

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ТОЛУОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ
С БЕНЗОЛОМ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2005 г. Т. В. Богдан, Л. В. Ланшина, Е. В. Исаева

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**E-mail: bogdan@lcc.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование структуры жидкого толуола и его смесей с бензолом с целью интерпретации экспериментальных данных по молекулярному светорассеянию. Показано, что в жидком толуоле преимущественно преобладают стопочные конфигурации молекул. Установлено, что структура смеси в области малых концентраций растворенного вещества отвечает структуре растворителя в области средних концентраций. Структура смеси определяется наличием агломератов смешанного состава, локальные структуры отдельных компонентов в смеси практически совпадают со структурами чистых компонентов. Получены результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными по молекулярному светорассеянию.

В последние годы появились работы, посвященные исследованию методами молекулярного светорассеяния структур бензола, его производных и смесей бензола с другими ароматическими соединениями [1–4], в которых были сделаны предположения о структуре этих смесей (агломерации молекул и типе ориентационных молекулярных корреляций). Проведенные исследования концентрационной зависимости степени деполяризации и интенсивности молекулярного светорассеяния растворов бензола с толуолом при 25°C показали [1], что концентрационная зависимость $R(x)$ определяется анизотропной частью рассеяния R_α . При этом $R_\alpha(x)$ не является аддитивной функцией в зависимости от состава смеси, тогда как изотропная часть рассеяния R_{is} , обусловленная флуктуациями плотности, хорошо описывается соотношением

$$R_p = R_{1p}x_1 + R_{2p}x_2,$$

где R_{1p} и R_{2p} – коэффициенты рассеяния на флуктуациях плотности в чистых компонентах 1 и 2. По данным о степени деполяризации и коэффициенте рассеяния R_α была рассчитана угловая функция корреляции. Ее концентрационная зависимость позволила предположить некоторую модель структуры этой системы, основными элементами которой – различные контакты бензольных циклов [5]: ортогональные T -конфигурации, различные искаженные $OBzC$ -контакты со смещением и поворотом бензольных колец, а также стопочные конфигурации с параллельным распо-

ложением бензольных колец, наблюдаемые в кристаллическом толуоле (S -конфигурации).

Структура бензола в жидком состоянии исследовалась как дифракционными методами [6, 7], так и путем моделирования методами молекулярной динамики [8–10]. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что для бензола в жидком состоянии перпендикулярные и параллельные ориентации молекул в ближайшем окружении практически равновероятны. Известно, что в кристаллическом бензоле преобладают ортогональные бензольные контакты [11], а по данным неэмпирических расчетов димер бензола с перпендикулярной ориентацией бензольных колец является наиболее устойчив, хотя димер с параллельно-смещенной конфигурацией близок ему по энергии [12, 13].

Структуру жидкого толуола, по нашим данным, не исследовали ни дифракционными, ни численными методами. Для толуола в кристаллическом состоянии характерны S -конфигурации, а также такие, при которых молекулы наклонены под углом 66.4° друг к другу [14]. Долгое время считалось, что для газообразного димера толуола – так же, как и для димера бензола, существуют два устойчивые конфигурации: с параллельной и перпендикулярной ориентациями бензольных колец [15], и расчеты энергии димеров толуола в вакууме и в водном окружении как будто бы подтверждали это мнение [16]. Однако согласно последним данным, полученным с помощью неэмпирических расчетов и молекулярно-динамического моделирования, существующие два минимума на поверхности потенциальной энергии димера толуо-

ла относятся к стопочным конфигурациям с параллельным и антипараллельным расположением метильных групп, а перпендикулярная ориентация бензольных колец для димера толуола не свойственна [17].

Известно, что для смесей бензола с другими органическими веществами: метиловым спиртом, ацетоном, ацетатами, циклогексаном, гексафторбензолом, хлорбензолом и др. обычно характерны большие положительные отклонения от аддитивности термодинамических свойств (теплот смешения, теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, мольного объема) [18]. Но для растворов бензола с толуолом концентрационная зависимость термодинамических свойств мало отличается от аддитивной, и факт немонотонного изменения угловой функции корреляции в зависимости от изменения концентраций компонентов необходимо было объяснить.

Перед компьютерным экспериментом ставили следующие вопросы:

- 1) в чем состоит отличие локальных структур жидких бензола и толуола;
- 2) каков характер агломерации молекул бензола и толуола;
- 3) существует ли тенденция к образованию смешанных типов агломератов или контакты бензол–бензол и толуол–толуол являются преобладающими в их смесях.

