

УДК 544.2:544.022

О ПРИЧИНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОГО ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2011 А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев*

*Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 9 августа 2010 г.*

Молекулы циклогексана и 2,3-диметилбутана являются наиболее компактными в ряду насыщенных С₆-углеводородов, имеют близкий размер и располагаются в жидкой фазе подобно атомам в простых жидкостях. Однако плотность циклогексана примерно на 20 % выше, чем 2,3-диметилбутана. Обсуждаются причины, приводящие к такому различию. Его можно объяснить в рамках представлений физики простых жидкостей, согласно которым небольшие изменения радиуса твердой сердцевины частиц или энергии парного взаимодействия могут приводить к заметным изменениям структуры и плотности жидкости. Полученные результаты дают основание отказаться от объяснений, основанных только на особенностях формы данных молекул.

Ключевые слова: молекулярная динамика, структура простых жидкостей, молекулярные жидкости, жидкие алканы.

ВВЕДЕНИЕ

Циклогексан широко используется в химии и подробно исследован различными экспериментальными методами. Интересной особенностью циклогексана является то, что по своим физическим свойствам он заметно отличается от нециклических С₆-алканов так как имеет более высокую плотность, вязкость, температуру кипения и кристаллизации. Межмолекулярные взаимодействия у всех насыщенных С₆-углеводородов примерно одинаковы, поэтому обычно различия в свойствах связывают с формой молекул. Например, высокую плотность циклогексана иногда объясняют тем, что его молекулы имеют в жидкости конформацию кресла, которая, как считается, может способствовать более плотной укладке молекул [1]. (Напомним, что при комнатной температуре циклогексан имеет плотность 0,774 г/см³, что почти на 20 % выше, чем у других С₆-алканов, плотности которых лежат в интервале от 0,645 до 0,657 г/см³, т.е. различаются менее, чем на 2 %.) С другой стороны, молекулы циклогексана в жидкости располагаются подобно атомам в простых жидкостях [2]. В этом случае высокую плотность циклогексана, казалось бы, можно связать с тем, что он имеет более сферическую форму, чем его нециклические аналоги, которые не могут упаковаться в жидкости так же плотно, как круглые частицы. Из такой логики выпадает 2,3-диметилбутан. Он тоже имеет структуру простой жидкости, и его молекулы также подобны сферическим частицам, но его плотность существенно меньше, чем у циклогексана. Тот факт, что молекулы 2,3-диметилбутана и циклогексана ведут себя как сферические атомы, не вызывает удивления. Они компактны и не имеют направленных взаимодействий. Неясным остается вопрос: какие различия между этими молекулами приводят к наблюдаемым различиям физических свойств их жидкостей?

Плотность жидкости можно связать с размером молекул. Очевидно, что маленьких молекул помещается в тот же объем больше, чем крупных. Однако наши молекулы примерно одинаковы. Различие в размере, оцененное по положению первого максимума функции радиального распределения для центров тяжести молекул 2,3-диметилбутана и циклогексана, кажется не-

* E-mail: nikned@kinetics.nsc.ru, anik@kinetics.nsc.ru

достаточным для объяснения 20%-го различия в плотности [2]. Таким образом, тривиальный масштабный фактор не является основной причиной наблюдаемого эффекта. Правда здесь остается не ясным, насколько корректна оценка размера молекул по положению первого пика функции радиального распределения? Может быть следует сравнивать не размер, а объем молекул?

Можно думать, что причина разной плотности жидкостей связана с более сильным межмолекулярным взаимодействием между молекулами циклогексана. В работе [3], где сравниваются молярные плотности жидких циклогексана, пиперидина и морфолина, обсуждается, что увеличение плотности в этом ряду идет параллельно с усилением межмолекулярного притяжения, вызванного появлением водородных связей между молекулами пиперидина, и, в большей мере, между молекулами морфолина. Однако в случае циклогексана и 2,3-диметилбутана молекулы состоят из тех же атомов. Здесь для сравнения межмолекулярных взаимодействий, недостаточно качественных рассуждений. Кроме того, если говорить об энергии взаимодействия, то следует провести усреднение по всевозможным взаимным ориентациям молекул.

