



УДК:543.42:547.292

Дилбар БОЗОРОВА,

Базовый докторант Института ионно-плазменных и лазерных технологий

Email: bozorova191@gmail.com

Шукур ГОФУРОВ,

Докторант университета Цукуба

Оксана ИСМАИЛОВА,

К.ф.-м.н. заведующий лабораторией «Энергетика», Узбекско-Японский молодежный центр инноваций,

Тушинский политехнический университет в Таиланде

Рецензент: Малышева М.Е PhD ф.-м.н., старший преподаватель Национального университета Узбекистана

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУРЬЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Аннотация

Было проведено исследование концентрационных особенностей спектральных и структурных характеристик водных растворов этилового спирта в области концентраций $\sim 0\div 1.0$ мольные доли этанола методом Фурье ИК-спектроскопии и молекулярной динамики. Наряду с другими авторами, методом Фурье ИК-спектроскопии найден сдвиг валентных колебаний CH_3 (2973 см^{-1}) в сторону высокочастотных волновых чисел и более значительный сдвиг валентных колебаний OH (1639 см^{-1}) в сторону низкочастотных колебаний [1] для низкой концентрации спирта. Дополнительно, авторами этой статьи, обнаружен сдвиг полосы C-C колебания для концентрации этанола 0.1 мольные доли в низкочастотную область спектра. Из сравнительного анализа Фурье ИК-спектроскопии и результатов молекулярной динамики установлено, что в области низких концентраций этилового спирта образуется сильная водородная связь между молекулами воды и этанола, обусловленная не только взаимодействиями между гидроксильной частью, но и гидрофобной частью этанола с водой. Показано, что метод Фурье ИК-спектроскопии и молекулярной динамики являются информативными для определения спектральных свойств, строения и типа взаимодействия молекул.

Ключевые слова: Фурье ИК-спектроскопии, метод молекулярной динамики, водородная связь, клатратно-подобная структура.

APPLICATION OF FTIR IR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR DYNAMICS TO STUDY HYDROGEN BONDS IN AQUEOUS ETHANOL SOLUTIONS

Annotation

A study of the concentration features of the spectral and structural characteristics of aqueous solutions of ethanol in the concentration range of $\sim 0\div 1.0$ mole fractions of ethanol was carried out using the Fourier IR spectroscopy and molecular dynamics method. Along with other authors, the Fourier IR spectroscopy method found a shift of CH_3 stretching vibrations (2973 cm^{-1}) towards high-frequency wave numbers and a more significant shift of OH stretching vibrations (1639 cm^{-1}) towards low-frequency vibrations [1] for low concentration alcohol. Additionally, the authors of this article found a shift of the C-C vibration band for an ethanol concentration of 0.1 mole fractions to the low-frequency region of the spectrum. From a comparative analysis of Fourier IR spectroscopy and the results of molecular dynamics, it was found that in the region of low concentrations of ethanol, a strong hydrogen bond is formed between water and ethanol molecules, due not only to interactions between the hydroxyl part, but also the hydrophobic part of ethanol with water. It is shown that the Fourier method of IR spectroscopy and molecular dynamics are informative for determining the spectral properties, structure and type of interaction of molecules.

Key words: Fourier IR spectroscopy, molecular dynamics method, hydrogen bond, clathrate-like structure.

FURYE INFRAQIZIL SPEKTROSKOPIYA VA MOLEKULAR DINAMIKA USULID ORQALI ETANOLNING SUVLI ERITMALARIDAGI VODROD BOG'LARNI O'RGANISH

Annotation

Etanolning $\sim 0\div 1.0$ mol ulushli konsentratsiyasi oralig'ida suvli eritmalarining spektral va strukturaviy xarakteristikasining konsentratsiya xususiyatlari Furye infraqizil spektroskopiyasi va molekulyar dinamika usuli yordamida o'rganildi. Boshqa mualliflar bilan bir qatorda, Furye infraqizil spektroskopiyasi usuli CH_3 cho'zuvchi tebranishlarining (2973 sm^{-1}) yuqori chastotali to'liq raqamlariga siljishini va spirtlarning past konsentratsiyasi uchun OH cho'zish tebranishlarining (1639 sm^{-1}) past chastotali tebranishlarga sezilarli siljishini aniqladi. [1]. Bundan tashqari, ushbu maqola mualliflari 0.1 mol ulushli etanol konsentratsiyasi uchun C-C tebranish zonasining spektrning past chastotali hududiga siljishini aniqladilar. Furye infraqizil

