

УДК 539.192

**Я. В. Завадский, Е. А. Беляева, Ю. Б. Высоцкий (ДонНТУ)****КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ**

*В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ был проведен квантово-химический анализ димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/воздух. В результате конформационного анализа установлено наличие семи устойчивых конформаций мономеров эфиров, шесть из которых являются попарно зеркальными изомерами. Рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров из простых веществ. Показано, что данные параметры линейно зависят от длины углеводородного радикала. Исходя из оптимизированных структур мономеров, были построены четыре структуры димеров. Для них были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) димеризации; показано, что эти характеристики ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.*

**Ключевые слова:** термодинамические параметры, димеризация, граница раздела фаз, мономер, метиловые эфиры, метод РМЗ, корреляция, пленки ПАВ.

*У рамках квантово-хімічного напівемпіричного методу РМЗ було проведено квантово-хімічний аналіз димеризації метилових ефірів карбонових кислот на поверхні розділу фаз вода/повітря. У результаті конформаційного аналізу встановлено наявність семи стійких конформацій мономерів ефірів, шість з яких є попарно дзеркальними ізомерами. Розраховані термодинамічні параметри утворення мономерів з простих речовин. Показано, що дані параметри лінійно залежать від довжини вуглеводневого радикала. Виходячи з оптимізованих структур мономерів, були побудовані чотири структури димерів. Для них були розраховані термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гібса) димеризації; показано, що ці характеристики східчасто залежать від довжини вуглеводневого радикала.*

**Ключові слова:** термодинамічні параметри, димеризация, межа розділу фаз, мономер, метилові ефіри, метод РМЗ, кореляція, плівки ПАВ.

**Введение.** В предыдущих работах были рассмотрены структурные и термодинамические параметры кластеризации насыщенных [1] и моноеновых карбоновых кислот [2,3]. В продолжение этих работ в данной статье изучены закономерности димеризации метиловых эфиров насыщенных неразветвленных карбоновых кислот (от метановой до пентадекановой).

Известно, что сложные эфиры находят широкое применение, как в быту, так и в промышленности. Многие из них обладают приятным запахом и поэтому используются при производстве косметики, парфюмерии, мыла и освежителей воздуха. Некоторые сложные эфиры используются в медицине, так как обладают антибактериальным, жаропонижающим, антисептическим действием. Многие сложные эфиры используются в производстве высокомолекулярных со-

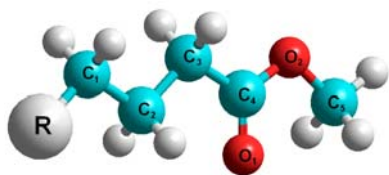
единений в качестве растворителей, пластификаторов и мономеров для полимеризации. Эфиры высших карбоновых кислот являются неионогенными ПАВ, которые используются в легкой и пищевой промышленности, а также в фармацевтике. Сложные эфиры являются сырьем для получения многих других соединений [4].

Наиболее широко изучены эфиры жирных карбоновых кислот с 12÷18 атомами углерода в цепи. Для некоторых из них [5, 6] определены структуры монослоев, а также тип и параметры кристаллической решетки; в то же время термодинамические параметры образования монослоев не были изучены. В этой статье в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ был проведен расчет термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования и димеризации метиловых эфиров карбо-

вых кислот с длиной углеводородного радикала от 6 до 15 метиленовых звеньев.

**Обсуждение результатов.** Как и ранее [1–3,7,8], первым этапом данной работы был конформационный анализ мономеров эфиров с общей формулой  $C_nH_{2n+1}COOCH_3$  (где  $n = 2 - 15$ ).

Из рис. 1 видим, что атом кислорода  $O_2$  является фурановым, а значит, атомы  $C_4$ ,  $O_2$  и  $C_5$  лежат в одной плоскости.