Наконец, можно указать еще на одно принципиальное отличие циклогексана от других С₆-алканов. Циклогексан при комнатной температуре присутствует преимущественно в одной конформации (кресло), тогда как 2,3-диметилбутан имеет две конформации, различающиеся поворотом вокруг центральной связи С—С. Может быть быстрые конформационные переходы, которые имеют место как в 2,3-диметилбутане, так и в других С₆-аналогах, влияют на плотность жидкости?

В данной работе мы проверяем имеющиеся простые гипотезы для объяснения высокой плотности циклогексана и показываем, что все они оказываются недостаточными, а для решения данного вопроса следует обратиться к законам статистической физики.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

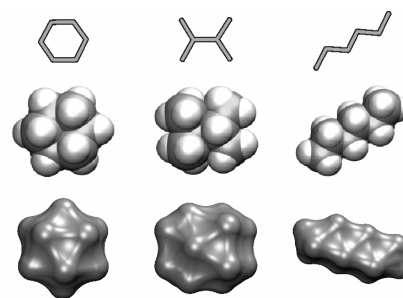
Для анализа мы использовали компьютерные модели жидкого циклогексана и 2,3-диметилбутана, полученные в предыдущей работе [2]. Моделирование жидкостей проводили с помощью пакета классической молекулярной динамики GROMACS [4]. Использовали два разных поля сил: OPLS-AA, полноатомное описание, где учитываются как атомы углерода, так и водорода [5], и GROMOS96 — 45A3-UA, подход объединенных атомов, где каждая метильная группа представляется одной атомной единицей [6]. Оба поля сил хорошо воспроизводят экспериментальные значения плотности жидкостей. Особенно хорошее совпадение получается для потенциала объединенных атомов (лучше 1 %). Используемые в данной работе модели содержат по тысяче (и более) молекул в модельном боксе и получены в *NPT*-ансамбле при температуре $T = 298,15$ К и давлении $P = 1$ бар. Анализ проводили по равновесным конфигурациям моделей на интервале 1—5 наносекунд.

ИЗО-КОНФОРМАЦИОННЫЙ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАН

В методе молекулярной динамики, изменяя силовые параметры для двугранных углов можно запретить вращение молекул вокруг некоторых связей С—С. Таким образом, имеется возможность создания модели жидкостей из молекул заданной конформации. Мы построили модель жидкого 2,3-диметилбутана, состоящего только из молекул *транс*-конформации. Напомним, что в "нативной" жидкости их доля составляет всего 23 %, тогда как остальные 77 % находятся в *гаиш*-конформации [2]. Оказалось, что плотность *транс*-2,3-диметилбутана при тех же температуре и давлении отличается от плотности нативного менее чем на 2 %. Аналогичным способом мы получили модель *n*-гексана, все молекулы которого находятся в линейной (*ttt*) конформации. Оказалось, что плотность такой жидкости практически не отличается от плотности нативного *n*-гексана, где молекулы находятся в различных конформациях, а доля (*ttt*) составляет около 50 %.

Эти расчеты убедительно показывают, что конформационные переходы слабо влияют на плотность жидких алканов.

Рис. 1. Молекулы циклогексана, 2,3-диметилбутана и *n*-гексана. Показаны Ван-дер-Ваальсовы и молекулярные поверхности. Объемы молекул оцениваются как 108, 120 и 119 Å³ с использованием ван-дер-Ваальсовых поверхностей, и 117, 131 и 130 Å³ для молекулярных поверхностей



Подчеркнем также то, что причину различия плотности циклогексана и 2,3-диметилбутана не следует искать в каких-то неучтенных квантово-химических деталях взаимодействия молекул. Обсуждаемый феномен проявляется в рамках классического описания (с использованием классической молекулярной динамики), которое хорошо воспроизводит экспериментальные значения плотности наших жидкостей.

