

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Квантовохимический расчет межмолекулярных взаимодействий в
тройной жидкостной системе вода–триэтиламин–масляная кислота**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента(ки) 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 – «Химия»

Института химии

Джарлыгановой Ольги Александровны

Научный руководитель
к.х.н., доцент

М.П. Смотров

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор

Д.Г. Черкасов

Саратов 2020

Введение

На сегодняшний день методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структуры сложных молекулярных, кристаллических и переходных (наноразмерных) систем. Это связано с техническим развитием соответствующего математического обеспечения. С помощью данных методов, можно также прогнозировать, моделировать взаимодействия между компонентами, входящими в состав изучаемых систем.

Ранее нами визуально–политермическим методом были исследованы фазовые равновесия в тройной жидкостной системе с замкнутой областью расслоения вода–триэтиламин–масляная кислота в интервале температур от 25 до -10°C . Были определены и построены изотермические фазовые диаграммы этой системы. При некоторых температурах изотермы этой системы характеризуются замкнутой областью расслоения. Одной из причин расслаивания таких систем является химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде и возникновению замкнутой области расслоения. Интересно было бы доказать образование устойчивого химического соединения и исследовать межмолекулярные взаимодействия компонентов в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота. Наиболее доступными методами позволяющими рассчитать геометрию и энергию образования различных соединений являются методы квантовой механики.

Настоящая магистерская работа посвящена квантовохимическому расчету межмолекулярных взаимодействий в тройной жидкостной системе вода–триэтиламин–масляная кислота.

Задачи исследования:

1. Изучить квантовохимическим полуэмпирическим методом РМЗ энергию межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота.
2. Изучить с помощью программы Firefly v.2.2.0 с использованием неэмпирического базиса 6–31G(d) энергию межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота.

В магистерскую работу входили введение, две главы (литературный обзор и экспериментальная часть), заключение и список использованной литературы (37 наименований). Работа изложена на 58 страницах, иллюстрирована 67 рисунками, содержит 16 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе были рассмотрены: свойства бинарных жидкостных систем составляющих тройную систему вода–триэтиламин–масляная кислота. Тройная система вода–триэтиламин–масляная кислота включает в себя три двойные: вода–масляная кислота, вода–триэтиламин и триэтиламин–масляная кислота. По литературным данным двойная система вода–масляная кислота относится к системам эвтектического типа. Ниже линии кристаллизации находится метастабильная область расслаивания с верхней критической температурой растворения. Двойная система вода–триэтиламин относится к расслаивающимся системам с нижней критической температурой растворимости (НКТР). В двойной системе триэтиламин–масляная кислота характерно образование комплексов, состоящих из трех и четырех молекул масляной кислоты и одной молекулы триэтиламина в жидком состоянии.

Проведен обзор литературы по тройным жидкостным расслаивающимся системам. Данных о системе вода–триэтиламин–масляная кислота нами не найдено. Однако эта система ранее была изучена в нашей лаборатории. По результатам данной работы установлено, что при температурах выше 18.3°C диаграмма этой тройной системы относится к тройным расслаивающимся

системам кусочного типа. Ниже 18.3°C изотермы характеризуются замкнутой областью расслоения, размер которой уменьшается с понижением температуры.

Проведен обзор литературы полуэмпирических методов квантовой механики: MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. На основе карбоновых кислот было продемонстрировано, что среди методов серии MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3, метод PM3 дает наименьшую ошибку по отношению к описанию ван-дер-ваальсовых комплексов.

Во второй главе приводятся методика построения молекул в программе HyperChem 8.0, методика расчета полуэмпирическим методом PM3 геометрии и энергии возможных межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота, методика расчета полуэмпирическим методом PM3 геометрии и энергии межмолекулярных взаимодействий мономеров, димеров, тримеров и тетрамеров масляной кислоты системы вода–триэтиламин–масляная кислота, методика расчета с помощью программы Firefly v.2.2.0 с использованием неэмпирического базиса 6–31G(d) геометрии и энергии межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота. Также приводятся расчет геометрии и энергии полуэмпирическим методом PM3 межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная, расчет геометрии и энергии с помощью программы Firefly v.2.2.0 с использованием неэмпирического базиса 6–31G(d) межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная и обсуждение результатов.

Для квантовохимического расчета геометрии и энергии межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота использовали программы HyperChem 8.0 и Firefly v.2.2.0.

Изучаемые молекулы и различные межмолекулярные взаимодействия строили в соответствующих методу программах и затем проводили оптимизацию данных молекул и взаимодействий таким образом, чтобы их

энергия была минимальной. По полученным данным рассчитывали длину водородных связей и энергию межмолекулярных взаимодействий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота.