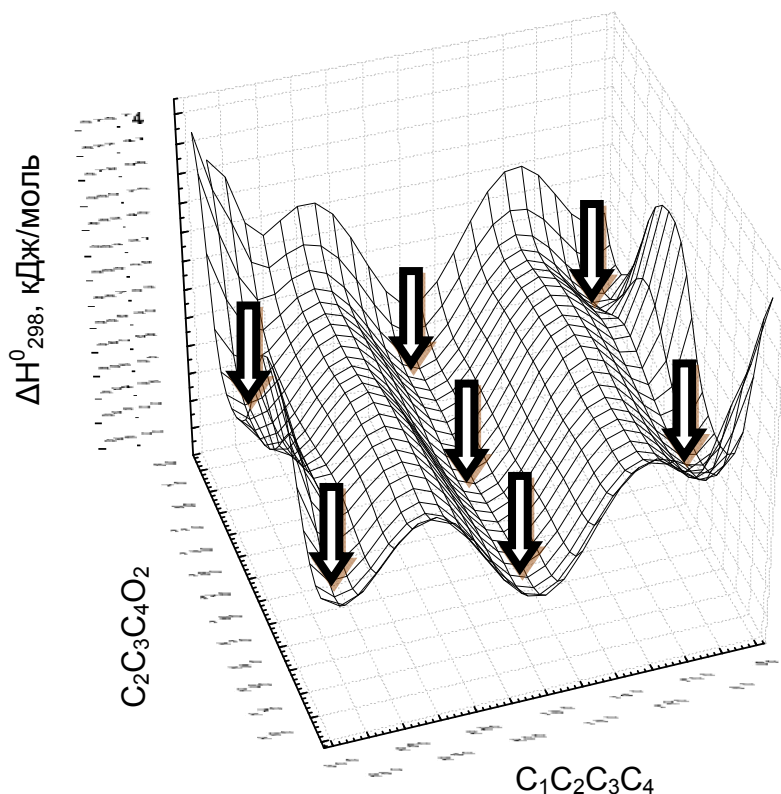


**Рис. 1.** Геометрическая структура молекулы эфира (R – жирный углеводородный радикал)

В то же время, атом  $C_4$  находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, поэтому атомы  $C_4$ ,  $O_1$ ,  $O_2$  и  $C_3$  также лежат в одной плоскости. Следовательно, атомы  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $O_1$ ,  $O_2$  и  $C_5$  компланар-

ны. Поэтому торсионные углы  $C_2C_3C_4O_1$  и  $C_3C_4O_2C_5$  могут принимать значения  $0^\circ$  и  $180^\circ$ . Таким образом, возможны 4 их сочетания. Однако построение регулярных монослоев на основе мономеров с величинами углов  $C_2C_3C_4O_1$  и  $C_3C_4O_2C_5$   $180^\circ$  и  $0^\circ$ , и  $0^\circ$  и  $0^\circ$  стерически затруднено, поэтому имеет смысл рассматривать момеры с величинами углов  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , и  $180^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно. В данной работе изучены структуры, построенные на основе мономера  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

Для того, чтобы определить, каким образом взаимно ориентированы функциональная группа и углеводородный радикал, были проварьированы (от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом в  $10^\circ$ ) значения торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$ ,  $C_2C_3C_4O_2$  (см. рис. 1), в результате чего была построена соответствующая зависимость (рис. 2).



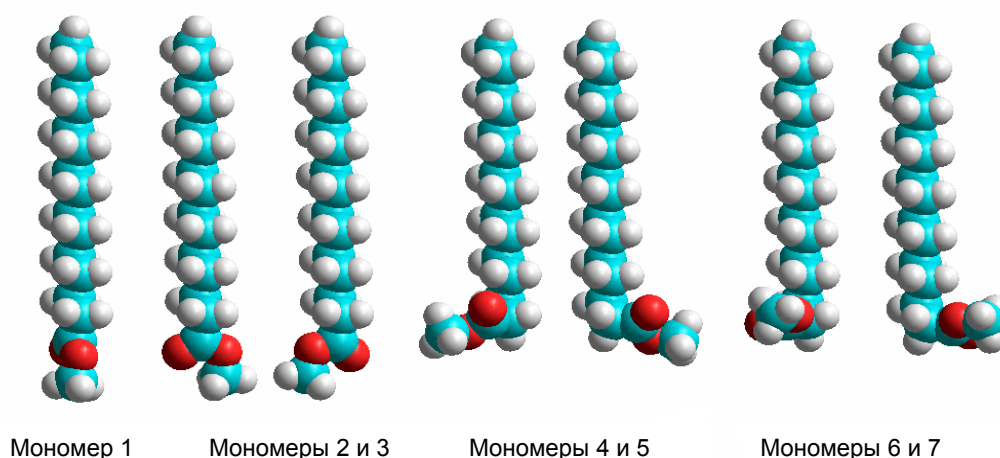
**Рис. 2.** Зависимость стандартной энтальпии образования мономера от значений торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$  и  $C_2C_3C_4O_2$

Анализ данной поверхности показал наличие 7 минимумов (указаны стрелками на рис. 2), которые соответствуют 7 конформациям мономеров. Кроме того, шесть мономеров (2 и 3, 4 и 5, 6 и 7) попарно зеркальны, величины их торсионных углов указаны в табл. 1.