spektroskopiyasining qiyosiy tahlili va molekulyar dinamika shuni ko'rsatadiki, etanolning past konsentratsiyasida suv va etanol molekullari o'rtasida kuchli vodorod aloqalar nafaqat gidroksil qismi o'rtasidagi o'zaro ta'sir tufayli, balki suv bilan etanolning hidrofobik qismi orqali ham hosil bo'ladi. Fyure infraqizil spektroskopiyasi va molekulyar dinamikasi usullari molekullarning spektral xossalari, tuzilishi va o'zaro ta'sir turini aniqlash uchun ma'lumotli ekanligi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: Fyure infraqizil spektroskopiya, molekulyar dinamika usuli, vodorod bog', klatratga o'xshash tuzilish.

Введение. Водородная связь, образованная между ковалентными типами взаимодействий, играет решающую роль в растворах и структурированных средах. Образование слабых и сильных межмолекулярных связей в различных системах проявляется сдвигом в красную или синюю область спектра инфракрасного излучения [2]. Спирты являясь полярными и самоорганизующимися системами, в зависимости от растворителя могут проявлять различные типы взаимодействий, характеризующиеся сдвигом полос поглощения в коротковолновую и/или длинноволновую область спектра [4]. Водные системы спиртов представляют особый интерес, так как в зависимости от концентрации спирта может преобладать тот или иной тип взаимодействия. Настоящая работа посвящена изучению спектральных свойств и типу межмолекулярной водородной связи между молекулами в водных растворах этилового спирта, основанный на совместном использовании методов Фурье ИК-спектроскопии и молекулярной динамики с классическими силовыми полями.

Методы исследования. Материалы. Этиловый спирт (99.9 %, Sigma-Aldrich, USA) и дважды дистиллированная вода. Водные растворы этанола в концентрационном диапазоне 0-1 с интервалом (с шагом) 0.1 мольные доли были приготовлены кондуктометрическим методом при комнатной температуре описанном в [6] и исследованы методом Фурье ИК-спектроскопия.

Фурье ИК-спектроскопия

Фурье ИК спектры были записаны на спектрофотометре серии Perkin Elmer Spectrum Two с соотношением сигнал/шум 9300:1 и с разрешением 0.5 см⁻¹ на детекторе LiTaO₃. Спектры чистой воды, этилового спирта и их смесей были записаны в диапазоне длин волн составляет 4000-550 см⁻¹ представленные на рисунке 1.

Метод молекулярной динамики. Расчеты проводились с использованием пакета программ GROMACS [20] версии 5.0.4. Расчеты проводились в широком концентрационном диапазоне этилового спирта 0-1 с шагом 0.1 мольные доли этанола. Все расчеты проводились в изобарно-изотермическом ансамбле и баростате Паринелло-Рахмана [7] при давлении 1 бар и при температуре 300 К во временном интервале 35 нс с шагом 2 фс с наложением периодических граничных условий. Расчеты проводились по методике, детально описанной в статье [6]. SPC/E модель использовалась для воды, которая достаточно хорошо описывает радиальную функцию распределения атомов кислорода [8], диэлектрическую проницаемость воды [9], структурные и термодинамических свойства смеси

бинарной вода-спирт [10].

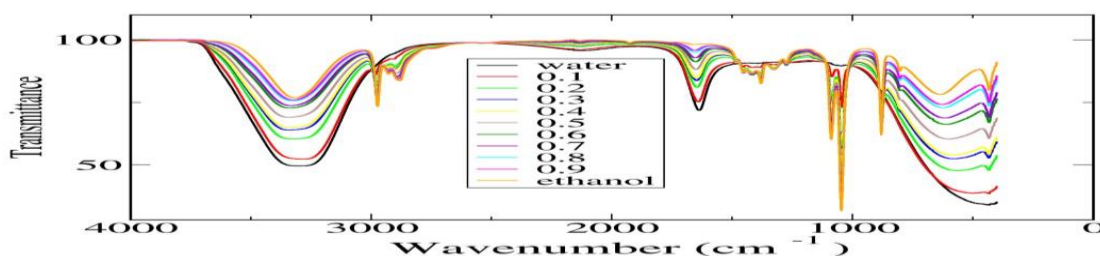


Рис. 1. Фурье ИК-спектры воды (черный цвет), этилового спирта (оранжевый цвет) и водных растворов этилового спирта с 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 мольных долей.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены спектры воды, этилового спирта и водных растворов этилового спирта в концентрационном диапазоне ~0÷1.0 мольные доли. С добавлением воды и уменьшением концентрации этанола происходит смещение пика полосы интенсивности CH₃ колебания (2973 см⁻¹) в сторону высоких значений волновых чисел и полосы интенсивности НОН колебания (1640 см⁻¹) в сторону низких значений волновых чисел. Заметное смещение двух полос наблюдается для концентрации 0.1 мольные доли, что находится в хорошем согласии с авторами других работ [11], которые обнаружили, что значение энергии образования водородной связи для бинарных смесей является наивысшей для 0.07 мольные доли этилового спирта.

