

УДК 539.2:541.132

**ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРОВ
ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ—ОДНОАТОМНЫЙ СПИРТ****Н.А. Атамась***Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина*

E-mail: atamasphys@univ.kiev.ua

*Статья поступила 19 июня 2014 г.**С доработки — 17 декабря 2014 г.*

Метод молекулярной динамики использован для исследования влияния одноатомных спиртов на формирование локальной структуры ионных жидкостей на основе катиона диметилимидазолия при $T = 400$ К. На основе анализа энергий межмолекулярного взаимодействия получено, что увеличение длины алкильной цепочки молекулы спирта приводит к уменьшению влияния молекулы растворенного вещества на процессы формирования локальной структуры систем dmim⁺/Cl⁻—молекула растворенного вещества. Анализ радиальной функции распределения показал, что изменение структуры и физических характеристик молекулы растворенного вещества не влияет на взаимодействие между протоном гидроксильной группы молекулы спирта и анионами ионной жидкости, за счет взаимодействия между которыми образуется водородная связь H^{спирт}...Cl⁻ длиной 2,3 Å.

DOI: 10.15372/JSC20160114

Ключевые слова: ионные жидкости, одноатомные спирты, энергия межмолекулярного взаимодействия, молекулярная динамика, локальная структура, радиальные функции распределения, водородные связи, дипольный момент.

ВСТУПЛЕНИЕ

Экстракция спиртов из водных растворов приобретает все большее значение благодаря возможности использования спиртов в качестве присадок к обычным видам топлива [1, 2]. Однако дистилляционное удаление спиртов из водных растворов требует больших затрат. Применяемые методы экстракции спиртов используют экстракционные среды, которые, как правило, являются легко воспламеняемыми, вредными для окружающей среды или токсичными веществами. Удовлетворить требованиям безопасности и нетоксичности, предъявляемым к экстракционным средам, может использование в их качестве ионных жидкостей, которые имеют необходимые свойства [3, 4] и могут выступить альтернативой к традиционно используемым соединениям. Для того чтобы ответить на вопрос о целесообразности применения ионных жидкостей в качестве экстрактов, необходимо изучить характер взаимодействия ионной жидкости с различными спиртами. Поэтому при проведении исследований целесообразно проанализировать влияние структуры и физических характеристик молекул одноатомных спиртов на процессы формирования локальной структуры ионной жидкости. Детально на атомарном уровне изучить характер взаимодействия ионная жидкость—растворенное вещество позволяет использование бесконечно разбавленных растворов, исследование которых дает возможность исключить из рассмотрения взаимодействие молекул растворенного вещества между собой.

На сегодня надежным источником экспериментальных и теоретических данных относительно свойств ионных жидкостей и их растворов является эксперимент (нейтронный, спектральный, калориметрический) и численное моделирование, которое позволяет на атомарном уровне исследовать механизмы взаимодействия ионной жидкости и растворенного вещества. В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) проведено изучение особенностей процессов формирования локальной структуры и энергетических свойств систем ионная жидкость (1,3-диметилимидазолий хлорид ($\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$))—растворенное вещество (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый спирт) при температуре $T = 400$ К, при которой исследуемая трехкомпонентная система пребывает в жидком состоянии. Учитывая, что до сих пор представления о структурных и термодинамических свойствах ионных жидкостей недостаточно развиты, а именно, детально не исследовано влияние характеристик растворенного вещества на процессы формирования локальной структуры и термодинамические свойства растворов ионных жидкостей, поставленная задача представляется интересной не только в прикладном, но и в фундаментальном аспекте.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение влияния строения и дипольного момента молекул одноатомных спиртов (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый) на процессы формирования локальной структуры бесконечно разбавленной жидкостной системы растворенное вещество—ионная жидкость проводили для растворов ионной жидкости $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ с использованием метода МД. Основой ионной жидкости $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ является относительно небольшой катион диметилимидазолия (dmim^+). Межмолекулярное взаимодействие в исследуемой системе описывали с помощью эффективного потенциала, который можно представить в виде суммы Леннарда-Джонсовской и кулоновской составляющих [5]:

$$U = U_{\text{Л-Д}} + U_{\text{Кулон}} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где параметры σ_{ij} , ϵ_{ij} и q_i получены на основе модельных представлений и из анализа экспериментальных данных. Параметры потенциала (1) σ_{ij} , ϵ_{ij} для взаимодействия между атомами молекул растворителя с атомами молекул растворенного вещества рассчитываются с использованием комбинационного правила Лоренца—Бартло [5]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (2)$$