В окрестностях данных минимумов был проведен дополнительный анализ. Полученные оптимизированные структуры мономеров показаны на рис. 3.

**Таблица 1.** Значения торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$  и  $C_2C_3C_4O_2$  в мономере

Название	Значение угла $C_1C_2C_3C_4$ , °	Значение угла $C_2C_3C_4O_2$ , °
Мономер 1	180	180
Мономер 2	180	100
Мономер 3	180	260 (-100)
Мономер 4	72	81
Мономер 5	288 (-72)	279 (-81)
Мономер 6	73	238 (-122)
Мономер 7	287 (-73)	122



**Рис. 3.** Оптимизированные геометрические структуры мономеров эфиров

Термодинамические характеристики образования мономеров эфиров из простых веществ были рассчитаны в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3. В табл. 2 приведены результаты расчетов энтальпии образования, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования для рассмотренных рядов мономеров (число метиленовых фрагментов  $n$  варьировали от 2 до 15). Так как мономеры 3, 5 и 7 являются зеркальными конформерами мономеров 2, 4 и 6 соответственно, то их термодинамические параметры попарно равны в пределах погрешности.

Используя значения термодинамических параметров, приведенных в табл. 2, были построены регрессионные зависимости  $\Delta H_{298, mon}^0$ ,

$S_{298, mon}^0$  и  $\Delta G_{298, mon}^0$  от числа метиленовых звеньев. Как и для исследованных ранее кислот [1-3], тиоспиртов [7], аминов [8], они имеют линейный характер. Параметры данных регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл. 3.

Коэффициенты корреляции для энтальпии образования превышают 0,99999, для абсолютной энтропии – 0,999. Для всех рассмотренных уравнений угловые коэффициенты близки, что позволяет объединить корреляции в одну:

$$\Delta H_{298, mon}^0 = -(22,63 \pm 0,04) \cdot n - (365,61 \pm 0,38)$$

$$(R = 0,9998; S = 1,22 \text{ кДж/моль}; N=56)$$

$$S_{298, mon}^0 = (31,49 \pm 0,11) \cdot n + (299,83 \pm 1,03)$$

$$(R=0,9993; S = 3,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}; N=56)$$