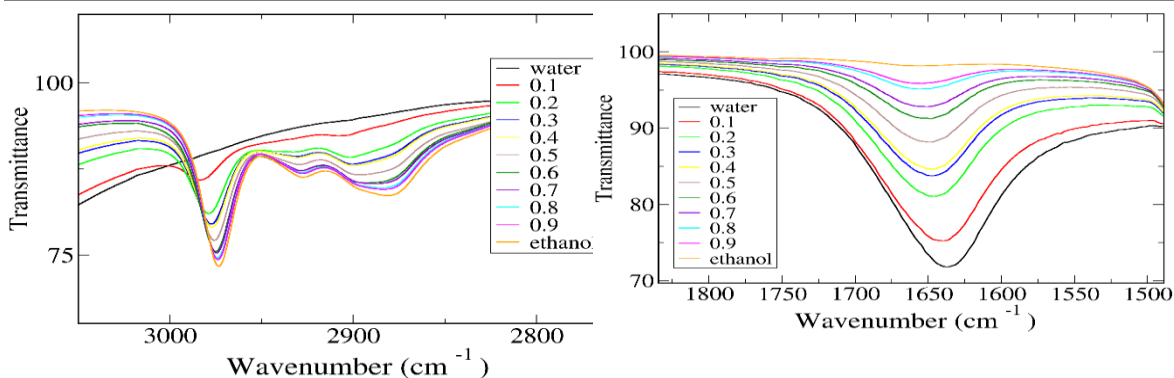


Рис. 2. ИК спектры в области валентных колебаний C-C связей.

На рисунке 3 показаны спектры колебаний C-C. Необходимо заметить, что с понижением концентрации эталона происходит сдвиг полости поглощения (ПП) в область низкочастотных волновых чисел с 880 cm^{-1} на 776 cm^{-1} . Подобный эффект наблюдался для гидрокарбонных молекул в клатратных структурах. Смещение в низкочастотную область волновых чисел характеризуется увеличением радиуса клатратной структуры молекул воды вокруг молекул эталона [12]. Эти факты свидетельствуют об усилении водородных связей между ОН-группами молекулами воды и этилового спирта при низких концентрациях спирта. Для изучения межмолекулярных связей молекул воды и этилового спирта был использован метод молекулярной динамики. На рисунке 4 представлена функция радиального распределения молекул воды и этанола, рассчитанная как центр масс молекул. Незначительный пик в диапазоне средних и высоких концентрациях этанола появляется при 0.285 nm . Наибольший максимум во всем концентрационном интервале соответствует 0.37 nm . Следующий пик соответствует 0.47 nm . Необходимо отметить, что в диапазоне концентраций $0.1 - 0.5$ мольные доли пик при 0.47 nm выше, чем 0.37 nm . Для концентрации 0.6 м.д. спирта интенсивность пиков одинаково, и начиная с 0.7 наблюдается резкое увеличение интенсивности пика при 0.37 nm . Это объясняется тем, что с увеличением концентрации этанола, молекулы воды взаимодействуют с молекулами этанола преимущественно на близком расстоянии, в то время как с уменьшением концентраций межмолекулярное

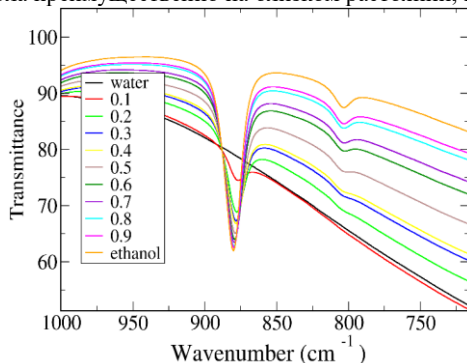


Рис. 3. ИК спектры в области валентных колебаний C-C связей.

