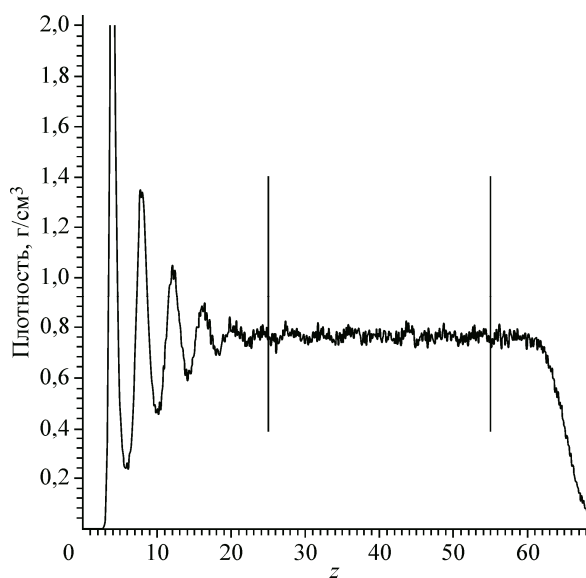
Рис. 1. Модель ячейки

ПРОГРАММА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В отличие от молекулярно-динамических расчетов, проведенных ранее в программно задаваемых кубах и подробно описанных в [16, 17], мы проводили расчеты в программно задаваемых ячейках, в которых жидкая фаза находилась под давлением насыщенных паров. Такое проведение расчетов было связано с тем, что не всегда имелись данные по плотности исследуемых растворов, а кроме того, эти данные в дальнейшем могут быть использованы для анализа межфазовых равновесий жидкость—пар. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с помощью программного пакета NAMD [19] с использованием универсального силового поля OPLS-AA [20]. Модельная ячейка (рис. 1) представляла собой параллелепипед размером $40 \times 40 \times 200 \text{ \AA}$ и содержала абсолютно упругие стенки вдоль направления z , вдоль направлений x и y были реализованы периодические граничные условия (ПГУ).

Для локализации жидкой фазы крайний слой молекул у адсорбирующей плоскости x_0 был заморожен, что удерживало жидкую фазу у этой стенки. В эту систему помещали около 1000 молекул чистых компонентов или их растворов различных концентраций. Начальные координаты атомов помещенных молекул подбирали случайным образом. На этом этапе происходит релаксация системы на протяжении 500 пс при постоянной температуре. В предыдущих работах было показано, что время, за которое система приходит в равновесное состояние, — 200—250 пс. За это время погрешность определения полной энергии оказывается меньше 1%, что является допустимым значением при молекулярно-динамических расчетах. Достижение равновесных состояний подтверждалось совпадением результатов расчетов при усреднении пятисот мгновенных снимков, выделяемых на разных участках молекулярно-динамической траектории (500—1000, 1000—1500, 1500—2000 пс).

Шагом интегрирования была выбрана 1 фс ($1 \cdot 10^{-15}$ с), через каждые 1000 шагов (каждую



пикосекунду) сохранялся мгновенный снимок системы.

В результате проведенных расчетов получили распределение плотностей жидкости и пара как функции расстояния от фиксирующей поверхности x_0 . Пример такого распределения приведен на рис. 2.

Как видно из рисунка, первые несколько слоев адсорбированной жидкости имеют резко колеблющуюся плотность (адсорбционные слои), а затем наблюдается приблизительно постоянная плотность жидкой фазы и далее падение

Рис. 2. Распределение плотности в системе вдоль оси z .

Жидкая фаза, используемая для анализа, выделена вертикальными линиями

Т а б л и ц а 1

Количество этанола (мол.%)
в исследованных растворах

Система	Количество этанола			
	18	42	79	100
Этанол—метанол	18	42	79	100
Этанол—пропанол	8	38	79	100
Этанол—гексан	20	46	—	100
Этанол—бензол	32	52	—	100
Этанол—вода	30	60	80	100

плотности и переход к паровой фазе. Для расчетов концентраций и топологии супрамолекулярных структур выбирали участок жидкости, отмеченный на рисунке линиями, для которого не наблюдалось влияние адсорбирующей стенки и области перехода жидкость—пар. Таким образом, выделенный участок жидкости был аналогичен "кубу" с размерами $4 \times 4 \times (3 \div 5)$ нм. Поскольку при "вырезании куба" могло происходить частичное разрушение ассоциатов, мы провели сравнение результатов расчета концентраций супрамолекулярных структур этанола в одинаковых по размерам стандартном и "вырезанном кубе". Одновременно было проведено сравнение с результатами расчетов с использованием программы TINKER 4.2 [21], которую использовали в предыдущих расчетах [17].