$$\Delta G_{298, mon}^0 = (8,59 \pm 0,07) \cdot n - (312,64 \pm 0,64)$$

$$(R = 0,997; S = 2,04 \text{ кДж/моль}; N = 56)$$

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования мономеров эфиров

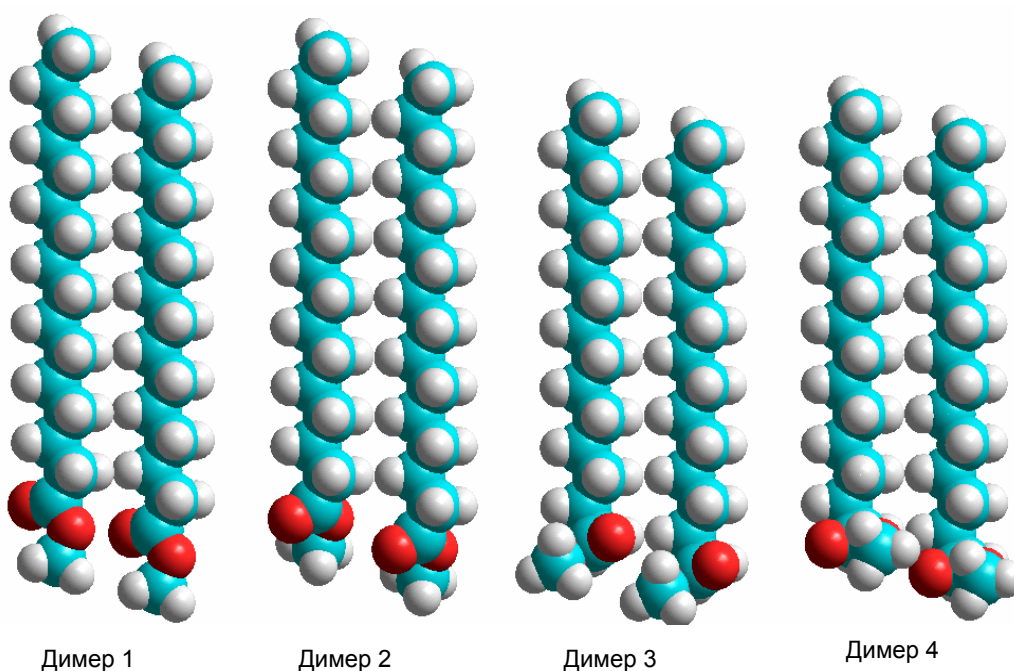
Мономер 1							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-411,50	373,52	-299,29	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-570,19	587,59	-237,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-434,36	398,98	-289,12	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-592,86	618,49	-228,81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-456,83	431,46	-280,68	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-615,55	649,68	-220,18
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-479,52	460,67	-271,46	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-638,22	682,01	-211,88
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-502,16	492,06	-262,85	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-660,91	712,97	-203,19
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-524,84	523,79	-254,38	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-683,59	745,08	-194,84
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-547,50	554,72	-245,66	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-706,27	775,52	-185,98
Мономер 2(3)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,18	-295,87	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-570,48	584,94	-237,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-434,64	394,28	-288,01	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-593,16	616,17	-228,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-457,18	425,81	-279,34	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-615,84	648,12	-220,01
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-479,82	458,03	-270,98	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-638,52	678,74	-211,21
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-502,47	489,65	-262,44	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-661,20	710,01	-202,63
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-525,14	522,18	-254,20	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-683,88	740,43	-193,74
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-547,80	556,75	-246,56	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-706,57	772,01	-185,23
Мономер 4(5)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,12	-295,85	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-567,71	580,87	-233,05
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-431,72	389,11	-283,54	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-590,40	612,45	-224,54
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-454,43	421,06	-275,17	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-613,08	643,43	-215,84
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-477,00	453,52	-266,81	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-635,76	675,15	-207,38
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-499,70	485,02	-258,29	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-658,44	706,58	-198,82
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-522,36	517,45	-250,01	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-681,12	737,62	-190,14
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-545,04	548,65	-241,38	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-703,81	768,30	-181,37
Мономер 6(7)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,31	-295,91	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-568,25	582,85	-234,18
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-432,38	390,2	-284,53	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-590,94	613,35	-225,35
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-454,97	422,94	-276,27	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-613,61	645,73	-217,07
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-477,58	454,98	-267,83	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-636,29	676,37	-208,27
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-500,24	487,01	-259,42	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-658,98	707,66	-199,67
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-522,90	519,06	-251,03	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-681,66	738,24	-190,86
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-545,58	550,66	-242,52	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-704,34	768,77	-182,04

**Таблиця 3.** Корреляционные уравнения вида  $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$  мономеров эфиров, где  $n$  – число метиленовых звеньев,  $S$  – стандартное отклонение

Мономер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$S$
1	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,04$	$-366,2 \pm 0,04$	0,06
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,53 \pm 0,13$	$303,82 \pm 1,31$	1,81
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,62 \pm 0,03$	$-315,13 \pm 0,33$	0,52
2(3)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,04$	$-366,5 \pm 0,43$	0,05
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,46 \pm 0,1$	$301,23 \pm 1,04$	1,44
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,53 \pm 0,03$	$-313,65 \pm 0,28$	0,46
4(5)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,02$	$-363,7 \pm 0,02$	0,03
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,62 \pm 0,05$	$295,3 \pm 0,55$	0,76
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,60 \pm 0,06$	$-310,45 \pm 0,56$	0,90
6(7)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,03$	$-364,3 \pm 0,03$	0,05
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,55 \pm 0,08$	$297,4 \pm 0,81$	1,12
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,60 \pm 0,04$	$-311,33 \pm 0,41$	0,66

Исходные структуры димеров исследуемых эфиров были получены на основе оптимизированных структур соответствующих мономеров, причем для построения каждого димера использовались два одинаковых мономера т.к. на основании димеров, по-

строенных из различных конформаций мономеров, построение бесконечного регулярного монослоя невозможно. Структуры оптимизированных конформаций димеров представлены на рис. 4.