Следует отметить, что под структурой как жидких компонентов, так и их смесей в данной статье подразумевается такая структура, информацию о которой можно извлечь из парных корреляционных и радиально-угловых функций распределения. Подобные исследования бинарных ароматических смесей бензола, гексафторбензола и трифторбензола показали, что, изучая такие распределения, можно сделать вполне обоснованные выводы как об изменении структуры компонентов при смешивании, так и о преобладании в смеси определенных типов взаимодействий [19].

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Численный эксперимент проводили методом молекулярной динамики с помощью компьютерной программы ПУМА, разработанной в лаборатории Н.К. Балабаева в Институте математических проблем биологии РАН. Для интегрирования уравнений движения был использован алгоритм Верле второго порядка. Шаг интегрирования составлял 0.0005 пс.

Все расчеты проводили с использованием системы потенциальных функций AMBER [20] с допущением полной подвижности атомов. Потенциал межмолекулярных взаимодействий для всех пар атомов состоял из потенциалов Кулона и

Леннард-Джонса. Параметры потенциала Леннард-Джонса для ароматического атома углерода (CA) и атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (CT) модифицировали таким образом, чтобы рассчитанная плотность чистых компонентов и их смесей разного состава наилучшим образом совпадала с экспериментальными данными [1], при этом значения параметров ϵ и $R_{\min}$ для CA составляли 0.08 ккал/(моль $\text{\AA}^2$) и 1.95 $\text{\AA}$, а для CT – 0.06 и 2.03 соответственно. Заряды на атомах были рассчитаны методом MNDO, реализованном в программе HYPERCHEM. Радиус отсечения для межмолекулярных взаимодействий составлял 10.5 $\text{\AA}$.

Все расчеты проводили для кубических ячеек с наложением периодических граничных условий при 300 К. Были построены смеси бензола и толуола, соответствующие концентрации бензола 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.60, 0.70, 0.90, 0.95 и 1.0 моль. доли. В расчетной ячейке чистых бензола и толуола было 540 молекул. Для моделирования смесей первоначально были построены небольшие ячейки, содержащие $n = 20$ –40 молекул в заданной пропорции, которые после релаксации в течение 25 пс в *NPT*-ансамбле использовались для создания расчетной ячейки, содержащей большее число молекул N ($N = 8n$ при $n = 30, 40$; $N = 27n$ при $n = 20$). Релаксацию системы из N молекул первоначально проводили в *NPT*-ансамбле (постоянные число частиц, давление и температура) в течение 150 пс, после чего в *NVE*-ансамбле (постоянные число частиц, объем и энергия) в течение 200 пс происходила запись координат атомов с шагом 0.5 пс.

Радиально-угловые функции распределения, которые отражают ориентационные корреляции пар молекул i и j , рассчитывали путем усреднения по всем точкам траектории по формуле:

$$G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \right\rangle,$$

r_{ij} – расстояние между центрами масс молекул i и j , θ_{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.

Полученная радиально-угловая функция распределения для жидкого бензола (рис. 1) по виду близка к приведенным в [7–10].

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ТОЛУОЛА

По данным моделирования была построена радиально-угловая функция распределения для жидкого толуола $G(r, \theta)$ (рис. 2), а также парная корреляционная функция распределения расстояний между центрами бензольных колец $g_{xx}(r)$ (рис. 3). Вид функции $G(r, \theta)$ показывает, что для