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что использование программ TINKER 4.2 и NAMD приводит к практически одинаковым результатам, а в процессе "вырезания куба" происходит значительное увеличение небольших (мономер—тримеры) ассоциатов. Для надежного сравнения мы проводили все расчеты (индивидуального этанола и растворов) в нашей ячейке. Остальные методические вопросы подробно проанализированы в работах [17, 22].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в используемой нами модельной ячейке в результате фиксации (замораживания) слоя молекул образовывалась "адсорбционная" фаза, концентрации растворов изменялись по отношению к исходному составу за счет концентрирования у этой поверхности. Полученные равновесные составы растворов приведены в табл. 1.

Для всех систем строились радиальные функции распределения (ФРР) для определения параметров водородной связи. В качестве примера на рис. 4 приведены ФРР для систем: этанол, раствор метанола в этаноле и метанол.

Рис. 4. Функции радиального распределения для этанола (1), 50%-го раствора метанола в этаноле (2) и метанола (3) при 298 К.

Прерывистые линии — расстояние O—H, сплошные — расстояние O—O

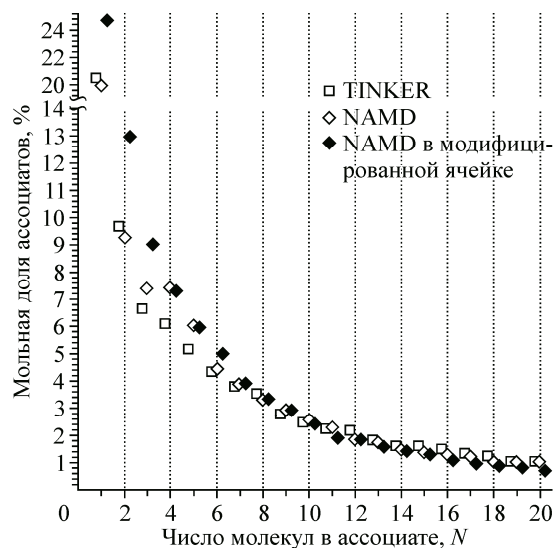
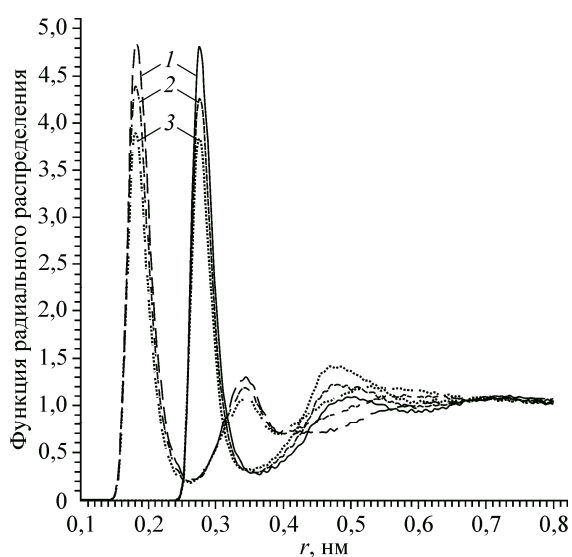


Рис. 3. Корреляция между мольной долей (%) ассоциатов этанола, содержащих N молекул, и числом молекул N , рассчитанных при помощи TINKER, NAMD в кубической ячейке и NAMD в модифицированной ячейке (см. пояснения в тексте)