**Рис. 4.** Оптимизированные геометрические структуры димеров эфиров

Для полученных соединений были рассчитаны термодинамические параметры их образования. Так, в табл. 4 представлены стандартные энтальпии  $\Delta H^{\text{dim}}$ , энтропии  $\Delta S^{\text{dim}}$  и энергии Гиббса  $\Delta G^{\text{dim}}$  димеризации эфиров нормального строения общей формулой  $C_nH_{2n+1}COOCH_3$  (где  $n = 6 - 15$ ).

Термодинамические характеристики димеризации рассчитывались по следующим формулам: энтальпия

$\Delta H^{\text{dim}} = \Delta H_{298}^0 - 2 \cdot \Delta H_{298, \text{mon}}^0$ , энтропия  $\Delta S^{\text{dim}} = S_{298}^0 - 2 \cdot S_{298, \text{mon}}^0$  и энергия Гиббса  $\Delta G^{\text{dim}} = \Delta H^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S^{\text{dim}}$  (где  $\Delta H_{298, \text{mon}}^0$  и  $S_{298, \text{mon}}^0$  — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров;  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  — стандартные энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих димеров).

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров эфиров в приближении метода РМЗ

Димер 1							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-37,13	-196,98	21,57	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-59,68	-251,94	15,40
$C_7H_{15}COOCH_3$	-38,87	-204,82	22,16	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-68,29	-274,93	13,64
$C_8H_{17}COOCH_3$	-47,47	-221,93	18,67	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-70,07	-279,46	13,21
$C_9H_{19}COOCH_3$	-49,25	-230,41	19,42	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-78,60	-302,14	11,43
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-57,83	-248,46	16,21	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-80,48	-302,65	9,71
Димер 2							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-36,38	-194,18	21,48	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-58,86	-252,35	16,34
$C_7H_{15}COOCH_3$	-38,11	-203,64	22,58	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-67,49	-272,09	13,59
$C_8H_{17}COOCH_3$	-46,73	-227,44	21,04	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-69,25	-275,20	12,76
$C_9H_{19}COOCH_3$	-48,48	-228,15	19,51	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-77,88	-293,48	9,58
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-57,10	-245,69	16,11	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-79,66	-300,19	9,80
Димер 3							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-30,08	-148,55	14,19	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-53,19	-220,67	12,57
$C_7H_{15}COOCH_3$	-32,41	-169,95	18,23	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-61,07	-237,40	9,67
$C_8H_{17}COOCH_3$	-40,33	-180,53	13,47	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-63,57	-247,55	10,20
$C_9H_{19}COOCH_3$	-42,80	-195,96	15,59	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-71,47	-260,13	6,05
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-50,68	-212,20	12,56	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-73,99	-270,51	6,62
Димер 4							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-30,08	-153,24	15,58	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-53,19	-221,58	12,84
$C_7H_{15}COOCH_3$	-32,41	-169,92	18,22	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-61,17	-235,18	8,91
$C_8H_{17}COOCH_3$	-40,40	-181,70	13,74	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-63,61	-248,64	10,49
$C_9H_{19}COOCH_3$	-42,76	-195,77	15,58	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-71,56	-259,69	5,83
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-50,78	-211,56	12,26	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-73,97	-266,83	5,55

Были построены корреляционные зависимости  $\Delta H^{\text{dim}}$ ,  $\Delta S^{\text{dim}}$  и  $\Delta G^{\text{dim}}$  для приведенных соединений от длины углеводородного радикала (n). Они имеют ступенчатый характер.

Параметры соответствующих регрессионных зависимостей от числа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  взаимодействий ( $K_a$ ) приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации эфиров  $y = (a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b)$ , S – стандартное отклонение

Система	$\Delta H^{\text{dim}}$ , кДж/моль		
	(a ± Δa)	(b ± Δb)	S
Димер 1	-10,39 ± 0,23	-6,81 ± 1,17	1,01
Димер 2	-10,38 ± 0,22	-6,08 ± 1,13	0,98
Димер 3	-10,38 ± 0,30	-0,07 ± 1,55	1,33
Димер 4	-10,40 ± 0,17	-4,19 ± 0,88	0,76
$\Delta S^{\text{dim}}$ , Дж/моль·К			
Димер 1	-25,40 ± 0,74	-124,37 ± 3,82	3,29
Димер 2	-24,17 ± 0,86	-128,38 ± 4,47	3,85
Димер 3	-25,65 ± 1,65	-86,14 ± 8,59	7,39
Димер 4	-23,98 ± 0,33	-131,59 ± 1,72	1,48
$\Delta G^{\text{dim}}$ , Дж/моль·К			
Димер 1	-2,82 ± 0,13	30,25 ± 0,67	0,58
Димер 2	-3,17 ± 0,17	32,17 ± 0,86	0,74
Димер 3	-2,57 ± 0,22	24,92 ± 1,15	0,99
Димер 4	-3,25 ± 0,21	35,02 ± 1,08	0,93

Коэффициенты корреляции для энтальпии димеризации превышают 0,99, для энтропии димеризации — 0,98.

