

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حلال اتکتیک عمیق غیر یونی مبتنی بر تیمول

سولماز رفعتی^۱، نوسیه ابراهیمی^{۲*}، رحمت صادقی^۳

۱- نویسنده اول: دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، rafatisollmaz@gmail.com

۲- نویسنده مسئول: استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، n.ebrhimi@uok.ac.ir

۳- نویسنده سوم: استاد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، rsadeghi@uok.ac.ir

واژگان کلیدی: حلال اتکتیک عمیق، تیمول، آمید، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۱- مقدمه

حلال یوتکتیک عمیق (DES)، به عنوان یک نوع از حلال‌های سبز نوظهور، در دو دهه اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده و جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی مرسوم است که مخاطرات زیست‌محیطی زیادی را به همراه دارند. DESها خواص مشترک زیادی با مایعات یونی دارند، از جمله می‌توان به دمای ذوب پایین، فراریت ناچیز، تنظیم‌پذیری خواص و قابلیت انحلال بالا اشاره کرد [1,2]. با این حال، DESها برخی از معایب مایعات یونی، همچون هزینه‌ی زیاد و مراحل طولانی سنتز و خالص‌سازی را ندارند؛ چراکه در تهیه‌ی DESها هیچ نیازی به استفاده از حلال نیست [3]. در واقع، DESها از اختلاط فیزیکی دو گونه که برهمکنش مطلوب دارند ایجاد می‌شود. اولین DES در سال ۲۰۰۳ توسط ابوت و همکارانش [4] معرفی شد که حین اختلاط اوره و کولین کلرید در نسبت مولی ۱:۲ متوجه یک کاهش دمای ذوب غیرعادی در مقایسه با دمای ذوب اوره خالص (133°C) و کولین کلرید خالص (302°C) شدند. آن‌ها دریافتند که دمای ذوب مخلوط نامبرده که رالین (Reline) نام گرفت، 12°C است. پس از آن، مطالعات گسترده‌ای در زمینه‌ی تولید، شناسایی و تعیین خواص فیزیکوشیمیایی DESها توسط پژوهشگران مختلف انجام شده است [5]. در حال حاضر، DESها بر اساس اجزای تشکیل دهنده‌شان در ۵ نوع طبقه‌بندی می‌شوند: نوع ۱) مخلوطی از یک نمک چهارتایی آمونیوم و یک کلرید فلزی، نوع ۲) مخلوطی از یک نمک چهارتایی آمونیوم و یک هیدرات کلرید فلزی، نوع ۳) مخلوطی از یک نمک چهارتایی آمونیوم و یک دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) غیریونی (مثل اسیدهای کربوکسیلیک، آمیدها و الکل‌ها)، نوع ۴) مخلوطی از یک هیدرات کلرید فلزی و یک HBD غیریونی و نوع ۵) مخلوطی از یک HBD غیریونی و یک پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) غیریونی. در این میان، DESهای نوع پنجم (جدیدترین نوع DESها) که فاقد گونه‌های یونی هستند، به دلیل خواص و کاربردهای جالب توجه، علاقه گروه‌های پژوهشی زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این کار پژوهشی از محاسبات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) برای مطالعه‌ی برهمکنش‌های بین مولکولی که منجر به تولید DESهای نوع پنجم می‌شود بهره برده شده است.

