



УДК 621.891

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.02.079>

Е. А. Божко¹, С. А. Есилевский², Е. К. Чернявский²,
Е. В. Шелудько¹, В. С. Пилявский¹, Е. В. Полункин¹,
Ю. И. Богомолов¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

²Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: fluortribo@rambler.ru, yesint@gmail.com

Повышение несущей способности этанола как компонента альтернативного моторного топлива: эксперимент и молекулярное моделирование

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Синтезировано основание Шиффа, содержащее фрагменты D-глюкозы и бензойной кислоты. Показано, что введение этой добавки в этиловый спирт — компонент альтернативного топлива — существенно (в 1,7–3,6 раза) повышает его несущую способность. Методом полноатомной классической молекулярной динамики изучено влияние присадки на структурообразование в среде этанола. Показано, что добавление присадки к этанолу увеличивает плотность смеси и уменьшает коэффициент диффузии этанола. Структурирование происходит за счет образования комплексов, стабилизированных водородными связями, которые состоят из молекулы присадки, окруженной оболочкой из ~37 ориентированных молекул этанола. Кроме того, в системе формируются метастабильные димеры и тримеры молекул присадки с временем жизни порядка 0,5 нс.

Ключевые слова: основание Шиффа, несущая способность, структурообразование, молекулярная динамика, водородная связь, альтернативное топливо.

Широкое использование в хозяйственной деятельности углеводородных систем (нефти, нефтепродуктов, топлива и др.) приводит к глобальному загрязнению окружающей среды. Ограниченность мировых запасов нефти создает предпосылки для внедрения промышленных технологий получения моторных топлив из альтернативных видов сырья. В частности, огромные ресурсы и быстрое воспроизводство целлюлозы делает ее перспективным

© Е. А. Божко, С. А. Есилевский, Е. К. Чернявский, Е. В. Шелудько, В. С. Пилявский, Е. В. Полункин, Ю. И. Богомолов, 2016

и практически неограниченным источником сырья для получения этанолсодержащих автомобильных топлив [1].

Однако при эксплуатации автомобилей на этанолсодержащих моторных топливах сокращается ресурс узлов трения топливной аппаратуры двигателей из-за низкой несущей способности таких горюче-смазочных материалов.

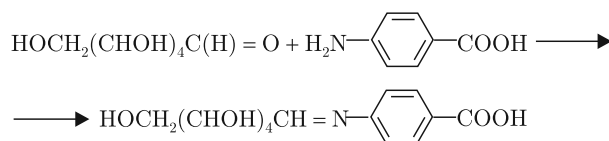
Несущая способность (тождественное понятие динамическая прочность) — важное свойство любого жидкого смазочного материала, которое выражается в способности жидкости воспринимать динамическое механическое нагружение во фрикционном зазоре без нарушения сплошности жидкого слоя.

Характеристикой несущей способности жидкости является значение предельной нагрузки, до которой не происходит разрыв жидкостного слоя между контактными поверхностями при стандартизированных условиях процесса трения (время нагружения, скорость скольжения, температура испытаний). Чем выше значение несущей способности смазочного материала, тем до более жестких условий сохраняется в паре трения гидродинамический режим, тем меньше вероятность повреждения фрикционных поверхностей и тем больше долговечность узлов трения при эксплуатации.

Как показали исследования, несущую способность моторных топлив можно повысить оптимизацией их химического состава путем введения специальных присадок, способствующих структурированию жидкой фазы с образованием в ней микрогетерогенных областей [2].

Нами впервые исследована присадка на основе *p*-N-глюкозил-иминобензойной кислоты. Проведено комплексное изучение влияния этой присадки на несущую способность этанола с помощью экспериментов и молекулярного моделирования. Предложен молекулярный механизм увеличения несущей способности топлива за счет микроструктурирования этанола молекулами присадки.

Экспериментальная часть. В качестве присадки, повышающей несущую способность, была исследована *p*-N-глюкозил-иминобензойная кислота, которая представляет собой основание Шиффа, полученное по методу [3] путем взаимодействия D-глюкозы с *p*-аминобензойной кислотой по следующей схеме:



Наличие в структуре присадки карбоксильной и гидроксильных групп способствует ее взаимодействию с гидроксильными группами этанола и образованию многочисленных водородных связей. Таким образом, присадка может влиять на структурообразование топлива с повышением его несущей способности.

