

氯化胆碱类低共熔溶剂结构与性质的分子动力学研究

聂文洁^{1,2}, 王剑飞³, 赵贯甲^{1,2}, 尹建国^{1,2}, 马素霞^{1,2}

(1. 太原理工大学电气与动力工程学院, 太原 030024;

2. 太原理工大学循环流化床高效清洁与利用山西省重点实验室, 太原 030024;

3. 太原锅炉集团有限公司, 太原 030024)

摘要: 低共熔溶剂是一类离子液体的绿色溶剂, 具有低饱和蒸汽压、低熔点、无毒、可降解以及价格廉价等优势, 被广泛应用于科学研究和工程应用. 其理化性质, 如密度、黏度以及晶格结构等是开发具有特定功能溶剂及其应用的基础. 本文采用分子动力学模拟的方法, 利用GAFF力场计算了氯化胆碱类低共熔溶剂在 293.15~353.15 K 下的密度和黏度, 与文献实验值的平均绝对偏差分别为 0.30% 和 6.19%, 显示出较好的一致性. 同时在分子水平上, 本文利用径向分布函数分析了不同体系内的结构分布以及氢键网络的形成, 发现了低共熔溶剂中存在的大量氢键网络主要由 Cl 原子和羟基上的 H 原子相互作用形成的. 且它们间的相互作用随着温度的升高而减弱, 随着氢键供体烷基链长度的增加而增强. 本文工作有助于进一步研究低共熔溶剂的组成、结构与其物理性质间的作用机制.

关键词: 低共熔溶剂; 分子动力学模拟; 密度; 黏度; 径向分布函数

中图分类号: O55 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.034001

Molecular dynamics simulation of the structures and properties of deep eutectic solvents

NIE Wen-Jie^{1,2}, WANG Jian-Fei³, ZHAO Guan-Jia^{1,2}, YIN Jian-Guo^{1,2}, MA Su-Xia^{1,2}

(1. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Shanxi Province for Efficient Cleaning and Utilization of Circulating Fluidized Bed, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Taiyuan Boiler Group Limited Company, Taiyuan 030024, China)

Abstract: As a new kind of green ionic liquid, deep eutectic solvents have many advantages such as low saturated vapor pressure, low melting point, low price, non-toxicity and degradability, and are widely used in scientific research and engineering applications. Their physical and chemical properties, such as density, viscosity and lattice structure, are the basis for developing solvents with specific functions and their applications. In this work, the density and viscosity of choline-based deep eutectic solvents at 293.15~353.15 K were calculated by molecular dynamics simulation within the framework of GAFF force field, and their average absolute deviations with experimental values in literature were 0.30% and 6.19%, respectively. At the molecular level, the radial distribution function is used to describe the structure distributions in different systems and the formation of hydrogen bonds network. It was found

收稿日期: 2021-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(51976132); 山西省重大专项(202001101014); 山西省自然科学基金(201901D211048)

作者简介: 聂文洁(1996—), 女, 河南许昌人, 硕士研究生, 研究方向为流体热物性的分子动力学模拟. E-mail: 1251886720@qq.com

通讯作者: 赵贯甲. E-mail: xjtuthermo@foxmail.com

that the extensive hydrogen bonds network of the deep eutectic solvent system was mainly formed by the interaction of Cl atoms and H atoms on hydroxyl, and the interaction decreases with the increase of temperature, and increases with the increase of the length of the hydrogen bond donor alkyl chain. The present work will help us to further study the interaction mechanism between the composition, structure and physical properties of deep eutectic solvents.

Keywords: Deep eutectic solvent; Molecular dynamics simulation; Density; Viscosity; Radial distribution function

1 引言

低共熔溶剂(deep eutectic solvents)是一种新型的绿色溶剂,不仅具备离子液体的蒸汽压低、溶解性好、导电性强、化学稳定性好等诸多优势,还克服了离子液体制备复杂、提纯困难、微毒、价格昂贵、不易降解等缺点^[1]. 2003 年,Abbott 等^[2]首次将氯化胆碱(choline chloride, ChCl)和尿素(urea)在 1 : 2 的摩尔比下加热搅拌混合,冷却后形成了一种熔点很低的混合液体,即低共熔溶剂. 由于低共熔溶剂制备简单、原料绿色廉价,且兼具离子液体良好的化学性质,引起了广大研究者的重视. 其在酸性气体吸收、分离过程、化学反应、生物催化和电化学等领域显示出良好的应用前景^[3, 4].

低共熔溶剂至少由两种成分组成:一种称为氢键受体(HBA),一种称为氢键供体(HBD). 氢键受体通常有季铵盐(如氯化胆碱)和两性离子(如甜菜碱)等;氢键供体主要有尿素、醇类(如乙二醇、甘油、丙二醇、丁二醇)、酸类(乙酰丙酸、丙二酸、草酸)和苯酚等^[1]. 由于每种 HBA 和 HBD 都能随意组合,因此理论上可形成无限多种低共熔溶剂. 其组成不同,结构和性质也不同. 氢键的形成是导致低共熔溶剂熔点降低和宏观热力学性质变化的重要因素. 分子动力学模拟提供了一种可以计算流体宏观特性和微观结构的方法,是研究这类体系经济、可靠的手段. Logotheti 等人^[5]采用分子动