Моделировали возможные взаимодействия между молекулами входящими в состав тройной системы: вода + масляная кислота, вода + триэтиламин, триэтиламин + масляная кислота. Установлено, что наиболее сильные водородные связи между молекулами масляной кислоты и триэтиламина, а наименее слабые между молекулами воды и триэтиламина. Это соотносится с литературными данными по фазовым равновесиям в этих двойных системах. В системе вода–триэтиламин наблюдается расслоение, системы вода–масляная кислота и масляная кислота–триэтиламин гомогенны.

Смоделировали возможные комплексы между масляной кислотой и триэтиламином разного состава. Одна молекула масляной кислоты + одна молекула триэтиламина, две молекулы масляной кислоты + одна молекула триэтиламина, три молекулы масляной кислоты + одна молекула триэтиламина, четыре молекулы масляной кислоты + одна молекула триэтиламина. Из данных о длине водородной связи и энергии межмолекулярных взаимодействий видно, что наиболее сильные водородные связи существуют между четырьмя молекулами масляной кислоты и одной молекулой триэтиламина, а наименее слабые между одной молекулой масляной кислоты и молекулой триэтиламина.

Поскольку целью нашей работы являются межмолекулярные взаимодействия в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота, нами были смоделированы следующие взаимодействия: масляной кислоты и триэтиламина с одной, двумя, тремя, четырьмя, пятью, шестью, семью, восемью, девятью и десятью молекулами воды. Из расчетных данных установлено, что при соотношении масляной кислоты и триэтиламина 1:1 добавление воды приводит к разрыву связи между ними, при этом видно, что взаимодействия воды с масляной кислотой и воды с триэтиламином более

выгодные, чем взаимодействие между молекулами масляной кислоты и триэтиламина. При этих соотношениях смеси тройной системы должны быть гомогенными, что соответствует фазовой диаграмме.

