

УДК 541.183

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЖИДКИХ ДИОЛОВ

А.М. Толмачев, А.В. Кучеров, Г.О. Хондарь

(кафедра физической химии; e-mail: amtolmach@yandex.ru)

Разработанный ранее метод расчета концентраций молекулярных наноструктур в жидких и адсорбированных флюидах, основанный на сочетании молекулярной динамики и теории графов, применен для расчета зависимостей от температуры концентраций ассоциатов в таких веществах, как жидкий этандиол, 1,2-, 1,3-пропандиол и 2,5-гександиол.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диолы, молекулярные наноструктуры.

В развитие предложенного ранее метода количественного определения концентраций и топологии молекулярных наноструктур жидких и адсорбированных флюидов, основанного на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов [1] в настоящей работе проведено исследование зависимостей концентраций ассоциатов диолов от температуры. В [1] мы рассмотрели применение этого метода к адсорбированному и жидкому этанолу. Было показано, что этанол представляет собой смесь молекулярных комплексов разной степени ассоциированности. Кроме того, многократные попытки определения структуры жидкой воды [2] привели к пониманию того, что вода представляет собой трехмерную сетчатую структуру молекул, соединенных водородными связями. Количественное подтверждение этого вывода недавно получено в [3]. Нас заинтересовали структуры, которые образуются веществами, промежуточными по своим свойствам между водой и спиртами. В качестве таких веществ для численного эксперимента были взяты этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, а также 2,5-гександиол.

Полученные результаты и их обсуждение

Для молекулярно-динамических расчетов использовали программный пакет Тинкер [4]. Подробное описание техники расчетов приведено в [1]. В качестве атом-атомного потенциала был выбран OPLS-AA [5].

Выбор этого потенциала обусловлен тем, что коэффициенты самодиффузии и плотности жидких флюидов, полученные нами [6] при молекулярно-динамических расчетах равновесий жидкость–пар близки к экспериментальным [7, 8]. Использование других потенциалов (ММ3, Амбер) приводит к заметно худшим результатам.

Кроме того, в работе [9] было показано, что энергетические профили взаимодействия молекул

пропена, бензола и метанола с углеродной поверхностью (короненом), рассчитанные методом квантовой химии (DFT-PBE0/6-311G) и молекулярной динамики с потенциалом OPLS-AA, практически совпадают. Хорошее совпадение экспериментальных значений дифференциальной теплоты адсорбции бензола, этанола, пропана и бутана с рассчитанными методом молекулярной динамики с использованием потенциала OPLS-AA отмечено в работе [10]. Приведенные данные показывают, что атом-атомный потенциал OPLS-AA удовлетворительно описывает взаимодействие в жидких и адсорбированных флюидах. Поскольку данная работа посвящена определению структурных характеристик флюидов, особенно важна близость экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов самодиффузии, которые очевидно зависят от концентраций и характеристик молекулярных наноструктур в жидкостях.

Объектами для изучения структур были выбраны жидкие фазы диолов. Жидкую фазу моделировали кубической ячейкой с длиной ребра ~3 нм, на которую были наложены периодические граничные условия (ПГУ). Ячейка трансляционно заполнялась молекулами, число которых было близко к максимально возможному, после чего точной корректировкой длины ребра ячейки достигалась плотность жидкости при заданной температуре, соответствующая экспериментальной.

Для всех веществ были рассчитаны траектории длиной 1000 пс с шагом расчета 1 фс и фиксацией координат атомов каждые тысячу шагов. Для каждого из соединений расчеты проводили при трех значениях температуры: близкой к температуре замерзания, близкой к температуре кипения и промежуточной между ними.

Для определения времени достижения равновесных состояний исследованных систем были построены зависимости полной энергии каждой системы от

времени. Время достижения равновесного состояния было принято равным 200–250 пс, так как по истечении этого времени погрешность определения полной энергии становится меньше 1%, что допустимо при молекулярно-динамических расчетах [6].