Следует отметить, что для всех рассмотренных кластеров угловые коэффициенты регрессионных зависимостей энтальпии и энтропии димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  близки, что позволяет объединить эти корреляции в одну. При этом следует иметь в виду, что свободные члены этих корреляций различны и зависят от взаимной ориентации и, как следствие, взаимодействия функциональных групп в димере. Из табл. 5 видно, что вклады от взаимодействий функциональных групп в димерах 1 и димерах 2 в рассчитываемые термодинамические характеристики совпадают в пределах погрешности, тогда как соответствующие вклады от димеров

3 и 4 различаются как между собой, так и от вкладов аналогичных параметров димеров 1 и димеров 2. Кроме того, вклад от взаимодействия между функциональными группами в энтальпию димеризации для димеров 3 статистически незначим (см. табл. 5), поэтому он не представлен в корреляционной зависимости энтальпии димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ . Таким образом, при построении общих корреляционных зависимостей термодинамических параметров от числа межмолекулярных взаимодействий выделяли три типа взаимодействий между «головами» мономеров в димере. Ниже приведена общая корреляция стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий:

$$\Delta H^{\text{dim}} = -(10,39 \pm 0,12) \cdot K_a - (6,44 \pm 0,62) \cdot n_{12} - (4,28 \pm 0,67) \cdot n_4$$

$$(R = 0,999; S = 1,03 \text{ кДж/моль}; N = 40)$$



$$\Delta S^{\text{dim}} = -(24,93 \pm 0,50) \cdot K_a - (125,65 \pm 2,71) \cdot n_{1,2} - (90,16 \pm 2,89) \cdot n_3 - (126,87 \pm 2,89) \cdot n_4$$

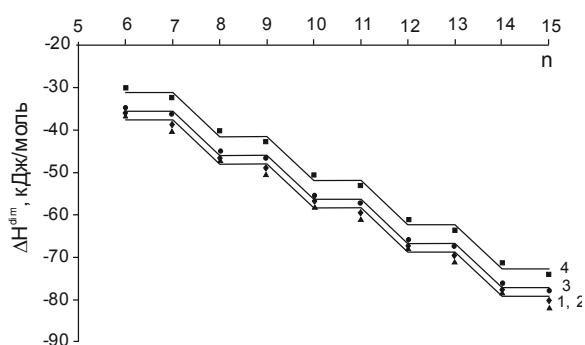
(R = 0,999; S = 4,49 Дж/моль·К; N = 40)

$$\Delta G^{\text{dim}} = -2,96 \pm 0,10 \cdot K_a + (31,00 \pm 0,53) \cdot n_{1,2} + (26,84 \pm 0,57) \cdot n_3 + (33,52 \pm 0,57) \cdot n_4$$

(R = 0,998; S = 0,88 кДж/моль; N = 40)

где  $K_a$  – число межмолекулярных  $\text{CH} \cdots \text{HC}$  взаимодействий;  $n_{1,2}$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 1 и 2;  $n_3$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 3;  $n_4$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 4.

Из приведенных зависимостей



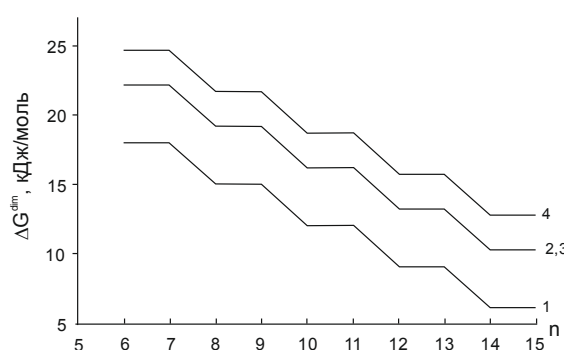
**Рис. 5.** Зависимость изменения энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала (1,2 – димеры 1 и 2; 3 – димер 4; 4 – димер 3)

Видим, что зависимости носят ступенчатый характер. На данных рисунках сплошными линиями представлены регрессионные зависимости, а точками — результаты прямого расчета; как видно, они достаточно хорошо лежат на кривых регрессионных зависимостей.