力学模拟计算了 298. 15~333. 15 K 温度下甲基咪唑类离子液体的密度、扩散系数和热膨胀系数等热物性,并且与实验数据呈现良好的一致性. Bandrés 等人^[6]研究了离子液体在不同的压力、温度下的黏度,采用分子动力学模拟方法,从分子角度分析了静电、分子大小、阴阳离子间相互作用强度对液体黏度的影响. Doherty 等人^[7]模拟了 5 种 DES 的密度、黏度和表面张力,通过优化模拟体系的 OPLS 力场参数,取得了与实验吻合的结果,但优化后的力场仅限于这 5 种特定 DES 体系的模拟,无法应用于其他低共熔溶剂的模拟. 从现有文献来看,利用模拟技术研究低共熔溶剂的物性和结构的报道仍比较缺乏,并且其微观相互作用机制与物性之间的关系尚未完全弄清楚.

本文采用分子动力学模拟的方法,研究氯化胆碱类低共熔溶剂在不同温度下的密度和黏度,通过计算径向分布函数,从微观上研究其行为变化对低共熔溶剂物性产生的影响,指导合成特定性质的低共熔溶剂,为其科学研究和工业应用提供支持.

2 模型与方法

2.1 模拟体系

本文选用了 3 种不同的 DES 体系,每种体系名称、组成成分和摩尔比如表 1 所示. 其中各种氢键受体(HBA)、氢键供体(HBD)的结构如图 1 所示.

表 1 低共熔溶剂体系组成
Tab. 1 Composition of deep eutectic solvents

体系	HBA	HBD	摩尔比	分子数
Etgline	氯化胆碱(ChCl)	乙二醇(ethylene glycol)	1 : 2	250 : 500
13proline	氯化胆碱(ChCl)	1,3-丙二醇(1,3-propanediol)	1 : 3	150 : 450
			1 : 4	110 : 440
14bdline	氯化胆碱(ChCl)	1,4-丁二醇(1,4-butanediol)	1 : 3	150 : 450
			1 : 4	110 : 440

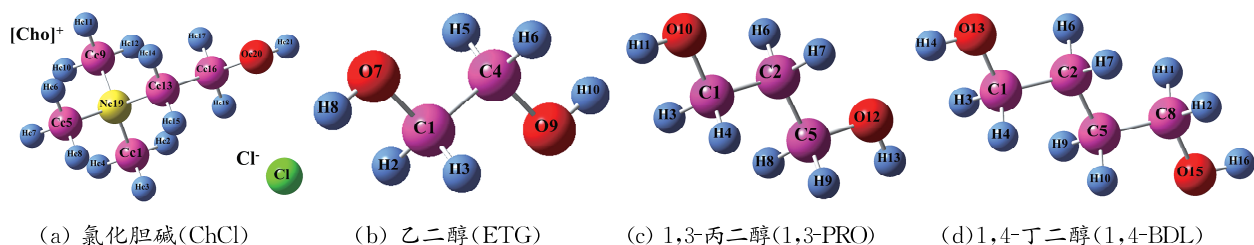


图 1 DES 的氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)

Fig. 1 Hydrogen bond acceptor (HBA) and hydrogen bond donor (HBD) of DES

当氯化胆碱(ChCl)和不同的氢键供体(HBD)配对进行分子动力学模拟时,为了方便后续分析不同原子间的相互作用机理,将氯化胆碱中的C原子用Cc标识,H原子用Hc标识,O原子用Oc标识,用来区分HBD中的C、H、O原子。

2.2 模拟方法

本文使用的软件为 GROMACS 2016. 4^[8] 版本,选用的力场为 GAFF (Generation Amber Force Field) 力场^[9],这种力场处理各种有机小分子具有优势^[10]。由于 GROMACS 程序没有自带的 GAFF 力场可用,因此需要使用 AmberTools^[11] 产生模拟所需要的力场参数,再通过 ACPYPE^[12] 将其转换为 GROMACS 形式的可用参数,方可进行模拟。采用 Lennard-Jones 12-6(LJ)势函数计算力场中的范德华相互作用,其表达式为:

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

LJ 势中的参数采用 Lorentz-Berthelot 几何混合规则来计算:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中, r_{ij} 代表原子*i*和*j*之间的距离; ϵ_{ij} , σ_{ij} 为不同原子间的势阱深度和尺寸参数^[13]。

由于低共熔溶剂是类离子液体,体系中存在游离的氯离子以及部分带电荷的基团,不同的方法计算获得的电荷对模拟结果有很大影响,因此电荷的计算方法显得尤为重要。本文采用了限制性静电势拟合(restrained electrostatic potential, RESP)^[14]的方法获取体系的电荷。这种方法解决了传统的原子电荷计算方法存在的缺陷,通过对每个原子加以限制作用避免因原子距离过远、对构象依赖大等问题造成的拟合不准确,计算的电荷质量相对较高^[15]。文中采用 Multiwfn 3. 7^[16]程序计算 RESP 电荷。分子动力学模拟类离子液体时,其静电势通常被高估^[17],可用控制静电相互作用的方