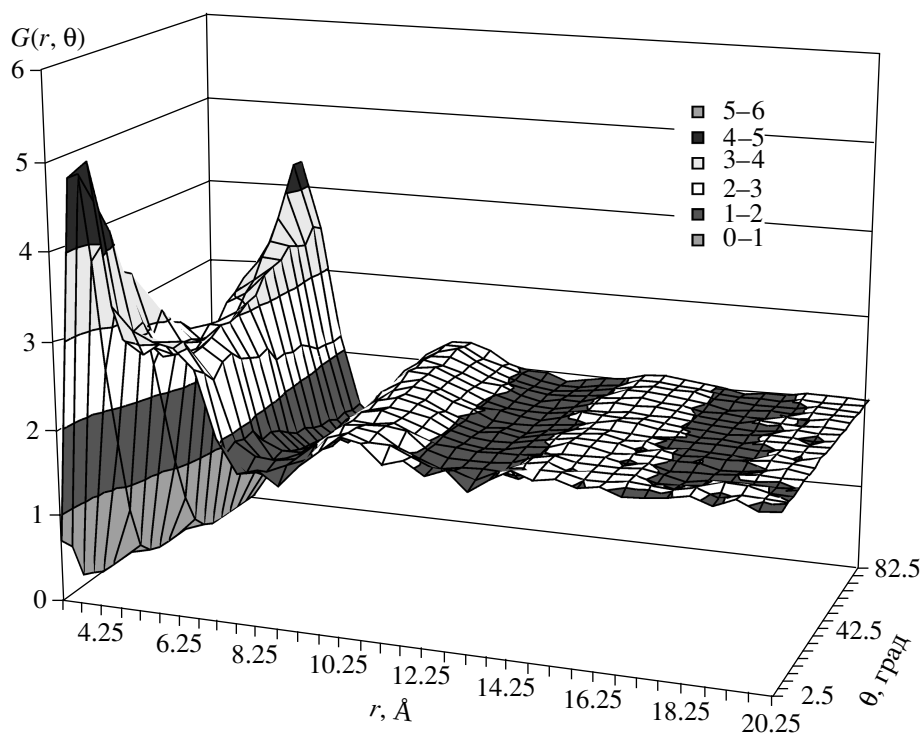


Рис. 1. Радиально-угловая функция распределения для жидкого бензола.

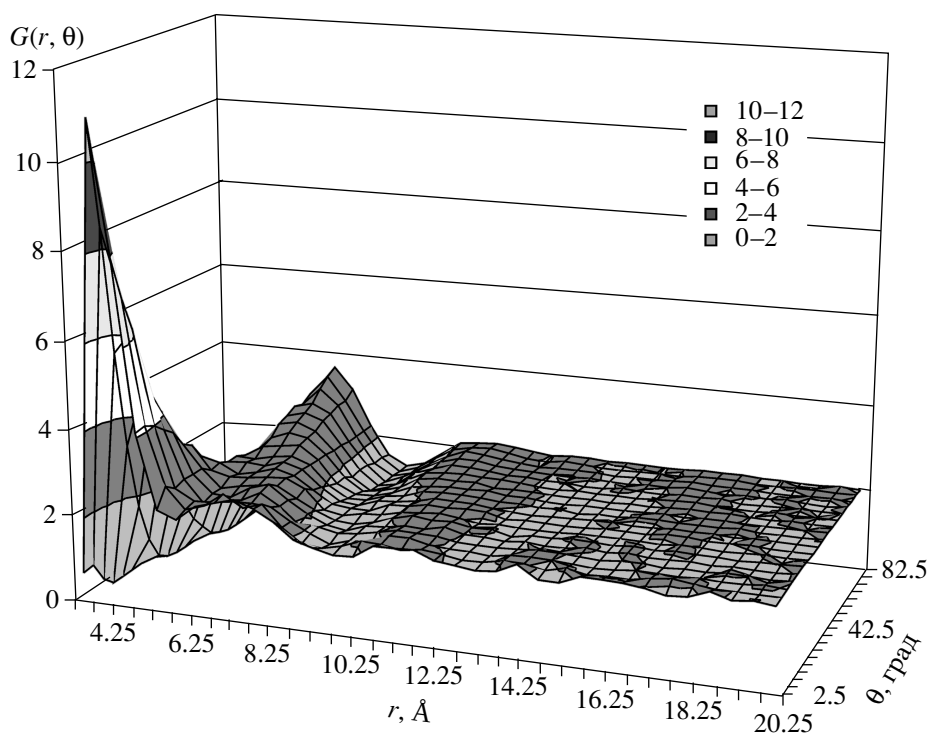


Рис. 2. Радиально-угловая функция распределения для жидкого толуола.

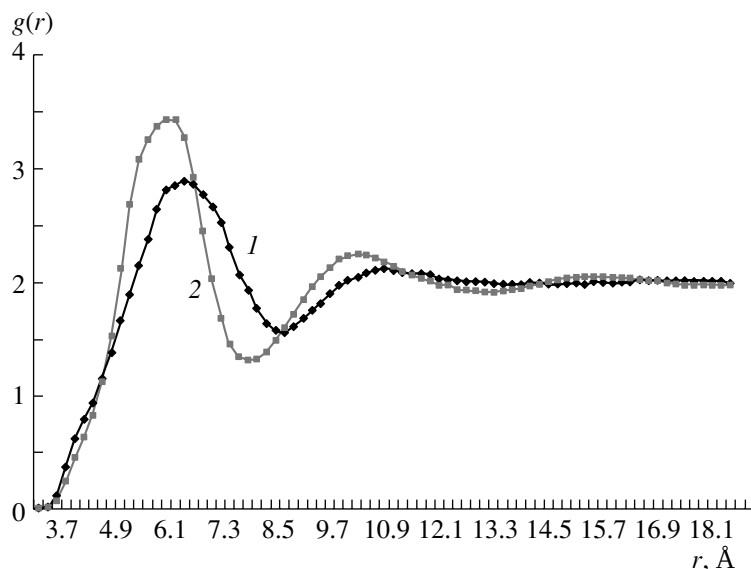


Рис. 3. Парные корреляционные функции распределения $g_{XX}(r)$ центров масс бензольных колец для жидких толуола (1) и бензола (2).