РАЗМЕР МОЛЕКУЛ

Очевидно, что мелких молекул может поместиться в том же объеме больше, чем крупных. Если структура жидкости остается той же самой, то различие плотности будет пропорциональным различию в объеме молекул (кубу линейного размера молекулы). Подчеркнем, что здесь и ниже речь идет о молярной плотности (число молекул в единице объема). В этом случае для объяснения наблюдаемого различия в плотности между циклогексаном и 2,3-диметилбутаном необходимо, чтобы объемы их молекул различались на 20 %, или, соответственно, линейные размеры — на 6—7 %.

В работе [2] мы оценивали размер наших молекул по положению первого максимума ФРП для системы центров тяжести молекул. Ввиду различной формы первого максимума (в циклогексане он более узкий и имеет более резкий левый склон), определение характерного размера вызывает трудности. Так, положение пика, определяемое его серединой на полувысоте, отличается от значения, определяемого по точке максимума пика. Однако, в любом случае, это различие не превосходит 3 %, другими словами, масштабный фактор объясняет не более половины наблюдаемого различия плотности.

С другой стороны, можно напрямую рассчитать объем молекул, используя методики, развитые в молекулярной биологии [7]. Собственный объем молекулы определяется как объем объединения атомов, составляющих молекулу. В этом случае каждый атом представляется шаром, радиус которого равен Ван-дер-Ваальсовому радиусу этого атома (рис. 1). Используя значения радиусов $r_C = 1,75$ и $r_H = 1,25$ Å, получается, что объем циклогексана равен 108 Å³, а 2,3-диметилбутана — 120 Å³. Их различие составляет 11 %, т.е. опять только половину наблюдаемой величины.

При работе с Ван-дер-Ваальсовыми поверхностями не учитывается объем в узких щелях между атомами, который является недоступным для других молекул. Чтобы учесть возможное влияние этого объема на нашу оценку, мы провели расчет объема, используя молекулярную поверхность [8]. Молекулярная поверхность получается "обкаткой" данной молекулы пробной сферой, радиус которого характеризует размер окружающих молекул. В данном случае мы использовали радиус, соответствующий концевой метильной группе алкана, 1,92 Å [9]. Понятно, что при таком расчете объем молекул получается больше: 117 и 131 Å³ для циклогексана и 2,3-диметилбутана соответственно. Однако их отношение оказывается практически тем же самым.

Итак, хотя молекулы циклогексана по размеру меньше, чем молекулы 2,3-диметилбутана, этого различия явно не достаточно, чтобы объяснить наблюдаемое различие плотности тривиальным масштабированием.

ЭНЕРГИЯ ПАРНОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Мы провели расчет парной энергии взаимодействия молекул в зависимости от расстояния между их центрами масс. Расчет проводили двумя разными способами. В первом случае использовали молекулярно-динамическую модель, в которой для каждой пары молекул рассчи-

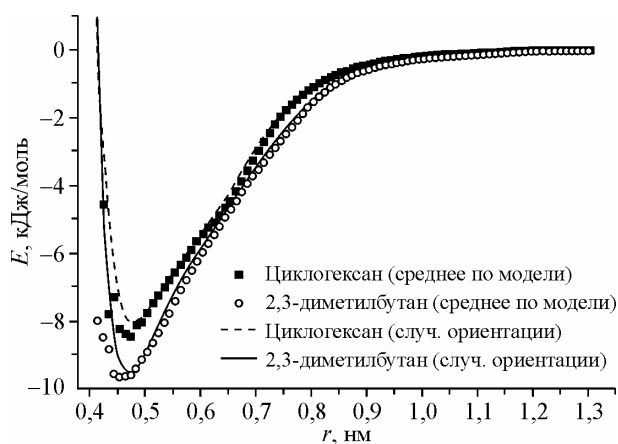


Рис. 2. Парная энергия межмолекулярного взаимодействия для молекул циклогексана (квадраты и пунктирная линия) и 2,3-диметилбутана (кружки и сплошная линия). Символы и линии относятся к разным методам усреднения парной энергии по ориентациям молекул, см. текст

рис. 2 эти кривые, рассчитанные для циклогексана и 2,3-диметилбутана, показаны символами.