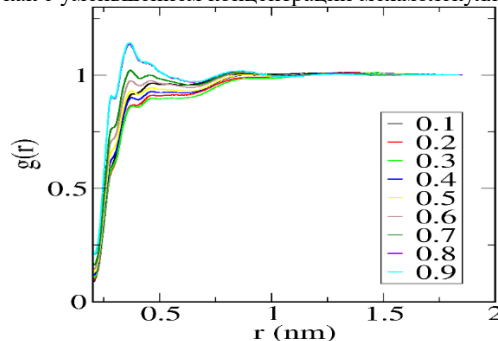


Рис. 4 Функция радиального распределения молекул воды и этанола в водных растворах эталона в зависимости от концентрации, представленные в мольных долях.

взаимодействие превалирует на расстоянии 0.47 nm . Необходимо заметить, что для 0.1 мольные доли пик интенсивности на расстоянии 0.37 nm д, чем для концентрационного диапазона $0.2-0.4$ м.д., в то время как пик интенсивности 0.47 nm выше, чем для для концентрационного диапазона $0.2-0.5$ м.д. Этот факт свидетельствует о том, что при низкой концентрации, молекулы этанола одинаково сильно взаимодействуют с молекулами воды как на ближних, так и на дальних расстояниях. Такой тип взаимодействия характерен в том случае когда молекулы этанола встраиваются в водородную сетку воды с последующей локальной перестройки молекул воды таким образом, что молекулы воды полностью окружают молекулы спирта с образованием клатрата подобной структурой [13]. Из рисунка 5 (слева) видно, что максимум образуется при 0.37 nm , линейным образом зависящий от концентраций. Однако, второй пик соответствующий 0.43 nm образуется для низких и средних концентраций этилового спирта. Наибольшая интенсивность этого пика характерна для .

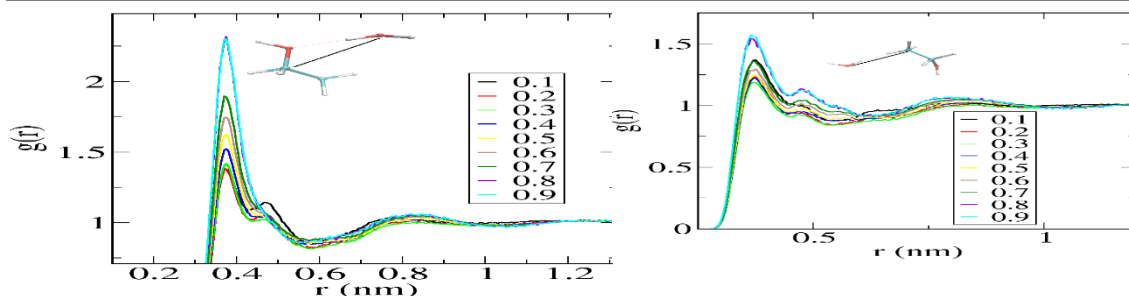


Рис. 5. Функция радиального распределения между атомом кислорода молекулы воды и атомом C2 этанола (слева) и атомом C1 этанола (справа) в водных растворах этанола в зависимости от концентрации, представленные в мольных долях.

Концентрации 0.1 м.д., указывающий на сильное взаимодействие между молекулами воды и гидроксильной частью этанола. Из рисунка 5 (справа) видно, что первый максимум расположен при 0.36 нм, нелинейным образом зависящий от концентраций этанола. Наибольшая интенсивность характерна для концентрационного интервала 0.7-0.9 м.д., этанола, объясняющий, что превалирующим взаимодействием в области высоких концентраций является взаимодействия молекул воды с гидрофобной частью этилового спирта. Наибольшая интенсивность характерна для концентрационного интервала 0.7-0.9 м.д этанола, объясняющий превалирующее взаимодействие в области высоких концентраций является взаимодействия молекул воды с гидрофобной частью этилового спирта. Подобное поведение характерно также и для концентрации 0.1 сравнимой с концентрацией 0.7. Из рисунков 6 видно, что кривая для концентрации 0.3 м.д расположена ниже по сравнению с другими концентрациями, что говорит о том, что скорее всего между молекулами превалируют ван дер Ваальсовы силы взаимодействия. Из формы кривых автокорреляционных функций скорости атома кислорода молекул воды видно, что первый минимум соответствует 0.106 пс.