法将计算获得的电荷减小 5%~25%^[18]。对于 DES 体系,选择降低 10%,即采用 0. 9 的比例因子来修正计算的 RESP 电荷获得了较好的效果。

首先构建模拟体系所需分子的结构图(如图 1 所示),然后使用 Packmol^[19]创建并填充立方盒子,尺寸为 6 nm×6 nm×6 nm,并按照给定比例将不同的分子随机插入到立方盒子中,填充的分子数如表 1 所示。在填充氯化胆碱(ChCl)时,需要分别构建氯化胆碱阳离子([Cho]⁺)和氯离子(Cl⁻),将其各自独立地插入到模拟盒子中,因为在低共熔溶剂中,氯离子是以游离状态存在的,将其独立地插入盒子中,有利于低共熔溶剂各组分的充分混合,使模拟状态更接近实际状态。对模拟体系的*x*、*y*、*z*方向均设置周期性边界条件。首先进行能量最小化,防止构建的体系原子分布不合理。采用的方法为最速下降法,初始步长为 0. 01 nm,设定最大力小于 1. 0 kJ·mol⁻¹·nm⁻¹时认为最小化达到收敛。选择 cut-off 方式计算范德华相互作用,PME (Particle Mesh Ewald)计算原子静电相互作用,库伦截断距离和范德华截断距离均为 1. 0 nm。然后进行系统平衡,压力为 0. 1 MPa,平衡期间压力变化比较大,因此采用 Berendsen 方法控压,V-rescale 方法进行控温,时间常数均为 1. 0 ps。积分步长为 0. 002 ps,总平衡时间为 5 ns,在平衡阶段的前 100 ps 对系统做了退火处理,按照指定速度缓慢升温,防止温度变化时原子速度变化过快,体系不稳定。最后进行模拟计算,时间为 10 ns,每 500 步输出一次轨迹文件,控压方法改为 parrinello-rahman 方式,适用于平衡后的体系控压。用 lincs 算法对含有 H 原子的键施加约束。密度和黏度的模拟都是在 NPT 系综下进行的,黏度的计算采用的是周期性扰动法^[20]。

3 结果与讨论

3.1 密度

表 2 给出了 293. 15~353. 15 K 温度范围内模拟获得的低共熔溶剂的密度。每个温度点重复模拟

三次后取平均值,并和文献值进行比较. 图 2 所示为 DES 密度和温度的关系. 当氯化胆碱和相同的 HBD 组合时,HBD 越多,形成的 DES 体系密度越小,但不同摩尔比下的密度差值均保持在 $6\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以内,随摩尔比变化程度不大. 密度与温度基本呈线性关系,并且每个数据点均落在各自的拟合线上,因此 DES 的密度与温度的关系可以用公式(4)进行描述^[21]:

$$\rho=AT+B$$

(4)

其中, T 为绝对温度(K); A 、 B 均为拟合参数. 每种 DES 的拟合参数如表 3 所示.

3.2 黏 度

通过模拟出的每种 DES 体系的黏度与文献实验值的误差如表 2 所示,黏度随温度的变化如图 3

所示,均随温度升高明显降低. 黏度大小为 $\text{Etgline}<13\text{proline}(1:4)<13\text{proline}(1:3)<14\text{bdline}(1:4)<14\text{bdline}(1:3)$. 其中 $14\text{bdline}(1:3)$ 体系的黏度随温度变化程度最大,温度敏感性最高. 且 HBD 的占比越多,形成的 DES 体系黏度越小. DES 黏度随温度的显著变化可以用阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius equation)来描述^[22]:

$$\ln\eta=\ln\eta_0+\frac{E_\eta}{RT}$$

(5)

其中, T 为绝对温度(K); η_0 为常数; E_η 为表观活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). 不同 DES 体系的参数如表 3 所示,相关系数均在 0.99 以上,说明此方程可以很好地描述 DES 黏度与温度的关系.

表 2 氯化胆碱+乙二醇/1,3-丙二醇/1,4-丁二醇体系的密度、黏度的模拟值与实验值及其相对偏差
Tab. 2 Density and viscosity of choline chloride + ethylene glycol /1, 3-propylene glycol /1, 4-butanediol systems simulated values and experimental values and their relative deviation

体系	T/K	$\rho_{\text{exp}}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{md}}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\delta_\rho/\%$	$\eta_{\text{exp}}/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\eta_{\text{md}}/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\delta_\eta/\%$
Etgline ^[23] (1 : 2)	293.15	/	1118.76	/	/	57.68	/
	303.15	/	1112.09	/	/	35.88	/
	313.15	1108.11	1106.01	−0.19	25.80	25.09	−2.77
	323.15	1102.47	1099.12	−0.30	18.80	17.68	−5.97
	333.15	1096.87	1092.63	−0.39	14.20	13.04	−8.19
	343.15	1091.31	1085.62	−0.52	11.00	9.79	−10.98
	353.15	1085.79	1078.89	−0.64	8.79	7.57	−13.85
	293.15	1076.27	1079.77	0.33	61.31	58.57	−4.47
13proline ^[24] (1 : 4)	303.15	1070.62	1074.48	0.36	40.70	41.16	1.13
	313.15	1064.97	1068.45	0.33	27.31	29.75	8.93
	323.15	1059.33	1062.12	0.26	19.63	21.72	10.63
	333.15	1053.72	1055.95	0.21	14.66	16.56	12.93
	343.15	/	1047.37	/	/	12.08	/
	353.15	/	1041.07	/	/	9.39	/
	293.15	/	1049.53	/	/	90.89	/
	303.15	1040.30	1043.20	0.28	54.75	57.20	4.48
14bdline ^[25] (1 : 4)	313.15	1034.80	1036.61	0.17	36.66	36.44	−0.61
	323.15	1029.30	1029.92	0.06	25.74	25.30	−1.72
	333.15	1023.80	1022.92	−0.09	18.68	17.47	−6.48
	343.15	1018.30	1016.35	−0.19	14.00	13.23	−5.50
	353.15	/	1016.35	/	/	9.94	/
	293.15	/	1049.53	/	/	90.89	/
	303.15	1040.30	1043.20	0.28	54.75	57.20	4.48
	313.15	1034.80	1036.61	0.17	36.66	36.44	−0.61