чистого толуола в ближайшем окружении молекул типична параллельная ориентация бензольных колец. Доля молекул с перпендикулярными ориентациями оказывается невелика по сравнению с параллельными.

Таким образом, локальная структура жидкого толуола характеризуется преобладанием стопочных конфигураций, и в этом состоит основное отличие структур жидких толуола и бензола, поскольку для бензола как параллельные, так и перпендикулярные контакты молекул практически равновероятны [7–10].

На функции $G(r, \theta)$ (рис. 2) можно отметить области корреляции при 10.5 и 16 Å, которые, по-видимому, отвечают агломератам, состоящим из молекул толуола. Однако на функции $g_{XX}(r)$ (рис. 3) замечен только второй максимум, близкий к 10.5 Å, тогда как при 16 Å экстремальное поведение функции явно не выражено. Судя по виду $G(r, \theta)$ и $g_{XX}(r)$, можно заключить, что агломераты с числом молекул больше, чем 2, в толуоле возможны, однако в меньшей степени, чем в жидком бензоле, и тотальная структура толуола определяется димерами с параллельной ориентацией молекул.

СТРУКТУРА СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА

Для анализа структуры смесей были построены радиально-угловые функции распределения, характеризующие корреляции между плоскостями бензольных колец и расстояниями между геометрическими центрами последних для каждого вида взаимодействий: бензол–бензол, толуол–то-

луол, бензол–толуол и суммарную функцию для всех видов контактов. Было обнаружено, что в области концентраций 0.05–0.1 мол. доли. растворенное вещество практически не оказывает влияния на свойства растворителя, а локальная структура смеси отвечает структуре компонента с большей концентрацией. Как только концентрация растворенного вещества становится существенной (начиная от 0.2–0.3 мол. доли), становятся возможными контакты между этими молекулами. Вид функций $G(r, \theta)$ для каждого компонента в смеси близок к соответствующим функциям для чистых компонентов.

Интересно отметить тот факт, что контакты бензол–толуол занимают важное место в структуре смесей. Так, в области концентраций от 0.3 до 0.5 мол. доли компонентов доля контактов между одноименными молекулами сопоставима по количеству с контактами бензол–толуол (рис. 4). Функция радиально-углового распределения для взаимодействия бензол–толуол отражает факт существования смешанных агломератов (рис. 5), в первой координационной сфере которых отмечается преобладание параллельной ориентации молекул; доля молекул с перпендикулярной ориентацией больше, чем в чистом толуоле, но меньше, чем в чистом бензоле. Размер конгломератов редко превышает 15 Å. Агломерация на расстояниях, больших 15 Å, более характерна для молекул одного сорта.

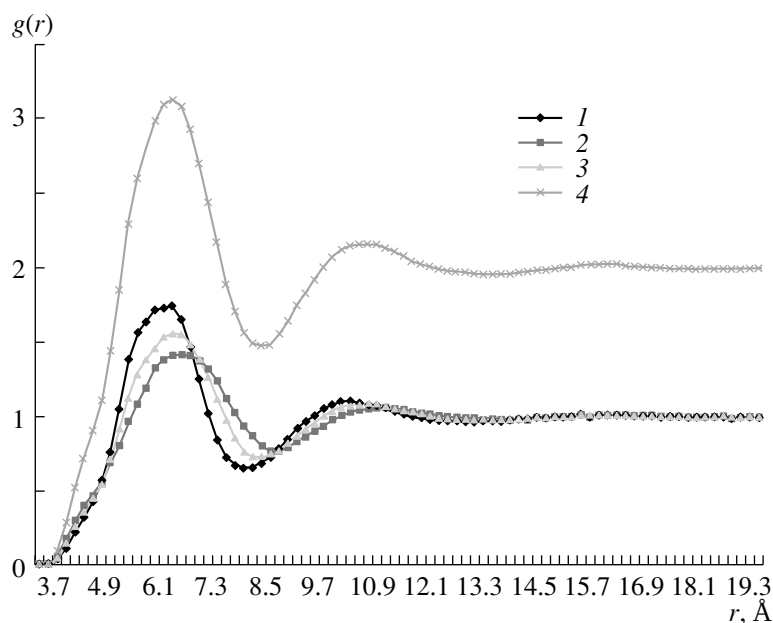


Рис. 4. Парные корреляционные функции $g_{XX}(r)$ распределения контактов бензол–бензол (1), толуол–толуол (2), бензол–толуол (3) и суммарная по всем видам контактов для смеси бензол и толуол 1 : 1.