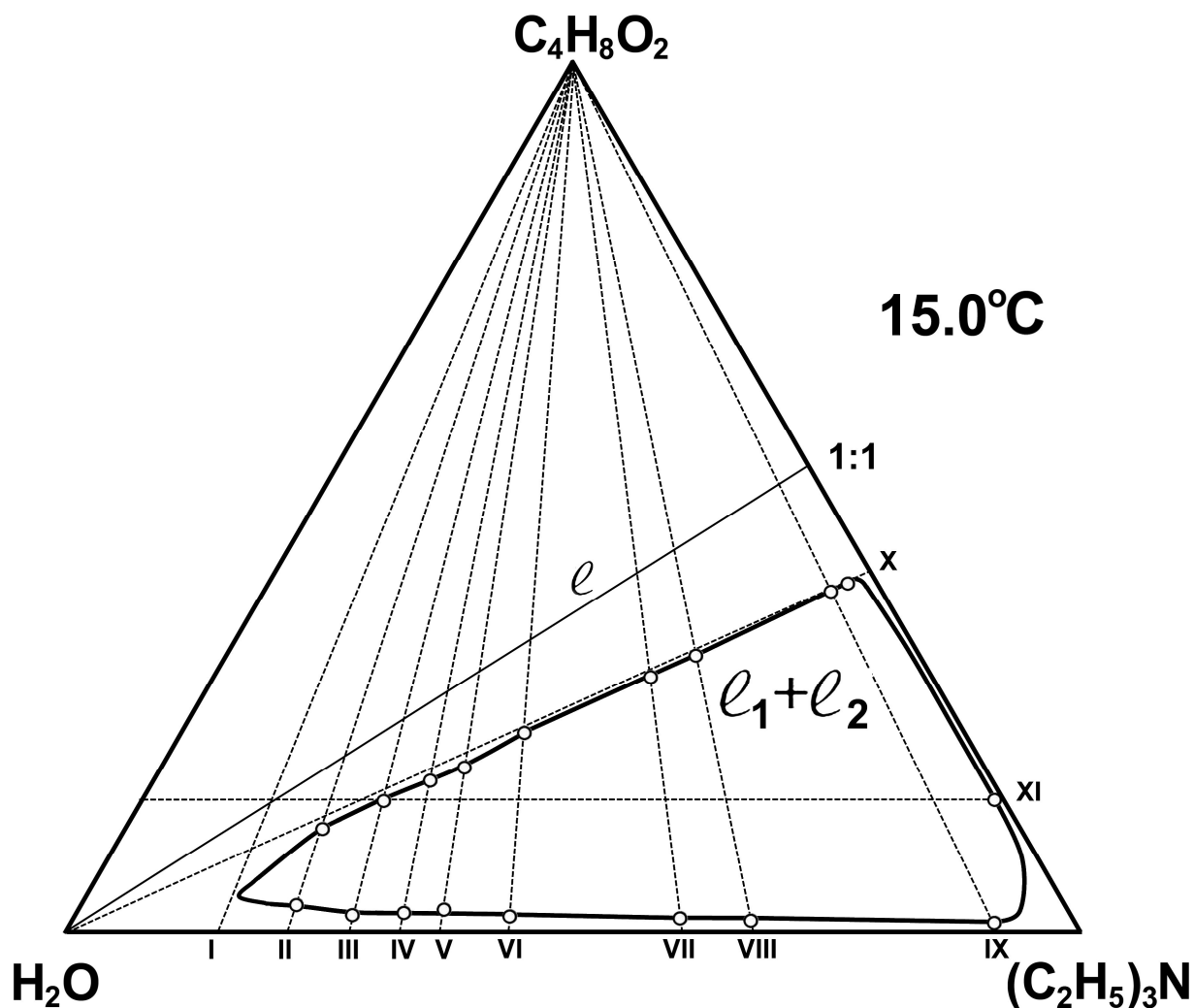


Рис. 1. Изотерма тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота при 15.0 с сечением через ноду с минимальной растворимостью

Так как карбоновые кислоты склонны к образованию самоассоциатов (димеров, тримеров и т.д.), были рассчитаны длины водородных связей и энергия межмолекулярных взаимодействий в димерах масляной кислоты в горизонтальном и вертикальном положениях. Судя по длинам водородных связей и энергиям межмолекулярных взаимодействий образование вертикальных димеров для молекул масляной кислоты маловероятно. При расчете длины водородной связи и энергии межмолекулярных взаимодействий димера масляной кислоты в горизонтальном положении

длина водородной связи составила $1.80\text{\AA}$, а энергия межмолекулярных взаимодействий равна -44.20 кДж/моль (рис. 1).

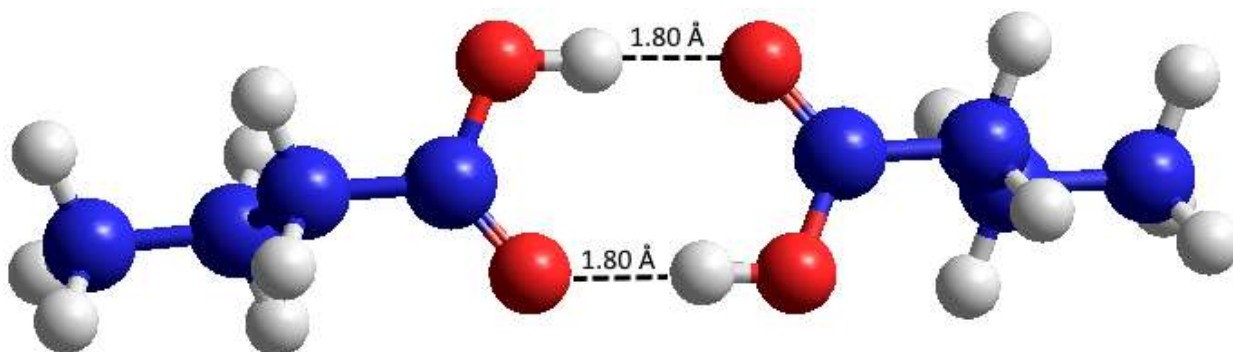


Рис. 2. Димер масляной кислоты в горизонтальном положении с торсионными.

Среди тримеров масляной кислоты в горизонтальном, вертикальном и циклическом положениях, тример масляной кислоты в циклическом положении будет более устойчив, чем тримеры в горизонтальном и вертикальном положениях.

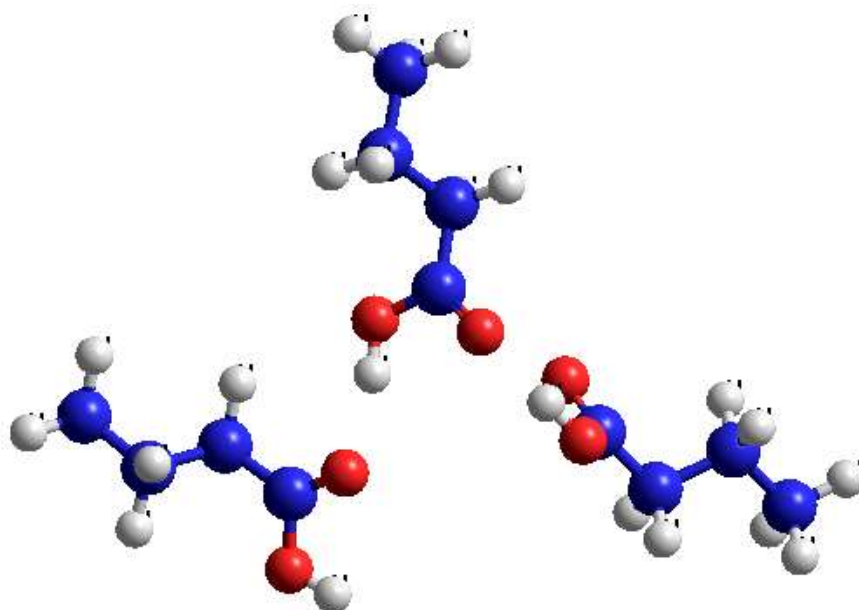


Рис. 3. Циклический тример масляной кислот.