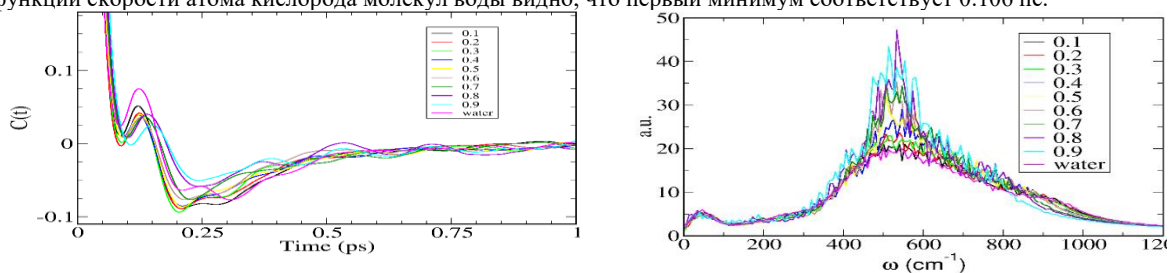


Рис 6. Колебательные спектры воды (б), и автокорреляционная функция скорости атома кислорода молекул воды (а) в водных растворах этилового в концентрационном диапазоне 0—0.9 м. д. с шагом концентрации 0.1 м. д. этанола, рассчитанные методом молекулярной динамики.

Наибольшее значение первого максимума характерно для чистой воды и для концентрации 0.1 мольная доля этилового спирта. Второй более глубокий минимум расположенный на 200 фс соответствующий минимальному значению концентрации с мольной долей 0.3, 0.2 и 0.1. С увеличением концентраций минимум сдвигается вправо и расположен ниже воды для концентраций 0.7 м.д. и выше для 0.8 и 0.9 м.д. Этот факт свидетельствует о том, что молекулы воды в меньшей степени участвуют в водородной связи с гидроксильной частью молекулами этанола. С увеличением концентраций, третий минимум, расположенный на 310 фс характерен только для области низких и средних концентраций и наблюдается плавное сглаживание в области высоких концентраций. В отличие от концентраций 0.2 и 0.3 м.д., минимум для концентрации 0.1 м.д. расположен ниже, чем для чистой воды, характеризующий сильную связь с молекулами этанола, в то время как, для концентраций 0.2 и 0.3 м.д. он расположен выше.

Заключение. При низкой концентрации этилового спирта, соответствующей 0.1 мольные доли, молекулы этанола встраиваясь в водородную сетку воды, приводят к перестройки молекул воды с образованием клатратной подобной структуре. Предложенный подход, основанный на совместном использовании методов ИК-спектроскопии и молекулярной динамики с классическими силовыми полями, успешно применен для изучения спектральных свойств и строения межмолекулярных связей, образующихся в водных смесях этилового спирта.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований АН Узбекистана и Министерства инновационного развития Республики Узбекистан (грант № UZB-Ind-2021-83) и Мираи фонда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeinalipour-Yazdi D., Loizidou Z.. Chem. Phys., 550, (2021) 111295.
2. Oliveira B.G., de Araújo R.C.M.U., M.N.Ramos. J. Mol. Struc-THEOCHEM., 944, (2010) 168–172.
3. Joseph J., Jemmis E. D. Am J. Chem. Soc., 129, N 15 (2007) 4620-4632.

4. Chithralekha N., Panneerselvam A., 168 (2019) 108835.
5. Prathibha R., Bhanuprakash P., Narasimha C. rao, Jyothi N.V.V., Sivakumar K.. Chemical Data Collections., 19, (2019) 100184.
6. Gofurov Sh., Ismailova O., Makhmanov U., Kokhkharov A.. Int. Mol. J. Chem.Eng. 11, N 4 (2017).
7. Li R., Macnamara L., Leuchter J., Alexander R., Cho S.. Int. J. Mol. Sci., 16, N 7 (2015) 15872–15902.
8. Bozorova D. T., Gofurov Sh. P., Ziyayev, M. A., Ismailova O. Chemistry and chemical engeneering., 2021, N 1 (2021) 44-47.
9. Berendsen H. J. C., Grigera R. J., Straatsma T. P.. J. Phys. Chem., 1987, 91, 6269–6271.
10. Tombari E., Presto S., G. Salvetti. J. Chem. Phys., 124, (2006) 154507–154516.
11. Pozar M., Lovricevic B., Primorac M., Zoranic B., Zoranic L., Primorac T., Sokolic F., Perera A.. Phys. Chem. Chem. Phys., 18, (2016) 23971.
12. Liu, Y. Ojamäe L.. Phys J.. Chem. A. 118, N 49 (2014) 11641-11651.
13. Henschman R. H., Irudayam S. J.. Phys J.. Chem. B., 114, (2010) 16792-16810.