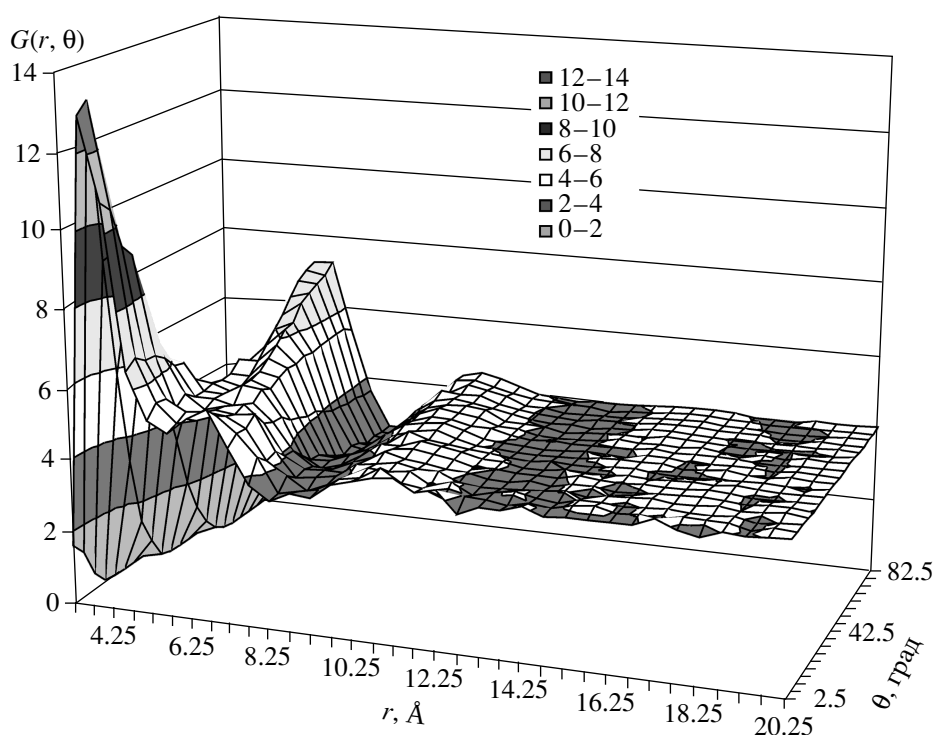


Рис. 5. Радиально-угловая функция распределения контактов бензол–толуол в смеси бензол – толуол 1 : 1.

Авторы благодарят Н.К. Балабаева за предоставленную программу молекулярно-динамических расчетов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32670 и № 03-32882).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаишина Л.В. // Журн. физ. химии 2000. Т. 74. № 12. С. 2180.
2. Лаишина Л.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 128

3. Лапишина Л.В. // Журн. структур. химии 2002. Т. 43. № 6. С. 1084
4. Rozhdestvenskaya N.B., Smirnova L.V. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. N2. P. 1223.
5. Zorky P.M., Zorkaya O.N. // Adv. Mol. Struc. Res. 1997. V. 3. P. 147.
6. Bartsch E., Bertagnolli H., Schutz G., Chieux P. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. B. 89. S. 147.
7. Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. P. 6977.
8. Chelli R., Cardini G., Procacci P. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6851.
9. Chelli R., Cardini G., Ricci M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2803.
10. Lorenz S., Walsh T.R., Sutton A.P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 2903.
11. Cox E.G., Cruickhank D.W.J., Smith J.A.S. // Proc. Roy. Soc. A 1958. V. 247. P. 1.
12. Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3500.
13. Sinnokrot M.O., Valiev E.F., Sherrill C.D. // Ibid. 2002. V. 124. P. 10887.
14. Anderson M., Bosco L., Bruneaux-Poulla J., Fomme R. // J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol. 1977. V. 74. P. 68.
15. Schauer M., Bernstein E.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 3722.
16. Chipot C., Jaffe R., Maigret B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11217.
17. Gervasio F.L., Chelli R., Procacci P., Schettino V. // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. P. 2945.
18. Alcart E., Tardajos G., Diaz Pena M. // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. P. 283.
19. Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B 1998. V. 102. P. 10712.
20. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179.