表 3 不同 DES 体系关于公式(4)和公式(5)的参数
Tab. 3 Parameters of formula (4) and (5) for different DES systems

体系	$A/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$B/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	R^2	$\eta_0/(10^{-4}\text{ mPa}\cdot\text{s})$	$E_\eta(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
Etgline	−0.6641	1313.6085	0.9998	1.9861	30.6193	0.9974
13proline (1 : 3)	−0.5935	1254.4499	0.9994	33.8000	23.9472	0.9956
13proline (1 : 4)	−0.6529	1272.3130	0.9959	13.4000	26.0351	0.9999
14bdline (1 : 3)	−0.6464	1243.3172	1.0000	1.8108	32.4615	0.9996
14bdline (1 : 4)	−0.6659	1244.9408	0.9999	0.9974	33.4331	0.9991

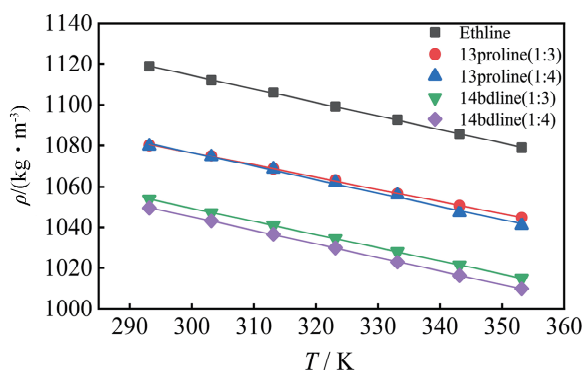


图 2 不同 DES 的密度与温度的关系

Fig. 2 Relationship between density and temperature of different DES

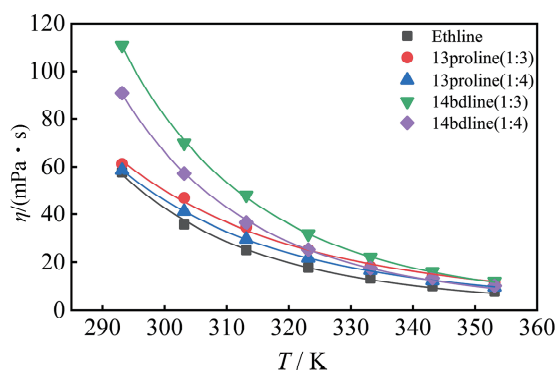


图 3 不同 DES 的黏度与温度的关系

Fig. 3 Relationship between viscosity and temperature of different DES

3.3 结构分析

径向分布函数是描述分子结构常用的方法. 本文采用 GAFF 力场模拟出的密度和黏度与实验值吻合较好, 证明了所使用的力场参数以及电荷计算方法适用于所选的低共熔溶剂, 可以采用径向分布函数研究低共熔溶剂体系的内部结构.

径向分布函数是指液体中距离某一参考原子 A 周围 r 处原子 B 的密度, 它反映了系统中短程有序, 长程无序的特点. 当参考原子为中心原子 A 时, 距离原子 A 中心 r 到 $r+dr$ 范围内的分子数为 dN , 则径向分布函数 $g(r)^{[13]}$ 表示为:

$$\rho g(r) 4\pi r^2 = dN \quad (6)$$

$$g(r) = \frac{dN}{\rho 4\pi r^2} \quad (7)$$

其中 ρ 为系统中液体密度; N 为系统中分子数. 因此, 径向分布函数也可以理解为系统的局部密度和平均密度的比值, 表示参考原子 A 周围原子 B 出现的概率^[11].

3.3.1 氢键主要作用位点 为了考察 DES 体系中氢键的主要存在位点, 我们对其径向分布函数进行了分析. 本文所研究的体系均为氯化胆碱+二元醇, 且二元醇的两个羟基均位于两端. 计算发现不同体系中同类基团之间的径向分布函数趋势相似. 为了简洁起见, 我们以 Etgline 体系为例进行主要分析. 由图 4a 所示, 当参考原子为 Cl 时, 比较明显的峰出现在 Hc21 和 H8 原子上, 分别为 $[\text{Cho}]^+$ 的羟基氢原子 Hc21 和 HBD 的羟基氢原子 H8, 距离分别为 2.26 和 2.30 Å, 均小于 Cl 和 H 之间的原子范德华半径之和 2.86 Å^[26]. GRO-MACS 中氢键判断的标准为: 原子间距小于 3.5 Å, 且峰形比较尖锐. 因此, 在这两处氢原子存在较强的、相对稳定的相互作用, 可判定为氢键作用.