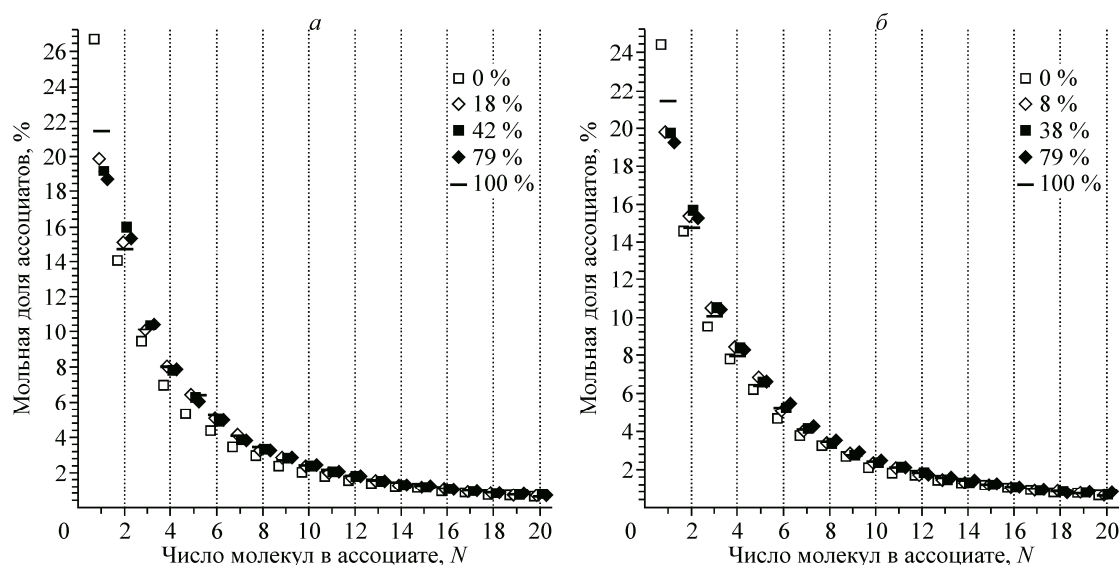


Рис. 5. Корреляция между мольной долей (%) ассоциатов этанола, содержащих N молекул, и числом молекул N для различных растворов этанол—метанол (а) и этанол—пропанол (б) (указана концентрация этанола в мол.%) и чистого этанола при 298 К

Как и следовало ожидать, параметры водородной связи не зависят от систем и в хорошем соответствии с литературными данными составляют расстояния 0,26 нм для О—Н, 0,36 нм для О—О. Задавая эти параметры водородной связи, мы получали распределение ассоциатов по их концентрациям и изомерный состав ассоциатов (когда это было возможно), который мы анализируем на примере ассоциатов, содержащих шесть молекул.

На рис. 5, а и б приведены распределения концентраций ассоциатов этанол—метанол и этанол—пропанол в виде зависимости мольных процентов ассоциатов от числа молекул в них для чистых спиртов и всех исследованных растворов.

Как видно из приведенных рисунков, большого различия в распределении ассоциатов по концентрациям в растворах и чистых спиртах не наблюдается. Можно лишь отметить небольшую убыль концентрации мономеров и незначительное возрастание концентрации димеров—тетрамеров. Отметим также, что во всех случаях наблюдается присутствие больших ассоциатов, содержащих до 120 молекул. Их концентрации очень малы, поэтому на рисунках они не показаны. Наши расчеты показали, что среднее содержание разных молекул в ассоциатах практически совпадает с брутто-составами растворов, хотя в отдельных ассоциатах соотношение молекул двух спиртов может изменяться достаточно сильно.

В случае растворов этанола в воде молекулы этанола как бы внедряются в сетку воды, образуя при этом ассоциаты молекул этанола с водой и молекул этанола друг с другом. При этом, например, ассоциат этанол—вода—этанол рассматривается как мономер этанола, а ассоциат вода—этанол—этанол—вода — как димер этанола и так далее. На самом деле все молекулы этанола связаны с сеткой воды в ассоциаты, рассматриваемые как мономеры, димеры и т.д. этанола, представляют собой связанные в единую сетку системы. Как видно из рис. 6, таких ассоциатов практически не оказалось в разбавленном (30 мол.% этанола) растворе; в нем практически не образуется связь этанол—этанол, и все молекулы этанола гидратированы. При больших концентрациях наблюдается образование достаточно больших ассоциатов молекул, также, по-видимому, включенных в сетку воды. Отметим, что при больших концентрациях спирта, в отличие от растворов со спиртами, концентрации мономеров несколько завышены по отношению к чистому спирту.