При другом способе мы работали с отдельными парами молекул, разнесенными на заданное расстояние. Взаимную ориентацию молекул меняли случайным образом. Среднее значение энергии рассчитывали с учетом Больцмановского фактора для температуры 298,15 К

$$\langle U(r) \rangle = \sum_{\omega_{12}} E(r, \omega_{12}) e^{-\frac{E(r, \omega_{12})}{kT}} / \sum_{\omega_{12}} e^{-\frac{E(r, \omega_{12})}{kT}}.$$

При таком усреднении исключаются случаи сильного перекрывания, возникающие при случайном расположении близких молекул. Получившиеся зависимости средней парной энергии в зависимости от расстояния показаны на рис. 2 линиями (штриховой и сплошной).

Интересно, что кривые, полученные разными методами, хорошо совпадают. Это означает, что усреднение по реальным парам молекул в жидкости дает то же самое, что усреднение по двум независимым молекулам. Можно сказать, что взаимная ориентация пары молекул в жидкости не зависит от влияния остальных молекул, т.е. структура жидкости здесь не играет заметной роли.

Другим важным результатом является то, что кривые для циклогексана проходят выше, чем для 2,3-диметилбутана (рис. 2). Это означает, что парное взаимодействие между молекулами в циклогексане, в среднем, слабее, чем в 2,3-диметилбутане. Таким образом, предположение о связи между силой межмолекулярного взаимодействия и плотностью жидкости [2, 3] не оправдывается. В нашем случае циклогексан должен быть даже менее плотным, чем 2,3-диметилбутан.

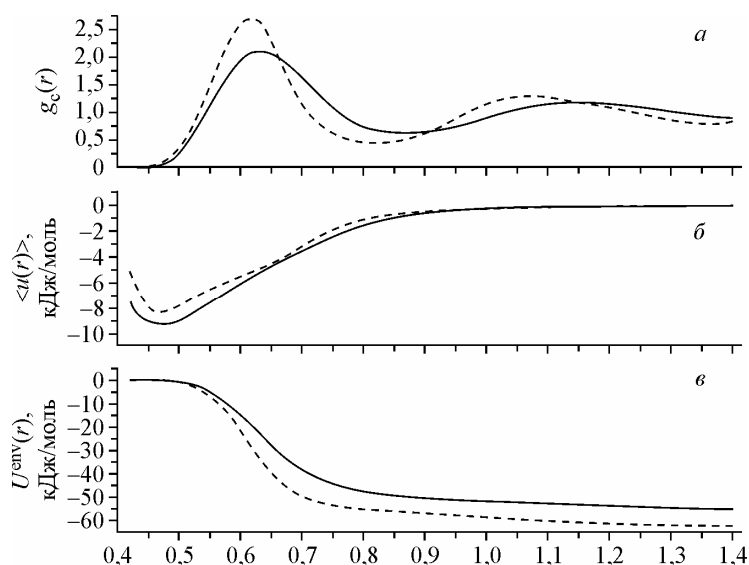
На первый взгляд, обнаруженное более слабое взаимодействие между молекулами циклогексана противоречит термодинамическим данным. Действительно, критическая температура (которую напрямую связывают с энергией межмолекулярного взаимодействия) у циклогексана выше, чем у 2,3-диметилбутана (554 К против 500 К). Ситуацию проясняет рис. 3, где мы рассчитали интегральную энергию взаимодействия молекулы с окружением. Действительно, критическая температура определяется не средней энергией одной пары, а суммарным взаимодействием всех молекул.