Несущую способность этанола оценивали по методике ASTM D2783 (ГОСТ 9490–75) на четырехшариковом трибометре по величине критической нагрузки. Этот показатель представляет собой максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает задиров при трении в исследуемой жидкости стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 (микротвердость 64–66 HRC, параметр шероховатости $R_a < 0,25$ мкм). Условия испытаний: частота вращения — 1500 мин^{-1} , температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, время испытаний 10 с. При каждой нагрузке проводили не менее трех испытаний. В табл. 1 приведены значения несущей способности этанола при добавлении присадки.

Из данных таблицы видно, что введение присадки существенно повышает несущую способность этанола.

Моделирование. Как было показано выше, одним из факторов, влияющих на несущую способность топлива, является структурообразование жидкой фазы. Меняя степень структурирования среды, можно изменять несущую способность. Изучение влияния синтезированной добавки на структуру этанола было проведено методом полноатомной классической молекулярной динамики. С этой целью были построены две тестовые системы: модельная, состоящая из смеси этанола с присадкой (9 молекул присадки и 908 молекул этанола), и контрольная, состоящая из чистого этанола (1000 молекул).

Моделирование проводилось в пакете Gromacs 5.0.4 [4] с помощью силового поля AMBER-GS [5]. Параметризация присадки проводилась по следующей схеме. Топология молекулы была сгенерирована с помощью программы АСРУРЕ [6]. Частичные заряды атомов были рассчитаны с помощью пакета Gaussian 09 [7] методом ЕСР после оптимизации геометрии молекулы с базисом V3LYP/6-31G++.

Использовался NPT-ансамбль (изотермическо-изобарический ансамбль, где N — количество частиц, P — давление, T — температура) при температуре 300 К и давлении 1 атм. Постоянная температура поддерживалась с помощью термостата velocity-rescale [8] с константой релаксации 0,1 пс. Для поддержания постоянного давления использовался баростат Берендсена [9] с константой релаксации 1,0 пс.

Термостат velocity-rescale и баростат Берендсена относятся к классу алгоритмов слабого сопряжения (weak coupling). Суть их действия в том, что целевые параметры (температура или компоненты тензора давления соответственно) экспоненциально релаксируют к референсным значениям на каждом шаге интегрирования уравнений движения, поддерживая таким образом заданную среднюю температуру и среднее давление в системе.

Начальные скорости атомов генерировались по распределению Максвелла при температуре 300 К. Электростатическое взаимодействие рассчитывалось при помощи алгоритма PME [10] с радиусом отсечки 0,8 нм. Ван-дер-ваальсовое взаимодействие рассчитывалось с радиусом отсечки 0,8 нм. Шаг интегрирования составлял 2 фс. Для каждой из двух систем была рассчитана траектория движения атомов продолжительностью 10 нс. Анализ проводился с помощью библиотеки молекулярного моделирования Pteros [11, 12]. Коэффициенты диффузии были рассчитаны при помощи интегрирования автокорреляционных функций скоростей молекул этанола, согласно формулам Грина–Кубо. В табл. 2 приведены рассчитанные значения плотности и коэффициента диффузии этанола. Как видно из дан-

Таблица 1. Критическая нагрузка этанола в присутствии присадки

Концентрация присадки, % (мас.)	Несущая способность в этаноле, P_k , Н
1,0	180 ± 10
0,1	180 ± 10
0,01	150 ± 10
0,002	85 ± 5
Этанол	50 ± 5

Таблица 2. Значения плотности и коэффициента диффузии этанола в модельной и контрольной системах

Система	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Коэффициент диффузии этанола, $\text{м}^2/\text{с}$
Чистый этанол	743 ± 2	$1,65 \cdot 10^{-9} \pm 3 \cdot 10^{-10}$
Этанол с присадкой	768 ± 4	$1,47 \cdot 10^{-9} \pm 3 \cdot 10^{-10}$