Для определения геометрических характеристик водородных связей была разработана программа, позволяющая получить данные о числе и длинах связей, образованных каждым атомом на основании функций радиального распределения (ФРР). Точность расчета длин связей составляла 0,005 нм. Критерием выбора длины является возможность захватить весь соответствующий пик на графике.

Поскольку для диолов характерно образование внутримолекулярных водородных связей [11–15], были построены функции радиального распределения ($g(r)$) для расстояний О–О и О–Н для меж- и внутримолекулярных связей моделированных систем [6]. В качестве примера на рис. 1, а, б приведены межмолекулярные функции радиального распределения для 1,2-пропандиола и внутримолекулярные ФРР для 2,5-гександиола.

В табл. 1 приведены принятые на основании анализа (ФРР) характеристики для меж- и внутримолекулярных водородных связей для всех исследованных систем и среднее число связей на одну молекулу.

Для обработки молекулярно-динамических данных использовали метод МДТГ (молекулярная дина-

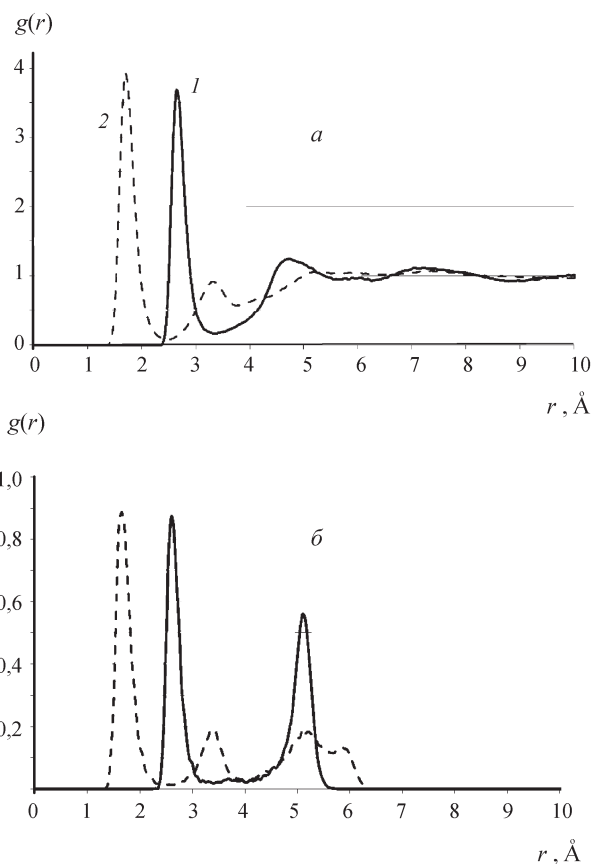


Рис. 1. ФРР расстояний О–О и О–Н для межмолекулярных связей 1,2-пропандиола (кубическая ячейка 32,04 Å, 270 молекул, 293 К) (а) и для внутримолекулярных связей 2,5-гександиола (кубическая ячейка 31,50 Å, 144 молекулы, 365 К) (б)

Таблица 1

Расстояния (О–Н и О–О Å) для меж- и внутримолекулярных водородных связей и средние значения числа связей на одну молекулу (N) для исследованных диолов при трех значениях температуры

Диол (T, K)	Параметры связей					
	межмолекулярной			внутримолекулярной		
	О–Н	О–О	N	О–Н	О–О	N
Этандиол (265)	2,35	3,15	3,55	2,15	3,10	0,21
Этандиол (375)	2,40	3,30	3,07	2,30	3,20	0,38
Этандиол (465)	2,50	3,40	2,70	2,35	3,30	0,49
1,2-пропандиол (233)	2,40	3,20	3,18	2,20	3,10	0,23
1,2-пропандиол (393)	2,45	3,30	3,45	2,20	3,15	0,23
1,2-пропандиол (423)	2,50	3,45	2,84	2,30	3,20	0,39
1,3-пропандиол (245)	2,35	3,20	3,45	2,25	3,10	0,21
1,3-пропандиол (365)	2,40	3,25	3,52	2,30	3,20	0,17
1,3-пропандиол (480)	2,55	3,40	3,06	2,50	3,30	0,19
2,5-гександиол (270)	2,50	3,50	3,38	2,20	3,10	0,07
2,5-гександиол (375)	2,55	3,55	3,00	2,30	3,10	0,22
2,5-гександиол (480)	2,60	3,60	2,13	2,40	3,20	0,22