相比之下, 其余两种甲基上的氢原子: Hc2 ([Cho]⁺)、H2(HBD) 与阴离子间的最短距离分别为 2.9 和 3.56 Å, 大于原子范德华半径之和, 且峰值明显较低, 不能判定向阴离子提供氢键, 以范德华作用形式存在. 综上分析, 由 Etgline 体系的径向分布函数图可知, 以 Cl 为参考原子时, -OH 上的氢原子多在 2.3 Å 左右处聚集, 原子之间跨越了范德华表面而形成了强氢键相互作用; 其余氢原子多在 3~6 Å 处以范德华相互作用聚集, 相互作用相对较弱; 当距离大于 7 Å 时, 体系中的各原子呈无序状态排列.

由图 4b 所示, 以乙二醇的羟基氧原子 O7 为参考原子时, 考察 $[\text{Cho}]^+$ 上的羟基氢原子 (Hc21) 和乙二醇的羟基氢原子 (H8、H10) 的相互作用. O7-H8 之间出现了尖锐的 RDF 峰, 主要是由于这两个原子直接以键连方式存在, 相互作用明显最强, 由于坐标范围有限, 而 O7-H8 之间由于键连关系形成的峰高且窄, 因此在图中的显示如同直线. O7 与 H10、Hc21 的峰值相对较低, 虽然 O 的电负性 (3.44) 比 Cl (3.16) 大, 但在 HBD 中, O 和 H 相连以羟基方式存在, 受到 H 原子影响, -OH 整体的电负性大大降低且小于 Cl, 因此其聚集吸引 H 原子的能力也不如 Cl, 相互作用明显减弱. 但 O7 与 H10、Hc21 的最短接触距离分别为 1.84 和 1.80 Å, 小于氢键作用范围, 因此可判定为氢键供体的作用位点. O7 和 Cl 为参考原子时分别呈现多个峰和单峰, 原因是 O7 同时存在分子内和分子间的作用力, 而 Cl 是游离状态, 只存在分子间作用力.

图 5 是 Etgline 中各部分分子质心间 (COM) 的径向分布函数. 从图 5 中可以看出, Cl 与 $[\text{Cho}]^+$ 之间相互作用最强, 其次是 Cl 和 HBD. 根

据图 5a、5b 可知,在 6 Å 以内,不同分子(Cl- $[\text{Cho}]^+$ 、Cl-HBD、HBD-HBD)之间的相互作用占主导地位,所有分子间(包括 Cl-Cl、 $[\text{Cho}]^{+-}$

$[\text{Cho}]^+$ 、HBD-HBD)的最近接触距离均保持在 8 Å 以内。

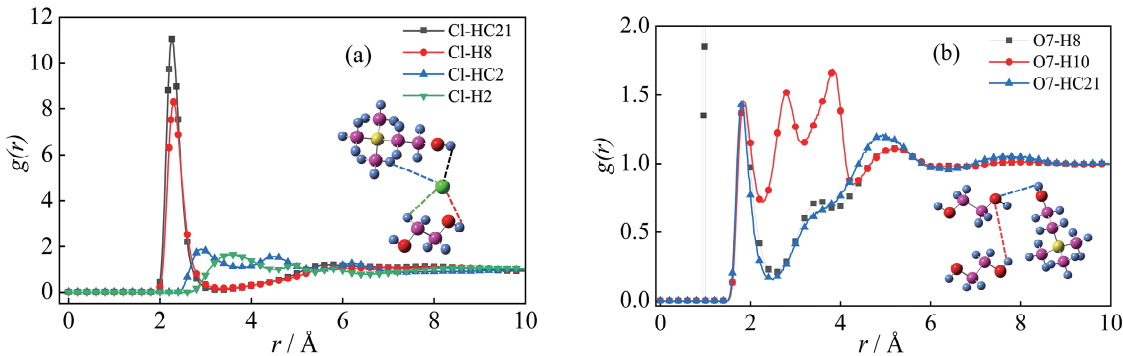


图 4 Etgline (1 : 2) 中的 RDF: (a) Cl 为参考原子; (b) O7 为参考原子
Fig. 4 RDF of Etgline (1 : 2): (a) Cl is the reference atom; (b) O7 is the reference atom

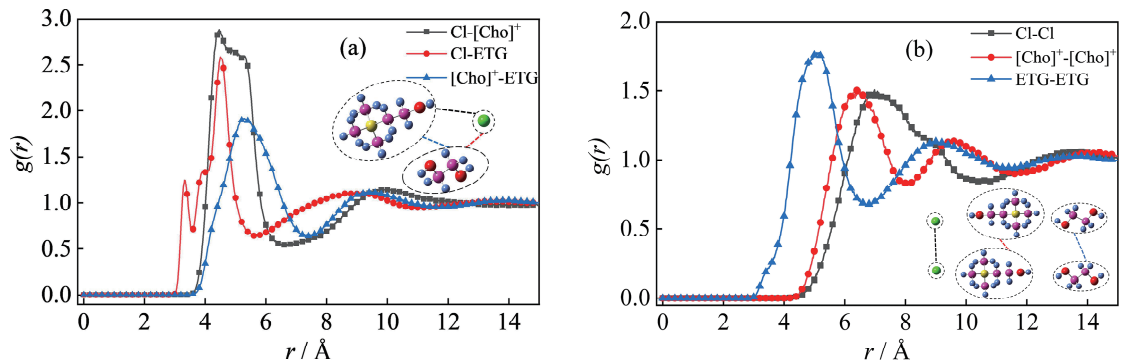


图 5 Etgline (1 : 2) 中各组分质心间 (COM) 的径向分布函数: (a) 不同分子间的 COM-RDF; (b) 同类分子间的 COM-RDF
Fig. 5 COM-RDF among components of Etgline (1 : 2): (a) COM-RDF among different molecules; (b) COM-RDF among similar molecules