Энергия межмолекулярных взаимодействий тетрамера масляной кислоты равна -77.19 кДж/моль, а длина водородных связей $1.78\text{\AA}$.

Рассчитаны взаимодействия между димером, тримером и тетрамером масляной кислоты и триэтиламино. Установлено, что прямое

взаимодействие димера масляной кислоты в горизонтальном положении и триэтиламина не выгодно, видимо это связано с большой устойчивостью этого димера. Было выявлено, что взаимодействие просто двух молекул масляной кислоты с триэтиламином будет устойчивее и выгоднее, чем димера масляной кислоты с триэтиламином. В отличие от димера, взаимодействия тримера и тетрамера с триэтиламином наиболее выгодны.

С помощью программного комплекса Firefly мы рассчитали геометрию молекул: воды, триэтиламина и масляной кислоты. Также моделировали возможные взаимодействия между молекулами входящими в состав тройной системы: вода + триэтиламин, вода + масляная кислота, триэтиламин + масляная кислота, масляная кислота + масляная кислота. Установлено, что наиболее сильные водородные связи между молекулами масляной кислоты и триэтиламина, а наименее слабые между молекулами воды и триэтиламина.

Как и в методе РМЗ нами были смоделированы следующие взаимодействия: одна, две, три, четыре, пять, шесть, семь, восемь, девять, десять молекул воды–триэтиламин–масляная кислота. При сравнении данных расчетов полученных в программе Firefly v.2.2.0 с использованием неэмпирического базиса 6–31G(d), с данными полученными в полуэмпирическом методе РМЗ межмолекулярных взаимодействия между водой, триэтиламином и масляной кислотой то видно, что общая тенденция сохраняется, и различия носят только количественный характер.

Заключение

Были рассчитаны квантовохимическим полуэмпирическим методом РМЗ геометрия и полная энергия молекул и межмолекулярных взаимодействий входящих в состав тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота. Найдено, что наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия осуществляются между молекулами масляной кислоты и триэтиламина, а наименее слабые между молекулами воды и триэтиламина.

Так же было выявлено, что среди комплексов триэтиламина и масляной кислоты, наиболее устойчивым является комплекс триэтиламина с четырьмя

молекулами масляной кислоты, а наименее устойчивым является комплекс триэтиламина с одной молекулой масляной кислоты.

Установлено, что образование вертикальных димеров для масляной кислоты не характерно, наиболее вероятно образование горизонтальных димеров масляной кислоты.

При сравнении значений межмолекулярных взаимодействий триэтиламина с двумя молекулами масляной кислоты со значениями межмолекулярных взаимодействий димера 3 масляной кислоты и триэтиламина, было установлено, что наиболее выгодными являются взаимодействия между триэтиламином и двумя молекулами масляной кислоты.

При соотношении масляной кислоты и триэтиламина 1:1 добавление воды приводит к разрыву связи между ними, при этом видно, что взаимодействия воды с масляной кислотой и воды с триэтиламином более выгодные, чем взаимодействие между молекулами масляной кислоты и триэтиламина. Из полученных данных можно сделать вывод, что при этих соотношениях смеси тройной системы должны быть гомогенными, что соответствует фазовой диаграмме

Анализируя полученные энергии межмолекулярных взаимодействий димера, тримера и тетрамера масляной кислоты с триэтиламином, можно сказать, что наиболее вероятны взаимодействия между циклическим тримером и тетрамером масляной кислоты с триэтиламином.

С помощью программного комплекса Firefly смоделированы возможные взаимодействия между молекулами входящими в состав тройной системы: вода + триэтиламин, вода + масляная кислота, триэтиламин + масляная кислота, масляная кислота + масляная кислота. Установлено, что наиболее сильные водородные связи между молекулами масляной кислоты и триэтиламина, а наименее слабые между молекулами воды и триэтилмина.

При сравнении данных расчетов полученных в программе Firefly v.2.2.0 с использованием неэмпирического базиса 6–31G(d), с данными полученными в

полуэмпирическом методе РМЗ межмолекулярных взаимодействия между водой, триэтиламино́м и масляной кислотой то видно, что общая тенденция сохраняется, и различия носят только количественный характер.