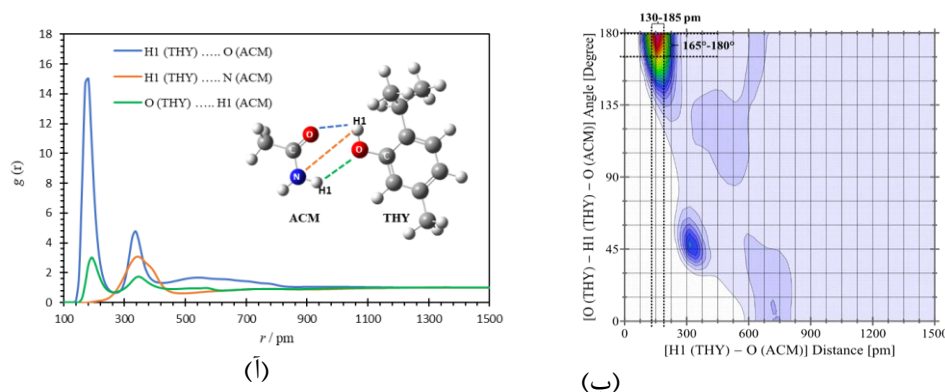
۲- روش انجام محاسبات

شبیه‌سازی MD توسط بسته نرم‌افزاری لمپس (LAMMPS) انجام شد. پارامترهای میدان نیروی OPLS برای توصیف اجزای تشکیل‌دهنده‌ی DES (تیمول و استامید) به کار برده شد [6]. مخلوط دوتایی تیمول و استامید در نسبت مولی ۱:۲ با قرار دادن ۸۰۰ مولکول تیمول و ۴۰۰ مولکول استامید، با موقعیت‌های تصادفی، در جعبه‌ی شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزاری PACKMOL تهیه شد. به منظور به‌دست آوردن چگالی تعادلی، ابتدا شبیه‌سازی MD با استفاده از مجموعه‌ی آماری NPT در

دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱ بار به مدت ۷ نانوثانیه جهت به تعادل رسیدن سیستم انجام شد. سپس، شبیه‌سازی NVT با شروع از خروجی نهایی پیکربندی NPT به مدت ۲۳ نانوثانیه ادامه یافت.

۳- نتایج و بحث

برای تایید قابل قبول بودن میدان نیروی به کار گرفته شده، چگالی شبیه سازی شده DES با مقدار تجربی مقایسه شد و خطای مطلق کمتر از ۰/۰۳ درصد به دست آمد. بنابراین، می‌توان ادعا کرد که میدان نیروی استفاده شده توصیف مناسبی از پیکربندی و برهمکنش‌های مولکولی سیستم مورد مطالعه ارائه می‌دهد. شکل ۱-ا تابع توزیع شعاعی (RDF) مربوط به محتمل‌ترین سایت‌های پیوند هیدروژنی در مخلوط ۱:۲ تیمول (THY):استامید (ACM) را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل قابل مشاهده است، نخستین پیک RDF مربوط به هیدروژن گروه هیدوکسیل THY با اکسیژن ACM، نسبت به دیگر RDFها در فاصله‌ی کمتر (۱۸۱ pm) و با شدت بیشتری رخ داده است. شکل ۱-ب تابع توزیع ترکیبی شعاعی-زاویه‌ای (CDF) مربوط به هیدروژن گروه هیدوکسیل THY با اکسیژن ACM را نشان می‌دهد که طبق تعریف IUPAC یک پیوند هیدروژنی قوی به حساب می‌آید.



شکل ۱: (ا) RDF مربوط به محتمل‌ترین سایت‌های تشکیل پیوند هیدروژنی در مخلوط ACM-THY و (ب) CDF مربوط به برهمکنش هیدروژن گروه هیدوکسیل THY با اکسیژن ACM.

۴- نتیجه‌گیری

نسبت مولی ۱:۲ DES غیریونی (DES نوع پنجم) تیمول (THY):استامید (ACM) به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که برهمکنش ACM-THY مطلوب‌تر از برهمکنش‌های THY-THY و ACM-ACM است. THY نقش دهنده و ACM نقش پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی را ایفا می‌کند.

منابع و مراجع

- [1] B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B.W. Doherty, Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications, Chem. Rev. 121 (2020) 1232–1285.
- [2] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, Chem. Rev. 114 (2014) 11060–11082.
- [3] B. Tang, K.H. Row, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, Monatshefte Für Chemie-Chemical Mon. 144 (2013) 1427–1454.
- [4] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003) 70–71.
- [5] K.A. Omar, R. Sadeghi, Database of Deep Eutectic Solvents and their Physical Properties: A Review, J. Mol. Liq. (2023) 121899.
- [6] L.S. Dodda, I. Cabeza de Vaca, J. Tirado-Rives, W.L. Jorgensen, LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands, Nucleic Acids Res. 45 (2017) W331–W336.