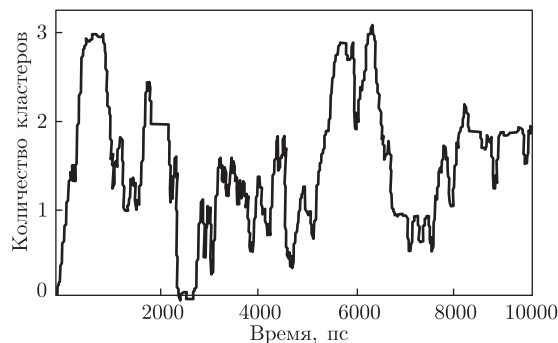


Рис. 1. Временная зависимость количества кластеров молекул присадки в модельной системе

ных таблицы, в результате добавления присадки к этанолу увеличивается плотность смеси и одновременно уменьшается коэффициент диффузии этанола.

Детальный анализ траекторий молекулярной динамики показывает, что характерной особенностью динамики присадки в среде этанола является ее способность образовывать множественные водородные связи с этанолом и тенденция к ди- и тримеризации.

В табл. 3 приведены данные по среднему количеству водородных связей молекул этанола между собой, между присадкой и этанолом и между молекулами присадки, полученные по результатам моделирования. Из табл. 3 четко видно, что в системах с присадкой и без нее одна молекула этанола в среднем образует одну (0,954–0,904) водородную связь. В то же время каждая молекула присадки образует почти семь (6,772) водородных связей с окружающими ее молекулами спирта. В дополнение к этим связям образуется также одна (1,042) водородная связь присадка–присадка. Такие связи в основном являются внутримолекулярными (0,853), но есть также небольшая вероятность (0,189) образования межмолекулярных связей. Эти данные свидетельствуют о том, что в системе в основном происходит межмолекулярное взаимодействие между присадкой и спиртом, но также иногда формируются кластеры из молекул присадки.

На рис. 1 приведена временная зависимость количества кластеров, образующихся путем димеризации или тримеризации молекул присадки в модельной системе. Четко видно, что кластеры являются неустойчивыми, время их жизни составляет порядка 500 пс. Поскольку кластеры постоянно образуются и распадаются, в системе в среднем существует как минимум один кластер молекул присадки. На рис. 2 приведен пример мгновенной конформации типичного димера молекул присадки, стабилизированного водородной связью.

Как следует из рис. 3, молекулы этанола преимущественно ориентированы перпендикулярно к молекуле присадки (максимум в районе 90°). Среднее количество молекул этанола

Таблица 3. Рассчитанные значения водородных связей между компонентами моделируемой системы

Система	Среднее количество водородных связей
Этанол–этанол (без присадки)	$0,9537 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
Этанол–этанол (с присадкой)	$0,9035 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
Присадка–этанол	$6,772 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
Присадка–присадка	
всего	$1,042 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
внутри одной молекулы	$0,853 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
между разными молекулами	$0,189 \pm 1 \cdot 10^{-3}$

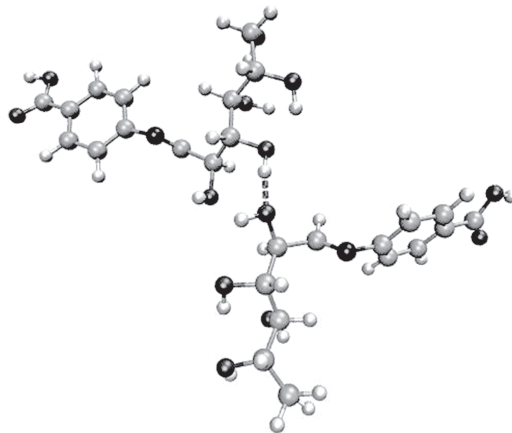


Рис. 2. Пример димера молекул присадки, стабилизированного водородной связью (показана пунктиром)

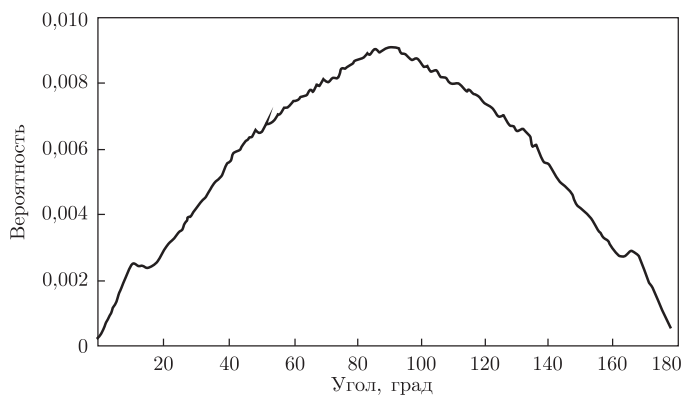


Рис. 3. Распределение ориентации молекул этанола относительно длинной оси молекулы присадки для первой сольватной оболочки