Метод МД был реализован с помощью модифицированного программного пакета DL_POLY_4.05 [8] с временным шагом 2 фс. Дальнейшее электростатическое взаимодействие учитывали по методу Эвальда [9]. При проведении расчетов катионы, анионы и атомы молекул введенного вещества представляли как твердые заряженные модельные системы с фиксированной геометрией. Межмолекулярные параметры были получены на основе атомарного представления для взаимодействия между атомами разных сортов. Метильные и этильные группы в молекуле dmim^+ и спиртов представляли собой псевдоатом с суммарным зарядом. Все исследования проводили для систем, которые состояли из 192 катионов dmim^+ , 192 анионов хлора Cl^- и одной молекулы растворенного вещества при $T = 400$ К. Общий вид молекулы катиона диметилимидазолия приведен на рис. 1.

Объем элементарной ячейки исследуемой системы рассчитывали по экспериментальным значениям плотности ионной жидкости при $T = 400$ К. При проведении расчетов использовали периодические граничные условия. Параметры потенциалов

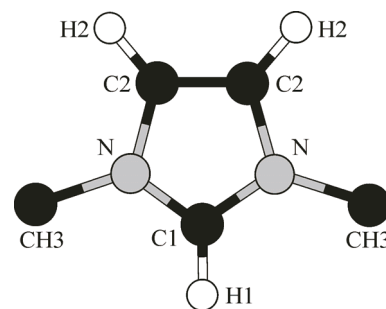


Рис. 1. Молекула катиона диметилимидазолия (dmim^+)

Т а б л и ц а 1

Заряды q_i ,
значения σ_{ij} , ϵ_{ij} для dmim^+ и Cl^-

Атом	q, e	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon, \text{кДж/моль}$
N	-0,267	3,2500	0,71128
C1	0,407	3,39967	0,35982
C2	0,105	3,39967	0,35982
CH ₃	0,316	3,77500	0,86650
H1	0,097	2,42146	0,06276
H2	0,094	2,42146	0,06276
Cl ⁻	-1,0000	4,40100	0,41843

и заряды атомов молекулы dmim^+ [10] представлены в табл. 1. Полный заряд катиона dmim^+ равен 1+.

Для описания атом-атомных взаимодействий с участием молекул спирта использовали оптимизированные потенциалы для жидкостных систем (OPLS) [11, 12]. В рамках этого представления молекула спирта имеет три силовых центра. Положительный заряд q_H расположен на атоме водорода гидроксильной группы и на отдельном псевдоатоме,

с которым отождествлена метильно-этильная группа молекулы спирта, атом кислорода имеет отрицательный заряд q_O . Электрическая нейтральность достигается размещением определенного заряда на модельном псевдоатоме. Параметры σ_{ij} , ϵ_{ij} для псевдоатома рассчитывались с использованием комбинационного правила (2). Параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия, заряды атомов и псевдоатомов представлены в табл. 2.

Электростатическое взаимодействие на коротких расстояниях описывалось с использованием точечных зарядов на каждом атоме. Взаимодействие между молекулами dmim^+ и Cl^- в ионной жидкости описывали с помощью потенциала Букингема для взаимодействий на коротких расстояниях. В свою очередь, взаимодействие между dmim^+ и молекулой растворенного вещества представляли суммой Леннард-Джонсовой и кулоновской составляющих. Термостат Берендсена [13] использовали для стабилизации исследуемой системы в NVT -ансамбле. Применяли следующую схему расчетов: стабилизация исследуемой системы достигалась на протяжении 10^6 шагов, затем проводили расчеты на протяжении 10^6 шагов. Для определения энергетических характеристик проводили несколько серий независимых расчетов с шагом 200 фс, 160 фс и 80 фс. Все радиальные функции распределения получены с шагом 200 фс. Погрешность в определении расстояний составляла 0,1 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Энергетические свойства систем $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ —одноатомный спирт. Полученные в результате проведенного компьютерного эксперимента значения средней суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия $\langle E_{\text{сум}} \rangle$ для растворов $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ —молекула одноатомного спирта при $T = 400$ К представлены в табл. 3. Они показывают, что увеличение длины алкильной цепочки молекулы спирта и уменьшение значений ее дипольного момента приводит к уменьшению абсолютных значений средней энергии межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах и, следовательно, к уменьшению влияния молекулы растворенного вещества на процессы формирования локальной структуры систем $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ —молекула растворенного вещества.