**Выводы.** Таким образом, в данной работе был проведен анализ термодинамических параметров димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот насыщенного ряда на поверхности раздела фаз вода/воздух. Найдены 7 устойчивых конформаций мономеров, шесть из

видно, что угловым коэффициентом регрессии близок к угловому коэффициенту аналогичных регрессий для кислот [1-3], тиоспиртов [7], аминов [8], что указывает на одинаковый характер межмолекулярных  $\text{CH} \cdots \text{HC}$  взаимодействий.

Ниже приведены графики зависимостей энтальпии (рис. 5) и энергии Гиббса (рис. 6) димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот от числа метиленовых фрагментов в углеводородном радикале.



**Рис. 6.** Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала (1 – димер 3; 2 – димер 2; 3 – димер 1; 4 – димер 4)

которых являются попарно зеркальными. Рассчитаны их термодинамические параметры (энтальпия образования, абсолютная энтропия и энергия Гиббса образования); для соответствующих пар зеркальных мономеров эти параметры оказались близки в пределах погрешности. Получены регрессионные зависимости термодинамических параметров образования мономеров эфиров от числа метиленовых фрагментов в углеводородном радикале, они имеют линейный характер. Угловые коэффициенты зависимостей равны -22,63 для энтальпии



образования, 31,49 для абсолютной энтропии и 8,59 для энергии Гиббса образования, что хорошо согласуется с соответствующими параметрами карбоновых кислот [1-3], аминов [8], тиоспиртов [7]. Свободные члены зависимости больше соответствующих для других групп соединений [1-3,7,8] и равны -365,61 для энтальпии образования, 299,83 для абсолютной энтропии и -312,64 для энергии Гиббса образования, что связано с увеличением функциональной группы в молекуле эфира.

На основе четырех устойчивых конформаций мономеров (по одному из каждой пары зеркальных и мономера, не имеющего пары) построены структуры димеров и рассчитаны их

термодинамические параметры кластеризации. Получены регрессионные зависимости термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации димеров эфиров от числа межмолекулярных  $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$  взаимодействий. Эти зависимости имеют ступенчатый характер, что связано с числом межмолекулярных  $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$  взаимодействий, вносящих основной вклад в энергию кластеризации. Значения угловых коэффициентов близки к соответствующим параметрам карбоновых кислот, тиоспиртов, аминов [1-3,7,8], что говорит об одинаковой природе данного типа взаимодействий в кластерах, содержащих углеводородный радикал.

### Список использованной литературы

1. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, D. V. Muratov, F. L. Boldyreva, V.B. Fainerman, D.Vollhardt, R. Miller // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
2. Беляева Е.А. Термодинамика процесса димеризации некоторых цис-изомеров моноеновых карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/пар / Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип.134 (10). — С. 15–22.
3. Беляева Е.А. Термодинамические параметры димеризации транс-моноеновых карбоновых кислот на межфазной поверхности вода/воздух / Е.А. Беляева, Е.С. Фомина, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вип.187(17). — С. 21–28.
4. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th ed.). — 2001. — Vol. 09.
5. Weidemann G. Comparing Molecular Packing and Textures of Langmuir Monolayers of Fatty Acids and Their Methyl and Ethyl Esters / G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, F. Bringezu, K. de Meijere, and H. Möhwald // J. Phys. Chem. B. — 1998. — V. 102. — P. 148–153.
6. Xiuli Yue. Monolayers of mono- and bipolar palmitic acid derivatives / Xiuli Yue, Paul Steffen, Bodo Dobner, Gerald Brezesinski, Helmuth Möhwald // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — V 250. — P. 57–65.
7. Высоцкий Ю.Б. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации *n*-тиоспиртов на поверхности раздела фаз вода/пар / Ю.Б. Высоцкий, Е.А. Беляева, Д.В. Муратов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вип. 108. — С. 23–34.
8. Беляева Е.А. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации стеариламинов на поверхности раздела фаз вода/пар / Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2007. — Вип. 118(9). — С.16–27.

Поступила в редакцию 02.12.2011 г.

© Завадский Я.В., Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2012