В случае растворов этанола с гексаном и бензолом, которые не образуют водородных связей, их влияние практически незаметно. Можно лишь отметить небольшое "разрыхляющее"

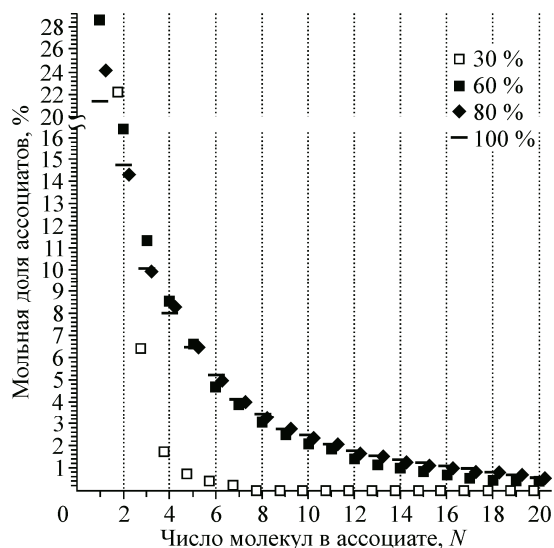


Рис. 6. Корреляция между мольной долей (%) ассоциатов этанола, содержащих N молекул, и числом молекул N для различных растворов этанол—вода (указана концентрация этанола в мол.%) и чистого этанола при 298 К

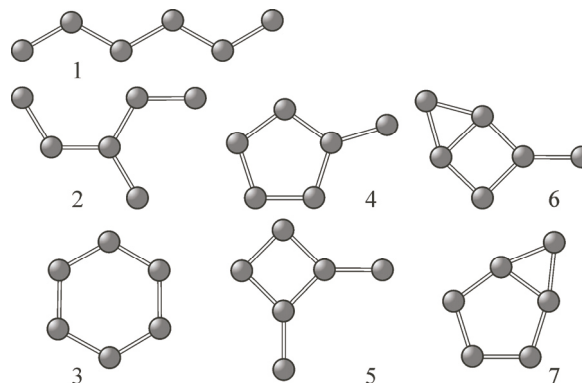


Рис. 7. Схемы изомерных структур, содержащих шесть молекул спирта

действие этих растворителей, приводящее к небольшому увеличению концентрации мономеров и маленьких ассоциатов, более заметное в случае бензола.

Использование разработанных в рамках MDGT программ позволило далее определить структурные изомеры в ассоциатах спиртов. На рис. 7 представлены структурные изомеры, которые были выделены в ассоциатах, содержащих шесть молекул спиртов.

В табл. 2 и 3 представлены данные о структурных изомерах ассоциатов C_6 в чистом этаноле, метаноле, пропаноле и во всех исследованных растворах.

Как видно из приведенных данных, содержание структурных изомеров в растворах этанола в воде, бензоле и гексане практически не отличается от изомерного состава этанола, а в случае растворов этанол—метанол и этанол—пропанол оно постепенно меняется при переходе одного спирта к другому. Интересно отметить, что в случае близких к идеальным растворам этанола с метанолом и пропанолом распределение концентраций ассоциатов и структурных изомеров практически не отличается, а в сильно неидеальных растворах этанол—вода наблюдается резкое изменение структуры ассоциатов этанола: практическое разрушение ассоциатов этанола

Т а б л и ц а 2

Концентрация структурных изомеров (%) для гексамеров в спиртах и их растворах с различной процентной концентрацией этанола