Т а б л и ц а 2

Значения зарядов q , параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия σ_i , ϵ_i для атомов и псевдоатомов метилового, этилового, пропилового, бутилового и амилового спиртов

Молекула	Атом	q, e	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon, \text{ккал/моль}$
CH ₃ OH	H	0,4350	0	0
	O	-0,7	3,071	0,71162
C ₂ H ₅ OH	CH ₃	0,2650	3,775	0,8665
	H	0,435	0	0
C ₃ H ₇ OH	O	-0,7	3,071	0,71162
	C ₂ H ₅	0,4350	0	0
	H	0,435	0	0
C ₄ H ₉ OH	O	-0,7	3,071	0,71162
	C ₃ H ₇	0,2650	3,905	0,86664
	H	0,4350	0	0
C ₅ H ₁₁ OH	O	-0,7	3,071	0,71162
	C ₄ H ₉	0,2650	3,905	0,90347
	H	0,4350	0	0
C ₅ H ₁₁	O	-0,7	3,071	0,71162
	C ₅ H ₁₁	0,2650	3,905	0,90347

Т а б л и ц а 3

Общая средняя энергия межмолекулярного взаимодействия $\langle E_{\text{сум}} \rangle$ для систем dmim⁺/Cl⁻—молекула спирта при $T = 400$ К

dmim ⁺ /Cl ⁻ —молекула спирта	$\langle E_{\text{сум}} \rangle$, кДж/моль
dmim ⁺ /Cl ⁻ —CH ₃ OH	-75±5
dmim ⁺ /Cl ⁻ —C ₂ H ₅ OH	-73±5
dmim ⁺ /Cl ⁻ —C ₃ H ₇ OH	-72±5
dmim ⁺ /Cl ⁻ —C ₄ H ₉ OH	-71±5
dmim ⁺ /Cl ⁻ —C ₅ H ₁₁ OH	-68±5

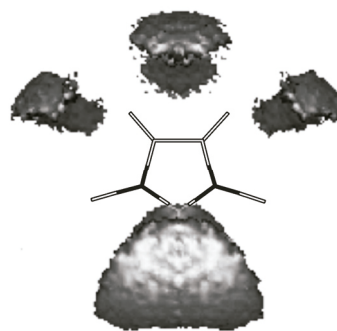


Рис. 2. 3D РФР плотности вероятности нахождения анионов Cl⁻ относительно катиона dmim⁺ при $T = 400$ К

Локальная структура ионной жидкости dmim⁺/Cl⁻ при $T = 400$ К. На рис. 2 представлена 3D радиальная функция распределения (РФР) вероятностей нахождения анионов Cl⁻ вокруг молекулы dmim⁺. Рисунок показывает, что наибольшая плотность вероятности нахождения анионов хлора наблюдается в окрестности атома углерода C1 молекулы dmim⁺ с зарядом 0,407 у.е., что является следствием сильного кулоновского взаимодействия между этими частицами. Этот вывод коррелирует с результатами исследования структуры dmim⁺/Cl⁻, проведенным методом рассеяния нейтронов [14, 15]. Он также согласуется с расчетом структуры dmim⁺/Cl⁻ по теории ДФТ [16, 17].

Локальная структура систем dmim⁺/Cl⁻—спирт. Наибольший интерес при изучении структуры исследуемых систем представляет анализ РФР, описывающих вероятности нахождения катионов и анионов ионной жидкости относительно атомов молекул растворенных спиртов. РФР, описывающие вероятность взаимодействия между атомами молекулы метилового спирта и компонентами ионной жидкости, показаны на рис. 3.

Высота первого пика РФР(CH₃^{мет}—Cl⁻) при $r = 3,9$ Å (см. рис. 3, б) существенно превышает высоты других максимумов, демонстрируя острую локализацию псевдоатома CH₃ молекулы метанола относительно аниона Cl⁻.