мика – теория графов) и соответствующую компьютерную программу, подробно описанную в [1], позволяющую запоминать все образованные водородными связями молекулярные наноструктуры с определенным числом молекул в ассоциате, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке, усреднять данные для 500 таких снимков и получать усредненные концентрации ассоциатов с разным числом молекул в них.

Полученные результаты для всех исследованных систем при трех значениях температуры приведены в табл. 2 и на рис. 2 в виде зависимостей массовых долей ассоциатов ($C_n, \%$), содержащих n молекул, от числа (n) молекул в ассоциатах, а на рис. 3, 4 в качестве примера представлены данные о процентном содержании молекул с внутримолекулярной связью в каждом типе ассоциатов этандиола и 2,5-гександиола при двух значениях температуры. Представление данных в массовых долях, с нашей точки зрения, более информативно, особенно для анализа больших ассо-

циатов. Анализ данных, представленных в табл. 1, 2 и на рис. 2–4, позволяет сделать ряд интересных выводов.

В то время как максимальные длины межмолекулярных связей (ММС) зависят от температуры и различаются для всех диолов, особенно сильно для 2,5-гександиола, максимальные длины внутримолекулярных связей (ВМС) заметно меньше и практически одинаковы для всех диолов. Это означает, что увеличение расстояния между ОН-группами компенсируется соответствующей конформацией углеводородных цепочек.

При этом вторые (и третьи) пики на внутримолекулярных ФРП характеризуют, по-видимому, другие конформационные положения не связанных водородной связью ОН-групп [11]. Интересно отметить, что наличие двух метильных групп между ОН-группами в молекуле 2,5-гександиола практически не влияет на характеристики ВМС, а расстояния О–Н и особенно

Таблица 2

Массовые доли ассоциатов ($C_n, \%$) этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов, содержащих n молекул, при трех значениях температуры (270 молекул)

$n/T(K)$	Этандиол ($C_n, \%$)			1,2-пропандиол ($C_n, \%$)			1,3-пропандиол ($C_n, \%$)		
	265	375	465	233	293	423	245	293	480
1	0,02	0,28	1,08	0,01	0,02	0,63	0,01	0,03	0,60
2	0,00	0,05	0,35	0,00	0,00	0,14	0,00	0,01	0,09
3	0,00	0,01	0,13	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03
4	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
253	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
254	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
255	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
256	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
257	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
258	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
259	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00
260	0,00	0,00	2,50	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,19
261	0,00	0,00	4,25	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,19
262	0,00	0,00	3,11	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,78
263	0,00	0,00	7,21	0,00	0,00	2,34	0,00	0,00	0,58
264	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00	3,72	0,00	0,00	1,76
265	0,00	0,39	9,61	0,00	0,00	5,89	0,00	0,00	4,32
266	0,00	2,32	14,19	0,00	0,00	9,85	0,00	0,00	7,29
267	0,00	5,30	18,00	0,00	0,00	17,80	0,00	0,00	16,02
268	0,00	16,87	15,09	0,43	0,00	19,65	0,20	1,59	25,81
269	6,38	31,38	8,17	1,72	4,18	22,91	1,39	7,77	25,70
270	93,60	43,40	3,40	97,84	95,80	15,40	98,40	90,60	16,63