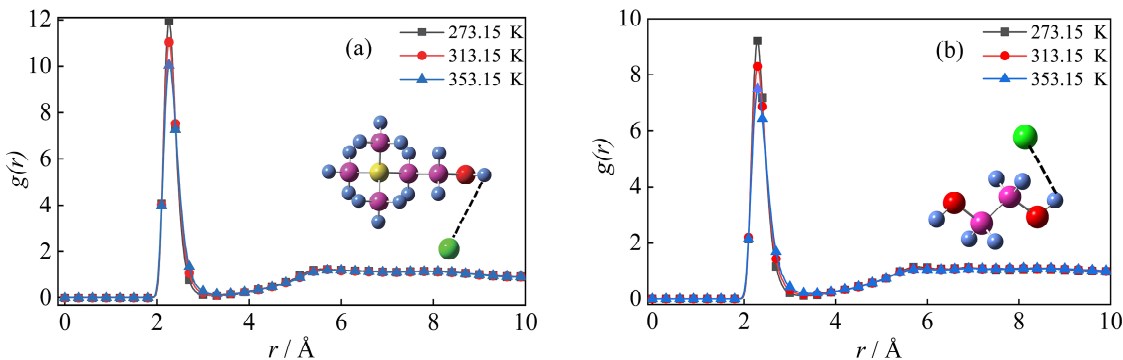


图 6 Etgline 中 273.15~353.15 K 下的径向分布函数: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H8
Fig. 6 RDF of Etgline at 273.15~353.15 K: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H8

综上,氯化胆碱和乙二醇组成的低共熔溶剂 Etgline 体系中,氢键网络主要是由 Cl 原子和 $[\text{Cho}]^+$ 的羟基氢 (Hc21)、HBD 的羟基氢 (H8) 原子形成的,且 Cl 与 Hc21 ($[\text{Cho}]^+$) 的相互作用最强。

3.3.2 温度对 DES 体系行为的影响 利用径向分布函数,本文还研究了温度对氢键体系的影响。

由于氢键主要存在于阴离子和 $[\text{Cho}]^+$ 、HBD 上的羟基氢原子,因此选择计算的径向分布函数为以下两组:Cl-H($[\text{Cho}]^+$)、Cl-H (HBD)。

图 6、图 7 和图 8 所示为由氢键受体(HBA)为氯化胆碱,氢键供体(HBD)分别为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇所形成的低共熔溶剂,在温度为 273.15、313.15 和 353.15 K,压力为 0.1 MPa 时

的 Cl-Hc21 ($[\text{Cho}]^+$)、Cl-H (HBD)原子间的径向分布函数. 从图中可以看到, 当温度升高时, Etg-line、1,3proline、1,4bdline 三种体系中, 阴离子与不同氢原子之间呈现的径向分布函数峰值均有所

下降, 表明温度影响体系的氢键网络, 导致分子间的相互作用强度减弱; 但不同温度下峰值对应的原子间距基本没有变化, 表明氢键网络的结构基本未发生变化.

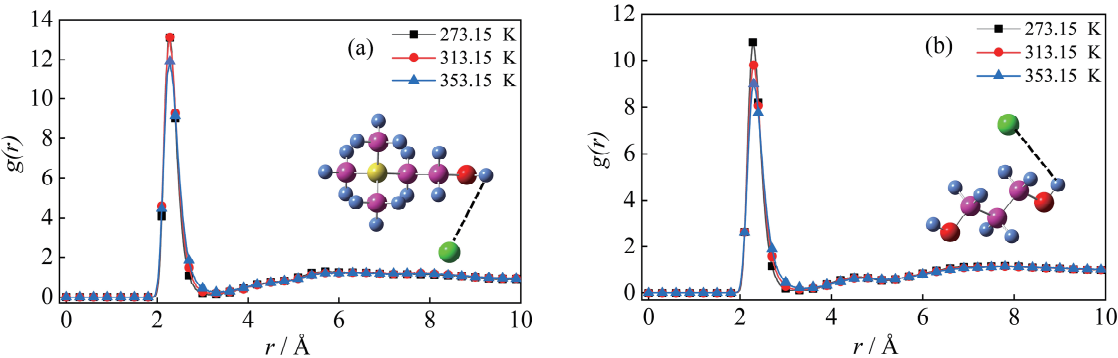


图 7 1,3proline 中 273.15~353.15 K 下的径向分布函数: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H11
Fig. 7 RDF of 1,3proline at 273.15~353.15 K: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H11