Еще большую локализацию обнаруживает протон метанола относительно Cl⁻: первый максимум соответствующей РФР при $r = 2,3$ Å (см. рис. 3, а) выше и уже всех максимумов в рассчитанных РФР. Эта же локализация хорошо видна на рис. 4, на котором показаны 3D РФР плотности вероятности расположения компонент ионной жидкости dmim⁺/Cl⁻ относительно молекулы метилового спирта. Облако плотности вероятности расположения анионов хлора локализовано в области протона гидроксильной группы метилового спирта. Все это является следствием сильного кулоновского взаимодействия между этими частицами, которое можно назвать водородной связью O—H...Cl⁻ с длиной 2,3 Å. Вторая координационная сфера ионов Cl⁻ вокруг протона метанола находится на расстояниях больших 5 Å (см. рис. 3, а) и отделена от первой сферы областью, где практически отсутствуют ионы Cl⁻. Эта область соответствует различным контактам молекулы метанола с атомами иона dmim⁺ (см. рис. 3, а и б).

Таким образом, гидроксильный протон спирта способен проникать через гидратную оболочку катионов dmim⁺ вокруг аниона Cl⁻, приближаясь к нему ближе других атомов за счет водородной связи O—H...Cl⁻. Вероятность взаимодействия протона гидроксильной группы молекулы спирта с атомами катиона dmim⁺, согласно полученным данным, ниже вероятности взаимодействия псевдоатома метилового спирта с катионами ионной жидкости.

Интересно, что первый максимум РФР для взаимодействия между псевдоатомом метилового спирта и атомом Н1 катиона dmim⁺ заметно ниже, чем максимум, описывающий взаимодействия между псевдоатомом метилового спирта и атомом Н2 катиона dmim⁺ (см. рис. 3, б), хотя заряды на атомах Н1 и Н2 катиона dmim⁺ практически одинаковы.

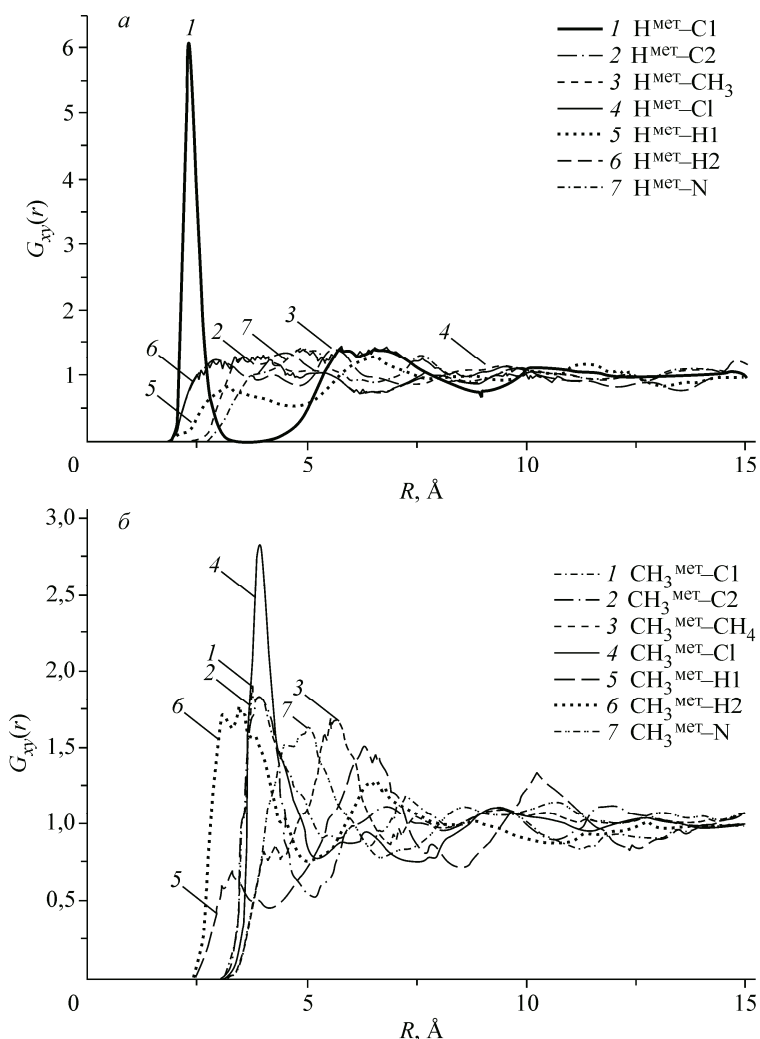
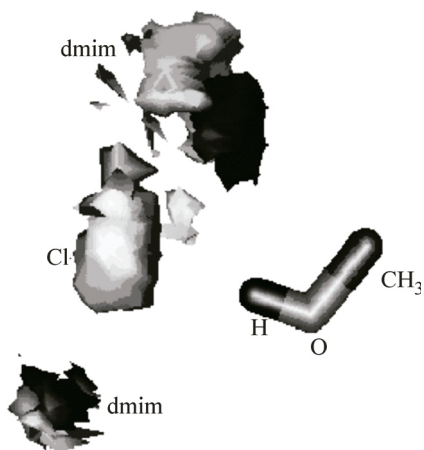