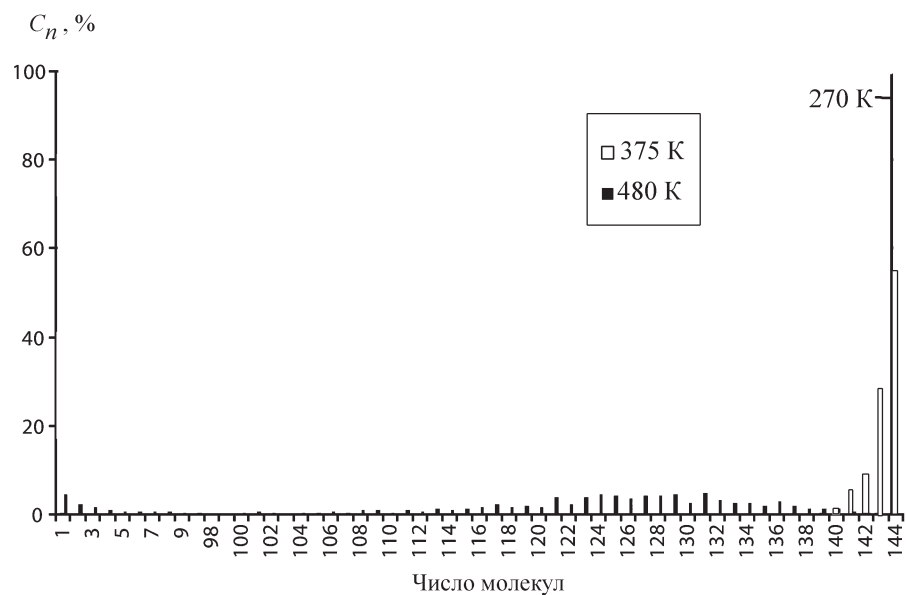


Рис. 2. Зависимость массовых долей ($C_n, \%$) ассоциатов 2,5-гександиола, содержащих n молекул, от числа молекул n при трех значениях температуры (144 молекулы)

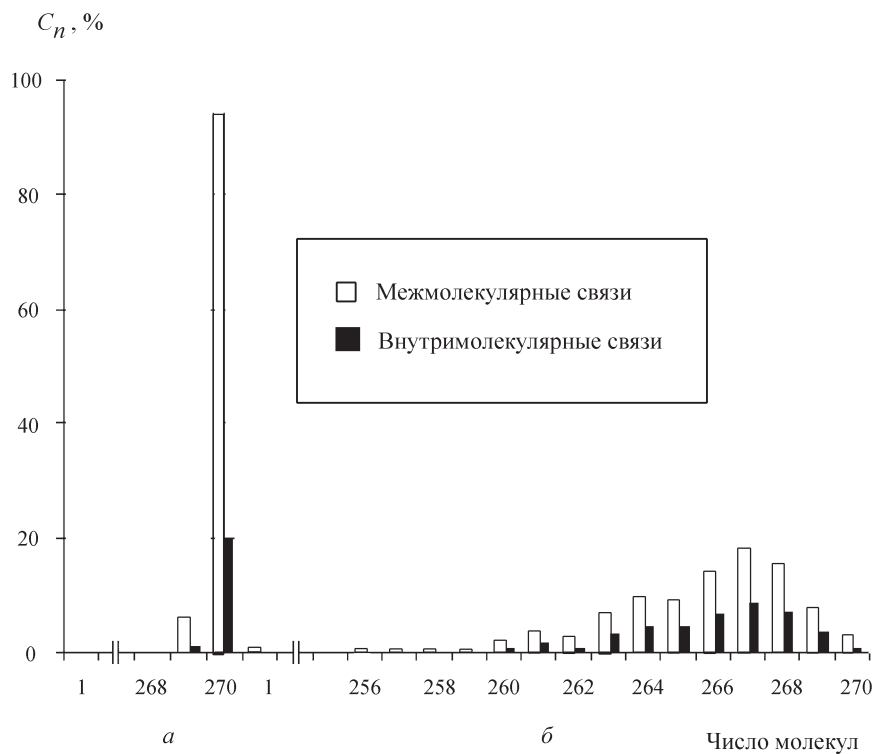


Рис. 3. Зависимость массовых долей ($C_n, \%$) ассоциатов этандиола, содержащих n молекул, и внутримолекулярных водородных связей (темные столбики) от числа молекул при 265 (а) и 465 К (б)