Энергия взаимодействия молекулы с окружающими ее соседями получается интегрированием рассчитанной выше парной энергии с парной корреляционной функцией центров молекул. В зависимости от расстояния она задается выражением

$$U^{env}(R) = \rho \cdot \int_0^R \langle u(r) \rangle g_c(r) \cdot 4\pi r^2 dr.$$

При больших R эта энергия, очевидно, стремится к удвоенной потенциальной энергии жидкости [10]. Заметим, что данное выражение используется для простых жидкостей, где оно является строгим из-за сферической симметрии парного взаимодействия между атомами. Однако,

Рис. 3. Функция радиального распределения центров масс молекул (а), энергия взаимодействия пары молекул (б) и полная энергия взаимодействия молекулы с окружением (в) для циклогексана (пунктир) и 2,3-диметилбутана (сплошная линия)



в нашем случае, оно является строгим и для молекулярных жидкостей, поскольку в качестве $u(r)$ мы используем парную энергию, усредненную по ориентациям, и интегрируем с парной корреляционной функцией, рассчитанной для центров масс молекул.

Теперь видно, что интегральная энергия для циклогексана всегда ниже, чем для 2,3-диметилбутана (рис. 3, нижние кривые). Заметим, что различие между жидкостями набирается, главным образом, за счет ближайшего окружения. В циклогексане имеется больше молекул на малых расстояниях, соответствующих более глубокой части кривой парного взаимодействия (см. рис. 3, верхние и средние кривые). Видно, что здесь играет роль не только положение первого максимума $g(r)$, но и его форма.

Отметим, что рассчитанную среднюю потенциальную энергию для пары молекул не следует понимать как "эффективную энергию парного взаимодействия", используемую в физике жидкостей. Это видно уже по тому, что положение минимума потенциальной энергии не совпадает с первым максимумом $g(r)$ для центров масс (см. рис. 3). Этот минимум соответствует наиболее выгодным взаимным ориентациям молекул. Только в случае сферически-симметричных атомов рассчитанная средняя потенциальная энергия пары атомов в зависимости от расстояния между ними будет тождественно совпадать с потенциалом парного взаимодействия.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

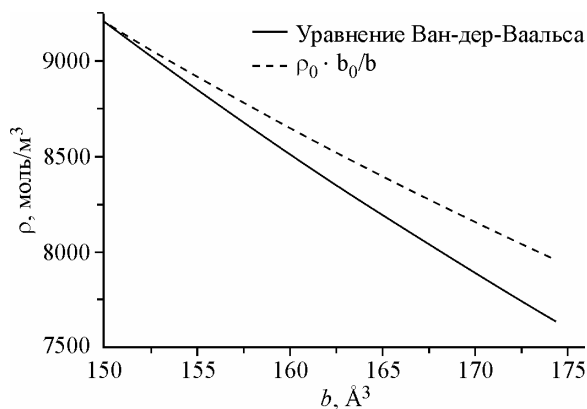
Рассмотрим теперь нашу проблему с точки зрения физики жидкости. В данном случае мы хотим понять, как небольшие изменения молекул влияют на плотность и структуру при неизменных температуре и давлении. Будем рассматривать циклогексан и 2,3-диметилбутан как простые жидкости, атомы которых немного различаются по размеру, а взаимодействие между ними примерно одинаково.

Обратимся сначала к стандартному уравнению Ван-дер-Ваальса, записанному в виде

$$p = \frac{\rho RT}{(1 - b\rho)} - a\rho^2. \text{ Параметр } b \text{ (исключенный}$$

объем) отвечает за отталкивание и характеризует объем, занимаемый молекулами; параметр a отвечает за притяжение молекул. На рис. 4

Рис. 4. Плотность жидкости, предсказываемая уравнением Ван-дер-Ваальса, в зависимости от параметра b при $P = 1$ бар, $T = 298,15$ К, $a = 1,6$ Дж·м³/моль² (сплошная линия). Пунктир показывает, как изменяется молярная плотность жидкости при масштабировании с изменением собственного объема молекул в b/b_0 раз



Параметры циклогексана и 2,3-диметилбутана

Соединение	T_c , К	ρ_c , моль/м ³	a , Дж·м ³ /моль ²	b , Å ³	ρ , моль/м ³ , 25 °С, 1 бар	ρ_{exp} , моль/м ³
Циклогексан	554	3240	1,8232	133,2	9283	9195
2,3-диметилбутан	500	2770	1,9247	155,8	7557	7624

Пр и м е ч а н и я. Критическая температура (T_c), критическая плотность (ρ_c), параметры a и b , рассчитанная (ρ) и экспериментальная (ρ_{exp}) плотности при 25 °С.