Рис. 3. РФР вероятности расположения атома водорода гидроксильной группы $H^{\text{мет}}$ (а) и псевдоатома $\text{CH}_3^{\text{мет}}$ метильной группы (б) молекулы метилового спирта относительно анионов Cl^- , катионов dmim^+ (C1, C2, C4, H1, H2, N) при $T = 400$ К

На рис. 5, а представлены некоторые из полученных РФР для системы $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ —молекула этилового спирта, которые характеризуют вероятность взаимодействия между атомом кислорода молекулы спирта и компонентами ионной жидкости $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ при $T = 400$ К.



Положение первого максимума РФР($\text{O}^{\text{эт}}-\text{Cl}^-$) находится при $r = 3,2$ Å. В этом случае также существует сильное кулоновское взаимодействие между протоном гидроксильной группы молекулы спирта $\text{H}^{\text{эт}}$ и анионом Cl^- (см. рис. 5, б), вследствие которого облако плотности вероятности расположения анионов Cl^- , как и в случае растворения в ионной жидкости молекулы метилового спирта, локализовано в области протона гидроксильной группы. Сильное кулоновское взаимодействие между протоном гидроксильной группы этилового спирта и анионами Cl^- приводит к об-

Рис. 4. 3D РФР плотности вероятности расположения компонент ионной жидкости $\text{dmim}^+/\text{Cl}^-$ относительно молекулы метилового спирта при $T = 400$ К

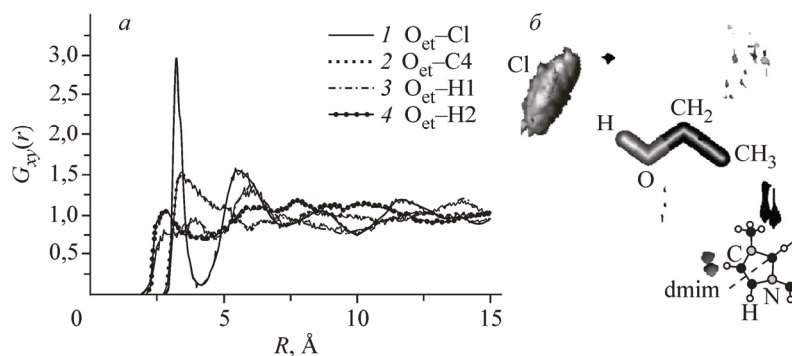
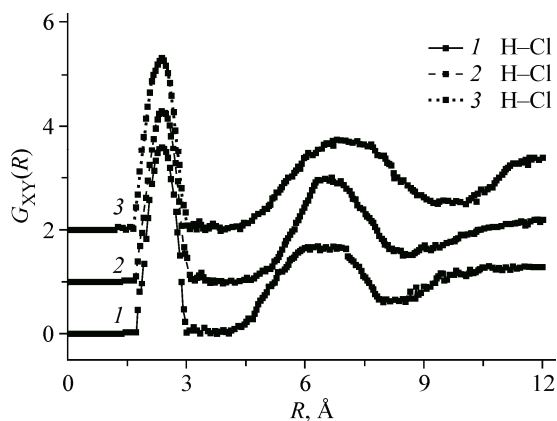