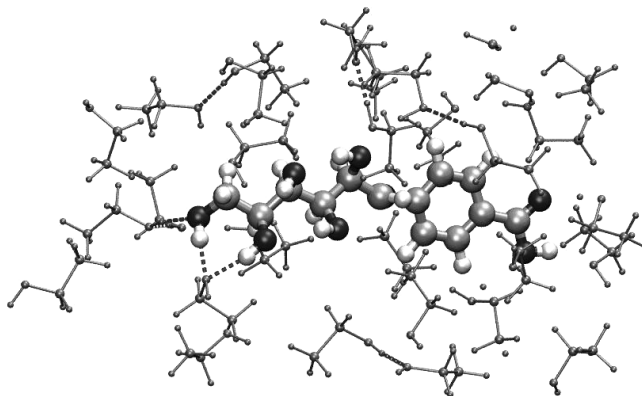


Рис. 4. Типичная конформация структурированной первой сольватной оболочки молекулы присадки. Водородные связи показаны пунктирными линиями

в первой сольватной оболочке присадки составляет 37 молекул. Таким образом, вокруг молекул присадки образуется хорошо структурированный слой радиально ориентированных молекул этанола, стабилизированный сеткой водородных связей (рис. 4).

По результатам расчетов методом молекулярной динамики установлено, что введение синтезированной присадки в среду этанола, который является компонентом смесевых спирто-бензиновых альтернативных топлив, способствует повышению плотности системы спирт-присадка, уменьшению коэффициента диффузии в такой среде, а также ее значительному структурированию. Структурирование происходит за счет образования комплексов, стабилизированных водородными связями, которые состоят из молекулы присадки, окруженной оболочкой из ~ 37 радиально ориентированных молекул этанола. Кроме того, в системе формируются метастабильные димеры и тримеры из молекул присадки с временем жизни порядка 0,5 нс. В зоне работы пар трения на разрушение этих микроструктур требуется дополнительная затрата энергии, прежде чем наступит “схватывание” поверхностей, что приводит к значительному повышению несущей способности топлива.

Цитированная литература

1. Ковтун Г. Альтернативні моторні палива // Вісн. НАН України. – 2005. – № 2. – С. 19–27.
2. Пилявский В. С., Полушкин Е. В., Каменева Т. М. О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей // Катализ и нефтехимия. – 2013. – № 22. – С. 37–41.
3. Ellis G. P. Characterisation of aldopentoses and aldohexoses // Chem. and Ind. – 1966. – P. 902–903.
4. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation // J. Chem. Theory Comput. – 2008. – 4, No 3. – P. 435–447.
5. Duan Y., Wu C., Chowdhury S., Lee M. C., Xiong G., Zhang W., Yang R., Cieplak P., Luo R., Lee T., Caldwell J., Wang J., Kollman P. A point-charge force field for molecular mechanics simulations of proteins based on condensed-phase quantum mechanical calculations // J. Comput. Chem. – 2003. – 24, No 16. – P. 1999. – 2012.
6. Sousa da Silva A. W., Vranken W. F. ACPYPE – AnteChamber PYthon Parser interfAcE // BMC Research Notes. – 2012. – 5, No 1. – P. 367.
7. Gaussian 09, Revision D. 01. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // J. Chem. Phys. – 2007. – 126, No 1. – 014101.
9. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. – 1984. – 81, No 8. – 3684–3690.
10. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E., Berendsen H. J. GROMACS: fast, flexible, and free // J. Comput. Chem. – 2005. – 26, No 16. – P. 1701–1718.
11. Yesylevskyy S. O. Pteros: Fast and easy to use open-source C++ library for molecular analysis // J. Comput. Chem. – 2015. – 33, No 19. – P. 1632–1636.
12. Yesylevskyy S. O. Pteros 2.0: Evolution of the fast parallel molecular analysis library for C++ and Python // J. Comput. Chem. – 2015. – 36, No 19. – P. 1480–1488.