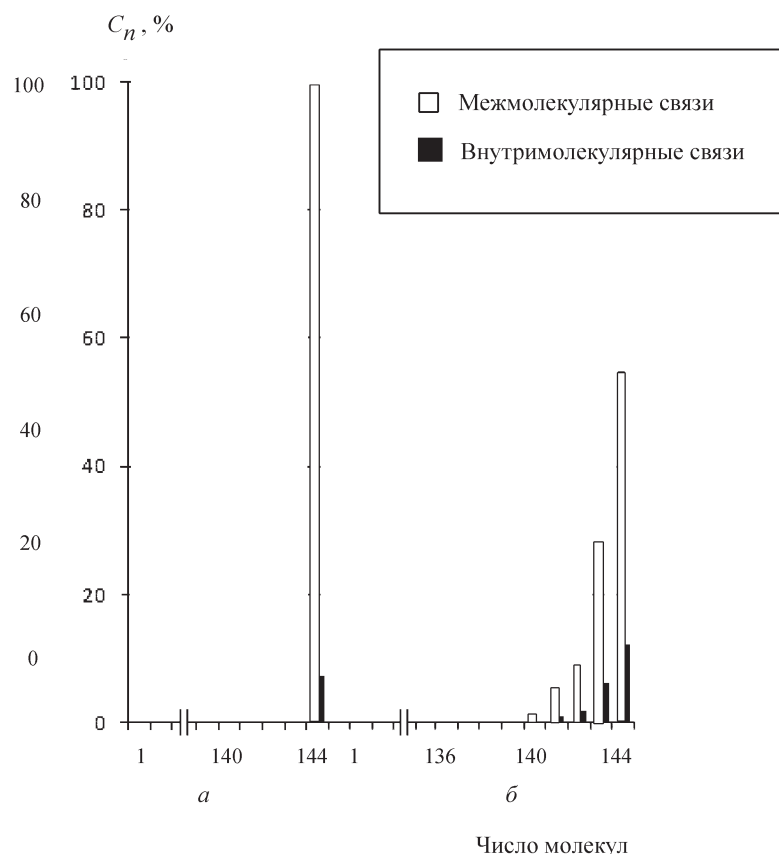


Рис. 4. Зависимость массовых долей ($C_n, \%$) ассоциатов 2,5-гександиола, содержащих n молекул, и внутримолекулярных водородных связей (темные столбики) от числа молекул n при 270 (a) и 375 К (b)

О–О заметно увеличиваются в случае ММС, что связано, по-видимому, с проявлением эффекта «отталкивания» гидрофобных углеводородных цепочек. В то время как на мгновенных снимках наблюдаются отдельные ассоциаты с шестью водородными связями на одну молекулу, среднее количество ММС на одну молекулу существенно меньше и убывает с ростом температуры, что особенно заметно в случае 2,5-гександиола.

Если с определенным приближением принять, что при образовании простых цепочек или циклов молекул диолов среднее число связей на молекулу должно быть меньше двух за счет существования отдельных молекул ($N < 2$), при образовании разветвленных цепочек или циклов $3 > N > 2$, а при образовании сетчатых ассоциатов или сплошных сетчатых структур $N > 3$, то из данных табл. 1 следует, что все

диолы в исследованном интервале температур образуют сетчатые структуры. Исключение составляет 2,5-гександиол при температуре, близкой к температуре кипения.