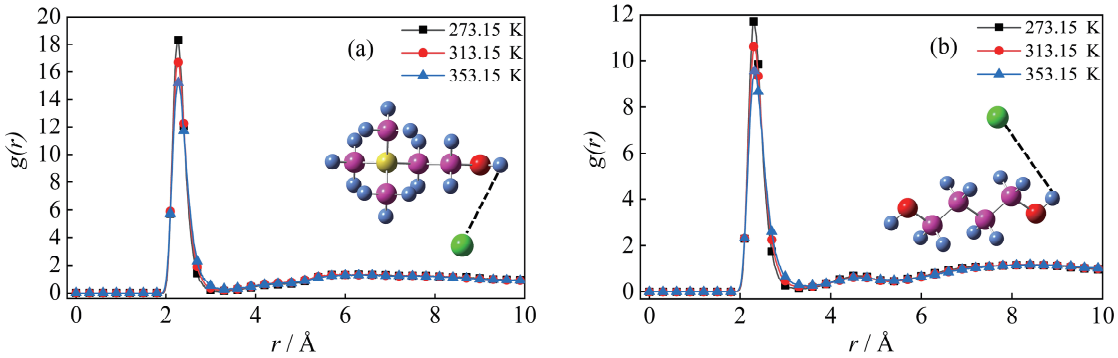


图 8 1,4bdline 中 273.15~353.15 K 下的径向分布函数: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H14
Fig. 8 RDF of 1,4bdline at 273.15~353.15 K: (a) Cl-Hc21; (b) Cl-H14

表 4 同 DES 中 Cl-Hc21, Cl-H 在不同温度下的峰高和最近距离

Tab. 4 Peak heights and nearest distances of Cl-Hc21 and Cl-H in different DESs at different temperatures

T/K	$g(r)$ Cl-Hc21 (HBA)	$r/\text{\AA}$	$g(r)$ Cl-H (HBD)	$r/\text{\AA}$
Etgline				
273.15	11.956	2.26	9.219	2.3
313.15	11.043	2.26	8.309	2.3
353.15	10.044	2.26	7.499	2.3
1,3proline				
273.15	13.113	2.28	10.789	2.28
313.15	13.132	2.28	9.800	2.30
353.15	11.911	2.28	9.006	2.30
1,4bdline				
273.15	18.317	2.28	11.696	2.3
313.15	16.719	2.28	10.614	2.3
353.15	15.197	2.28	9.565	2.32

从表 4 可以得出以下结论: (1) 每个体系中不同温度下对应的 Cl-Hc21 ($[\text{Cho}]^+$)形成的氢键键长基本稳定在 2.26 Å, Cl-H (HBD)键长基本稳定在 2.3 Å; (2) 随着温度升高, Cl-Hc21 和 Cl-H (HBD)的峰值均逐渐减小, 即 Cl 周围存在的氯化胆碱阳离子上的羟基氢原子减少, 可推断升高温度, 可能会使 Cl 和 H 之间的相互作用减弱, 对氢键的形成有破坏; (3) 温度升高破坏分子间相互作用力, 体系中部分分子脱离了强氢键作用的束缚, 更容易扩散, 造成体系黏度降低.

3.3.3 烷基链长度对 DES 体系行为的影响 为了研究作为氢键供体的烷基链长度对体系结构的影响, 计算的 Cl-H (HBD)、Cl-H ($[\text{Cho}]^+$)原子间的径向分布函数如图 9 所示. 为了排除 HBD 相对数量的影响, 计算时采用的 HBA : HBD 摩尔比均为 1 : 4.

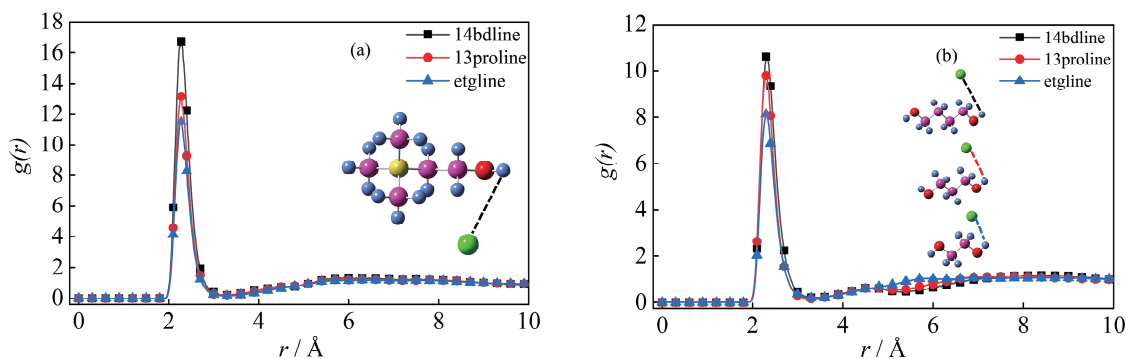


图 9 不同体系中 Cl-H 的径向分布函数: (a) Cl-Hc21 ($[\text{Cho}]^+$); (b) Cl-H14/H11/H8 (HBD)
Fig. 9 RDF of Cl-H in different systems: (a) Cl-Hc21 ($[\text{Cho}]^+$); (b) Cl-H14/H11/H8 (HBD)

从图 9 可以看出,随着氢键供体烷基链长度的增加,Cl 原子与氯化胆碱阳离子、氢键供体上的羟基氢原子(Cl-H($[\text{Cho}]^+$),Cl-H(HBD))之间的相互作用均增强. 根据之前模拟的数据可知,黏度大小为 $\text{ChCl} + \text{乙二醇} < \text{ChCl} + 1,3\text{-丙二醇} < \text{ChCl} + 1,4\text{-丁二醇}$,而碳链长度为 $\text{乙二醇} < 1,3\text{-丙二醇} < 1,4\text{-丁二醇}$. 结合表 4 和图 9 可知:随着氢键供体烷基链长度的增加,第一峰的峰值越高,Cl-H 之间的相互作用越强,氢键体系越稳固,DES 内不同组分的分子间作用力越强,黏度越大.