N п/п	MeOH	EtOH—MeOH			EtOH	EtOH—PrOH			PrOH
		18 %	42 %	79 %		79 %	38 %	8 %	
1	67,18	67,10	65,53	67,36	66,28	67,61	64,98	64,15	67,02
2	24,20	22,25	23,24	20,53	19,62	17,61	18,44	17,81	16,78
3	2,29	3,38	2,44	2,67	2,44	3,21	4,37	6,00	4,39
4	3,76	4,23	5,61	6,63	8,76	8,73	8,90	9,28	8,80
5	1,39	1,75	1,75	1,49	1,63	1,51	1,66	1,47	1,51
6	0,10	0,15	0,27	0,43	0,50	0,42	0,58	0,46	0,47
7	0,18	0,14	0,22	0,20	0,18	0,30	0,34	0,35	0,34

Концентрация структурных изомеров (%) для гексамеров в растворах различной процентной концентрации этанола

N п\п	EtOH—H ₂ O		EtOH—C ₆ H ₁₄		EtOH—C ₆ H ₆		N п\п	EtOH—H ₂ O		EtOH—C ₆ H ₁₄		EtOH—C ₆ H ₆	
	60 %	80 %	20 %	46 %	60 %	80 %		60 %	80 %	20 %	46 %	60 %	80 %
1	66,52	69,26	64,26	65,15	66,52	69,26	5	1,89	1,45	1,84	1,55	1,89	1,45
2	21,69	19,42	17,77	15,81	21,69	19,42	6	0,38	0,39	0,70	0,45	0,38	0,39
3	1,93	1,97	4,60	5,29	1,93	1,97	7	0,18	0,19	0,22	0,29	0,18	0,19
4	6,55	6,77	9,92	11,03	6,55	6,77							

при низких концентрациях и восстановление ассоциатов, характерных для чистого этанола при больших концентрациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты наряду с конкретными данными о структурах ассоциатов этанола в разных растворах показывают возможность применения метода МДТГ для определения структурных характеристик ассоциатов в растворах и разработку на основании этих данных молекулярной теории растворов, устанавливающей связь между термодинамическими свойствами растворов и их супрамолекулярными структурами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apelblat A.* // J. Mol. Liq. – 2006. – **128**. – P. 1.
2. *Staub A.* // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**. – P. 4554.
3. *Chen B., Potoff J., Siepmann J.* // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 3093.
4. *Handgraaf J., Van Erp T., Meijer E.* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **367**. – P. 617.
5. *Benson S.* // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 10645.
6. *Naoki M., Seki T.* // Fluid Phase Equil. – 2009. – **281**. – P. 172.
7. *Hofman T.* // Fluid Phase Equil. – 1990. – **55**. – P. 39.
8. *Grenner A., Tsvintzelis I., Economou I., Panayiotou C., Kontogeorgis G.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – **47**. – P. 5636.
9. *Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**. – P. 1483.
10. *Paolantoni M., Sassi P., Morresi A., Cataliotti R.* // Chem. Phys. – 2005. – **310**. – P. 169.
11. *Asprion N., Hasse H., Maurer G.* // Fluid Phase Equil. – 2001. – **186**. – P. 1.
12. *Huyskens P., Haulait-Pirson M., Siegel G., Kapuku F.* // J. Phys. Chem. – 1988. – **92**. – P. 6841.
13. *Durov V.* // Pure Appl. Chem. – 2004. – **76**. – P. 1.
14. *Heintz A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1985. – **89**. – P. 172.
15. *Kontogeorgis G., Michelsen M., Folas G., Derawi S., Solms N.V., Stenby E.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – **45**. – P. 4855.
16. *Tolmachev A., Khondar G., Anuchin K., Kucherov A., Bogdan T.* // Colloid J. – 2009. – **71**. – P. 861.
17. *Tolmachev A., Khondar G., Kucherov A., Firsov D.* // J. Mol. Liq. – 2013. – **187**. – P. 272.
18. *King R.* (Ed.) Chemical Applications of Topology and Graph Theory; Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 28, Elsevier, Amsterdam, 1983.
19. *Phillips J., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R., Kale L., Schulten K.* // J. Comp. Chem. – 2005. – **26**. – P. 1781.
20. *Jorgensen W., Maxwell D., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 11225.
21. *Kundrot C., Ponder J., Richards F.* // J. Comp. Chem. – 1991. – **12**. – P. 402.
22. *Tolmachev A.* Adsorption of gases, vapors and liquids. – Moscow: Granitsa, 2012.