Интересно отметить, что для 1,2- и 1,3-пропандиолов при переходе от температур, близких к температурам замерзания, к средним температурам число ММС на молекулу немного возрастает за счет увеличения подвижности молекул и только затем уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Среднее число ММС на молекулу порядка 3,3–3,5 подтверждает возможность образования ассоциатов с сетчатой структурой, особенно при низких температурах [15].

В отличие от ММС, число ВМС на молекулу заметно увеличивается с ростом температуры в

случае этандиола и 2,5-гександиола. Это связано, по-видимому, с уменьшением «жесткости» молекул при разрушении сетчатых структур. Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае 2,5-гександиола, перестройка структуры молекулы которого для образования ВМС должна быть заметной. Для 1,2- и особенно 1,3-пропандиолов подобное изменение количеств ВМС менее заметно.

Отмеченные закономерности подтверждаются данными, приведенными в табл. 2 и на рис. 2. При низких значениях температуры все диолы образуют сетчатые структуры, включающие большую часть присутствующих в системе молекул. При повышении температуры происходит разрушение сплошных сетчатых структур на более мелкие ас-

социаты, причем этот процесс более ясно выражен для этандиола и особенно для 2,5-гександиола. При этом процентное содержание ВМС в ассоциатах увеличивается (см. рис. 3, 4). В случае 1,2- и особенно 1,3-пропандиолов влияние температуры на степень ассоциации менее ярко выражено. При этом наблюдается качественное соответствие между уменьшением степени ассоциации и вязкости с температурой [16].

Приведенные результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами [11–15], и могут быть использованы при решении фундаментальной проблемы теории растворов: установлении связи между макросвойствами жидкостей и их молекулярными наноструктурами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00446-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К. М., Кучеров А.В., Богдан Т.В. // Кол. журн. 2009. **71**. С. 844.
2. Маленков Г.Г. // Журн. структ. хим. 2006. **47**. С. 5.
3. Спиридонов А.С., Хондарь Г.О., В.Толмачев А.М. // Кол. журн. 2011. **73**. С. 686.
4. URL <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.
5. Jorgensen, W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R. W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. **79**. P. 92.
6. Кучеров А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2011г.
7. Двояскин И.К. // Дис. ... докт. хим. наук. Казань, 1995г.
8. Равдель А.А., Понамарева Ф.М. // Краткий справочник физико-химических величин. СПб., 2003. С. 117.
9. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Кузнецова Т.А., Анучин К.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. **45**. № 2. С. 177.
10. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. **47**. № 2. С. 1.
11. Tae-Kyu H., Frei H., Meyer R., Gunthard Hs.H. // Theoret. Chem. Acta (Berl). 1974. **34**. P. 277.
12. Bultink P., Goeminne A., Van de Vondel D. // J. Molec. Struct. 1995. **357**. P. 19.
13. Caminati W. // J. Molec. Spectroscopy. 1981. **86**. P. 193.
14. Padro J.A., Saiz L., Guardia E. // J. Molec. Liquids. 1997. **118**. N 7. P. 243.
15. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б. // ЖФХ. 2006. **80**. № 5. С. 947.
16. Виноградов А.Н. // Дис. ... канд. физ.-матем. наук. М., 1985.

Поступила в редакцию 12.09.11

MOLECULAR NANOSTRUTURES OF LIQUID DIOLS

A.M. Tolmachev, A.V. Kucherov, G.O. Khondar

(Division of Physical Chemistry)

The method previously developed of concentrations calculating of molecular nanostructures in liquid and adsorbed fluids based on molecular dynamics and Graph Theory elements combination was applied for calculating of dependence of associates concentration from temperature in liquid diols: 1,2-ethandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol and 2,5-hexanediol.

Key words: *molecular dynamics, diols, molecular nanostructures.*

Сведения об авторах: Толмачев Алексей Михайлович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (amtolmach@yandex.ru); Кучеров Алексей Владимирович – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ; Хондарь Георгий Олегович – аспирант ИФХЭ РАН.