4 结 论

本文采用了分子动力学模拟的方法,研究了氯化胆碱+二元醇类低共熔溶剂的性质和结构特性,主要结论有:(1) 对于氯化胆碱与乙二醇/1,3-丙二醇/1,4-丁二醇体系,采用 GAFF 力场,0.9RESP 电荷模拟的密度、黏度值与文献中实验值的平均绝对偏差分别为 0.30% 和 6.19%,可以很好地重现实验数据. 混合形成的低共熔溶剂的密度和黏度均随温度升高而降低,密度随温度呈线性变化,黏度和温度的关系符合阿伦尼乌斯定律,密度和黏度拟合方程的计算值与实验值的平均绝对偏差分别为 0.27% 和 7.99%,具有良好的预测性.(2) 低共熔溶剂的低熔点与组分之间形成广泛的氢键有关,而氢键体系主要是由 Cl 原子与-OH(包括氢键供体和氢键受体)上的氢形成的.(3) 根据 RDF 可知:随着温度升高,热运动剧烈,分子间相互作用力减弱,对氢键有一定的破坏,导致黏度的降低;随着 HBD 烷基链长度的增加,同类原子间相互作用力增强,黏度增大.

参考文献:

[1] Santana-Mayor Á, Rodríguez-Ramos R, Herrera-

Herrera A V, *et al.* Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry [J]. *Trac: Trend Anal Chem*, 2021, 134: 116108.
[2] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem Commun*, 2003, 1: 70.
[3] Craveiro R, Neves L A, Duarte A R C, *et al.* Supported liquid membranes based on deep eutectic solvents for gas separation processes [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 254: 117593.
[4] Aissaoui T, Alnashef I M, Qureshi U A, *et al.* Potential applications of deep eutectic solvents in natural gas sweetening for CO_2 capture [J]. *Rev Chem Eng*, 2017, 33: 523.
[5] Logotheti G E, Ramos J, Economou I G. Molecular modeling of imidazolium-based $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ionic liquids: microscopic structure, thermodynamic and dynamic properties, and segmental dynamics [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 7211.
[6] Bandrés I, Alcalde R, Lafuente C, *et al.* On the viscosity of pyridinium based ionic liquids: An experimental and computational study [J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 12499.
[7] Doherty B, Acevedo O. OPLS force field for choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 9982.
[8] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, *et al.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers [J]. *SoftwareX*, 2015, 1: 19.
[9] Wang J, Wolf R M, Caldwell J W, *et al.* Development and testing of a general amber force field [J]. *J Comput Chem*, 2004, 25: 1157.
[10] Sprenger K G, Jaeger V W, Pfaendtner J. The general AMBER force field (GAFF) can accurately predict thermodynamic and transport properties of many ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 5882.

- [11] Case D A, Cheatham III T E, Darden T, *et al.* The Amber biomolecular simulation programs [J]. J Comput Chem, 2005, 26: 1668.
- [12] da Silva A W S, Vranken W F. ACPYPE-Antechamber python parser interface [J]. BMC Res Notes, 2012, 5: 367.
- [13] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] Bayly C I, Cieplak P, Cornell W, *et al.* A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model [J]. J Phys Chem, 1993, 97: 10269.
- [15] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比[J]. 物理化学学报, 2012, 28: 1.
- [16] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. J Comput Chem, 2012, 33: 580.
- [17] Chaban V V, Voroshylova I V, Kalugin O N. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 7910.
- [18] Schröder C. Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids [J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14: 3089.
- [19] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, *et al.* PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. J Comput Chem, 2009, 30: 2157.
- [20] Zhao L, Cheng T, Sun H. On the accuracy of predicting shear viscosity of molecular liquids using the periodic perturbation method [J]. J Chem Phys, 2008, 129: 144501.
- [21] Esteban B, Riba J R, Baquero G, *et al.* Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils [J]. Biomass Bioenerg, 2012, 42: 164.
- [22] Bahadori L, Chakrabarti M H, Mjalli F S, *et al.* Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems [J]. Electrochim Acta, 2013, 113: 205.
- [23] Harifi-Mood A R, Buchner R. Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide [J]. J Mol Liq, 2017, 225: 689.
- [24] Gajardo-Parra N F, Cotroneo-Figueroa V P, Aravena P, *et al.* Viscosity of choline chloride-based deep eutectic solvents: experiments and modeling [J]. J Chem Eng Data, 2020, 65: 5581.
- [25] Deng X, Duan X, Gong L, *et al.* Ammonia solubility, density, and viscosity of choline chloride-dihydric alcohol deep eutectic solvents [J]. J Chem Eng Data, 2020, 65: 4845.
- [26] Rowland R S, Taylor R. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals radii [J]. J Phys Chem, 1996, 100: 7384.

引用本文格式:

中文: 聂文洁, 王剑飞, 赵贯甲, 等. 氯化胆碱类低共熔溶剂结构与性质的分子动力学研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 034001.

英文: Nie W J, Wang J F, Zhao G J, *et al.* Molecular dynamics simulation of the structures and properties of deep eutectic solvents [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 034001.