Рис. 5. РФР для вероятности расположения атома кислорода O^{3T} молекулы этанола, анионов Cl^- и катионов $dmim^+$ (C4, H1, H2) (а); 3D РФР плотности вероятности расположения компонент ионной жидкости относительно молекулы этилового спирта в $dmim^+/Cl^-$ (б) при $T = 400$ К

Рис. 6. РФР для вероятности расположения протона гидроксильной группы молекулы спирта в системе $dmim^+/Cl^-$ —молекула пропилового (1), бутилового (2) и амилового (3) спирта при $T = 400$ К



разованию водородной связи $O-H \dots Cl^-$ длиной $r(H \dots Cl^-) = 2,3$ Å. Ближайший к молекуле этилового спирта катион $dmim^+$ локализован в области псевдоатома молекулы спирта.

В случае растворения в $dmim^+/Cl^-$ представителей гомологического ряда спиртов с числом этильных групп больше двух (рис. 6) положение первого максимума РФР ($H^{спирт} \dots Cl^-$) остается неизменным и составляет 2,3 Å.

Следует отметить, что характер взаимодействия протона гидроксильной группы молекул спирта с анионами Cl^- аналогичен таковому между протоном молекулы воды и Cl^- в $dmim^+/Cl^-$ [18]. Следовательно, взаимодействие между растворенной молекулой и анионами в ионной жидкости определяется наличием гидроксильной группы в молекуле растворенного вещества. Таким образом, во всех растворах спиртов образуется водородная связь $O-H \dots Cl^-$, длина которой не зависит от значения дипольного момента и длины алкильной цепочки молекулы спирта.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования влияния добавления одноатомных спиртов на локальную структуру бесконечно разбавленных растворов ионной жидкости $dmim^+/Cl^-$ с использованием метода МД показали, что увеличение длины алкильной цепочки молекулы спирта и уменьшение значений ее дипольного момента приводит к уменьшению абсолютных значений средней энергии межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах и, следовательно, к уменьшению влияния молекулы растворенного вещества на процессы формирования локальной структуры систем $dmim^+/Cl^-$ —молекула растворенного вещества. В исследуемых системах за счет сильного кулоновского взаимодействия между протоном гидроксильной группы молекулы спирта образуется водородная связь $O-H \dots Cl^-$, длина которой не зависит от значения дипольного момента и длины алкильной цепочки молекулы спирта и составляет 2,3 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов Л.М. // Химия и жизнь. – 2007. – **11**. – С. 36.
2. Adams D.J., Dyson P.J. Chemistry in Alternative Reaction Media. – Taverner Paperback: Wiley, 2003.
3. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 6. – С. 13.
4. Hardacre C., Holbrey J.D., McCormac P.B. // J. Mater. Chem. – 2001. – **11**. – P. 346.
5. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. – Oxford: Clarenton Press, 2010.
6. McDonald I.R. // Mol. Phys. – 1972. – **23**. – P. 41.
7. Branka M., Ladanyi B.M., Maroncelli M. // J. Chem. Phys. – 1998. – **109**. – P. 3204.
8. Forester T.R. The DL-POLY-2.0. – UK, Daresbury Laboratory, 2013.
9. Schlick T. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Interdisciplinary Applied Mathematics, Mathematical Biology. – NY: Springer-Verlag., 2002.
10. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269.
11. Hanke C.G., Price S.L., Lynden-Bell R.M. // Mol. Phys. – 2001. – **99**. – P. 801.
12. Jorgensen W. // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – **16**. – P. 1022.
13. Jorgensen W. // J. Phys. Chem. – 1986. – **90**. – P. 1276.
14. Hardacre C., Holbrey McMath S.E.J., Nieuwenhuyzen M. // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – **15**. – P. S159.
15. Hardacre C., Holbrey McMath S.E.J., Bowron D.T. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**. – P. 273.
16. Popolo M., Lynden-Bell R.M., Kohanoff J. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 5895.
17. Hardacre C., Holbrey J.D., Mullan C.L. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **12**. – P. 8049.
18. Atamas N.A. // Ukr. Phys. J. – 2009. – **54**. – P. 682.