сплошной линией показана рассчитанная из уравнения зависимость плотности жидкости ρ от параметра b при нормальном давлении и температуре ($T = 298,15$ К, $P = 1$ бар) и постоянном значении параметра $a = 9RT_c/8\rho_c = 1,6$ Дж·м³/моль², оцененном из критических свойств циклогексана. Пунктиром показано, как менялась бы плотность при учете только тривиальной зависимости от размера молекул $\rho = \rho_0 b_0/b$. Здесь за ρ_0 и b_0 взяты плотность циклогексана и соответствующее ей значение параметра b (см. таблицу).

Несовпадение кривых на рис. 4 означает, что изменение объема молекул приводит к несколько иному изменению плотности жидкости, чем за счет простого масштабного преобразования. Это связано с тем, что используемое интуитивное представление о связи плотности с размером молекул на самом деле справедливо только для статических упаковок шаров. Для жидкости, где существенную роль играют температура и давление, изменение размера молекулы проявляется в изменении плотности более сложным образом.

Для количественной оценки эффекта обратимся к эмпирической модификации уравнения Ван-дер-Ваальса: $p = \frac{\rho RT}{(1 - b\rho)} - \frac{a\rho^2}{1 + b\rho}$. Это уравнение состояния является частным случаем из

семейства уравнений Редлиха—Квонга, рассмотренных в работе [11]. Оно хорошо предсказывает плотность циклогексана и 2,3-диметилбутана исходя из критической температуры T_c и критической плотности ρ_c . В таблице приведены параметры наших жидкостей. Значения a и b рассчитаны по формулам $a = 1,2824RT_c/\rho_c$, $b = 0,26/\rho_c$. Плотность ρ рассчитана из уравнения. Мы видим, что различие рассчитанных плотностей для циклогексана и 2,3-диметилбутана близко к наблюдаемым 20 % ($\rho_{\text{ци}}/\rho_{23\text{дмб}} = 1,23$). Интересно сравнить параметры a и b для наших жидкостей. Хотя эти параметры нельзя отождествлять с рассчитываемыми выше энергией взаимодействия и объемом молекул, тем не менее, видно согласие с ранее полученными результатами. Во-первых, объемы, приписываемые молекулам, различаются в большей мере ($b_{23\text{дмб}}/b_{\text{ци}} = 1,17$), чем энергия взаимодействия ($a_{23\text{дмб}}/a_{\text{ци}} = 1,06$). При этом изменение исключенного объема (17 %) оказывается весьма близким к оценке полученной из сравнения молекул циклогексана и 2,3-диметилбутана (11 %, см. выше). Тот факт, что энергия межмолекулярного взаимодействия примерно одинакова, можно объяснить равным количеством атомов углерода, которые, в основном, определяют межмолекулярное взаимодействие.

ОБСУЖДЕНИЕ

Итак, молекулы наших жидкостей различаются размером, но взаимодействуют примерно одинаково. Это приводит к дополнительному изменению плотности и структуры. Действительно, если области влияния (притяжения) молекул остаются примерно одинаковыми, то в случае более мелких молекул в этой области оказывается больше соседей. Это приводит к понижению полной потенциальной энергии системы, что, в нашем случае, может вызвать уменьшение энтропии, и, как следствие, структурные изменения в сторону большей упорядоченности, сопровождающейся повышением плотности. Говоря другими словами, большее число молекул, попавших в область влияния молекулы, приводит к увеличению внутреннего давления, для компенсации которого необходимо увеличение степени заполнения пространства молекулами, что также сопровождается структурными изменениями в жидкости.