References

1. *Kovtun G. A.* Visnik NAN Ukraine, 2005, No 2: 19–27 (in Ukrainian).
2. *Piljavsky V. S., Polunkin E. V., Kameneva T. M.* Kataliz i neftehimia, 2013, No 22: 37–41(in Russian).
3. *Ellis G. P.* Chem. and Ind., 1966: 902– 903.
4. *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. J.* Chem. Theory Comput., 2008, **4**, No 3: 435–447.
5. *Duan Y., Wu C., Chowdhury S., Lee M. C., Xiong G., Zhang W., Yang R., Cieplak P., Luo R., Lee T., Caldwell J., Wang J., Kollman P. J.* Comput. Chem., 2003, **24**, No 16: 1999–2012.
6. *Sousa da Silva A. W., Vranken W. F.* BMC Research Notes, 2012, **5**, No 1: 367.
7. *Gaussian 09*, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M. J.* Chem. Phys. , 2007, **126**, N 1: 014101.
9. *Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R.* J. Chem. Phys., 1984, **81**, No 8: 3684–3690.
10. *Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E., Berendsen H. J. J.* J. Comput. Chem., 2005, **26**, No 16: 1701–1718.
11. *Yesylevskyy S. O.* J. Comput. Chem., 2015, **33**, No 19: 1632–1636.
12. *Yesylevskyy S. O.* J. Comput. Chem., 2015, **36**, No 19: 1480–1488.

Поступило в редакцію 07.10.2015

**О. О. Божко¹, С. О. Єсилевський², Є. К. Чернявський², Є. В. Шелудько¹,
В. С. Пилявський¹, Є. В. Полункін¹, Ю. І. Богомолів¹**

¹Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України, Київ

²Інститут фізики НАН України, Київ

E-mail: fluortribo@rambler.ru, yesint@gmail.com

Підвищення несучої здатності етанолу як компонента альтернативного моторного палива: експеримент і молекулярне моделювання

Синтезовано основу Шиффа, яка містить фрагменти D-глюкози і бензойної кислоти. Показано, що введення цієї добавки в етиловий спирт — компонент альтернативного палива — істотно (у 1,7–3,6 рази) підвищує його несучу здатність. Методом повноатомної класичної молекулярної динаміки вивчено вплив присадки на структуроутворення в середовищі етанолу. Показано, що додавання присадки до етанолу збільшує густину суміші і зменшує коефіцієнт дифузії етанолу. Структурування відбувається за рахунок утворення комплексів, стабілізованих водневими зв'язками, які складаються з молекули присадки, оточеної оболонкою з ~37 орієнтованих молекул етанолу. Крім того, в системі формуються мета-стабільні димери і тримери молекул присадки з часом життя порядку 0,5 нс.

Ключові слова: основа Шиффа, несуча здатність, структуроутворення, молекулярна динаміка, водневий зв'язок, альтернативне паливо.

Ye. O. Bozhko¹, S. O. Yesylevskyy², Ye. K. Cherniavskiy², Ye. V. Sheludko¹,
V. S. Piljavsky¹, Ye. V. Polunkin¹, Yu. I. Bogomolov¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

²Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: fluortribo@rambler.ru, yesint@gmail.com

Increasing the bearing capacity of ethanol as a component of alternative motor fuel: experiments and molecular modeling

A Schiff base containing fragments of D-glucose and benzoic acid is synthesized. It is shown that the introduction of this additive into ethyl alcohol – alternative fuels component – significantly (1.7–3.6 times) increases its bearing capacity. The effect of additives on the structure formation in ethanol is studied by the method of complete atomic classical molecular dynamics. Adding the additive to ethanol increases the mixture density and decreases the diffusion coefficient of ethanol. Structuring occurs due to the formation of complexes stabilized by hydrogen bonds, which consist of an additive molecule surrounded by a shell of ~37 oriented ethanol molecules. Moreover, metastable dimers and trimers of an additive molecule are formed with a lifetime of about 0.5 ns.

Keywords: Schiff base, load-bearing capacity, structure formation, molecular dynamics, hydrogen bonds, alternative fuel.