Связь энтропии и плотности для неупорядоченных упаковок твердых сфер недавно рассматривалась в работе [12]. Было показано, что с повышением плотности упаковки в ней происходят структурные изменения, проявляющиеся в увеличении локального тетраэдрического порядка. Возрастает доля локальных конфигураций (четверок взаимнососедних сфер, симплексов Делоне), имеющих форму, близкую к правильной тетраэдрической. Подобное увеличение тетраэдрического порядка было обнаружено для циклогексана по сравнению с 2,3-диметилбутаном [13]. Такая структурная перестройка проявляется также в систематическом сдвиге дальних пиков ФРР, что отмечалось в работе [2].

Таким образом, повышенная плотность циклогексана по сравнению с 2,3-диметилбутаном связана с тем, что его молекулы меньше. Хотя это различие мало для тривиального объяснения изменения плотности, оно приводит, при сохранении того же взаимодействия между молекулами, к структурным изменениям жидкости, приводящим к уплотнению жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование молекулярно-динамических моделей жидких 2,3-диметилбутана и циклогексана. Рассмотрены разные гипотезы, объясняющие большое различие в плотности этих жидкостей. Показано, что простые объяснения, основанные исключительно на форме молекул, или на их размере, или только на энергии парного межмолекулярного взаимодействия оказываются недостаточными. Сущность данного явления лежит за пределами простых, интуитивных представлений о влиянии этих параметров на строение жидкости. Данный вопрос требует привлечения понятий статистической физики и легко решается в рамках теории простых жидкостей. Как было показано ранее, циклогексан и 2,3-диметилбутан ведут себя подобно простым жидкостям. При этом эффективный размер молекулы циклогексана чуть меньше, чем 2,3-диметилбутана, а энергия парного взаимодействия и область притяжения у них примерно одинаковы. Это приводит к тому, что полная потенциальная энергия системы в циклогексане оказывается ниже, что в данном случае вызывает структурные изменения в жидкости, приводящие к более плотной упаковке.

Работа сделана при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00140 и гранта Фонда Гумбольдта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwahashi M., Kasahara Y. // *J. Oleo Sci.* – 2007. – **56**, N 8. – P. 443.
2. Аникеенко А.В., Ким А.В., Медведев Н.Н. // *Журн. структур. химии.* – 2010. – в печати.
3. Gontrani L., Ramondo F., Caracciolo G., Caminiti R. // *J. Molec. Liq.* – 2008. – **139**. – P. 23.
4. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // *J. Comp. Chem.* – 2005. – **26**. – P. 1701.
5. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 11225.
6. Schuler D., Daura X., van Gunsteren W.F. // *J. Comp. Chem.* – 2001. – **22**, N 11. – P. 1205.
7. Gerstein M., Richards F.M., Chapman M.S., Connolly M.L. // *Internat. Tabl. Crystallogr.* – 2006. – **F**, ch. 22.1. – P. 531.
8. Sanner M.F., Spohner J.-C., Olson A.J. // *Biopolymers.* – 1996. – **38**, N 3. – P. 305.
9. Li A.-J., Nussinov R. // *Proteins: Structure, Function, and Genetics.* – 1998. – **32**. – P. 111.
10. Hansen J.P., McDonald I.R. *Theory of simple liquids.* – Amsterdam: Academic Press, 2006.
11. Roman F.L., Mulero A., Cuadros F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – **6**. – P. 5402.
12. Anikeenko A.V., Medvedev N.N., Aste T. // *Phys. Rev. E.* – 2008. – **77**. – P. 031101.
13. Anikeenko A.V., Kim A.V., Medvedev N.N. // *Proc. VI Internat. Symp. on Voronoi Diagrams in Science and Engineering.* – Copenhagen, Denmark, 2009. – Los Alamitos, CA, USA: IEEE Computer Society, 2009 / Ed.: François Anton. – P. 271.