

УДК 539.192

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ ФТОРСПИРТОВ
 $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

Ф.Л.Болдырева*, Е.А.Беляева**, Ю.Б.Высоцкий**,

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

**Донецкий национальный технический университет

Введение

Фторсодержащие вещества широко используют в материаловедении, медицине и применяют в качестве растворителей, поверхностно-активных, теплоизоляционных веществ, веществ переносящих кислород в крови и т.д. [1-3]. Свойства этих соединений, в конечном счете определяются пространственным строением их молекул. Вполне естественно, что соединения данного класса и их широкое применение вызывает большой интерес к изучению этих систем.

В наших предыдущих работах были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации насыщенных спиртов нормального строения $C_nH_{2n+1}OH$ [4-5] и фторспиртов следующего строения $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ [6-7] на поверхности раздела фаз вода/пар. В первом случае основной вклад в образование кластеров вносят только парные межмолекулярные водород-водородные взаимодействия, во втором – лишь межмолекулярные фтор-фтор взаимодействия. Вызывает интерес, сохраняются ли полученные ранее термодинамические закономерности кластеризации соединений, которые при кластерообразовании образуют как межмолекулярные Н-Н-связи так и F-F-связи. Данная работа является началом этих исследований: в ней была изучена димеризация соединений $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$ с числом CH_2 -групп ($k=4\div 14$), длина фторуглеводородной части, число групп CF_2 в которой совпадает с количеством межмолекулярных F-F – взаимодействий, изменялась от пяти до четырнадцати атомов углерода ($n=5\div 14$). В дальнейшем будут рассчитаны параметры кластеризации данного класса соединений.

Методы расчета

В представленной работе все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода PM3, так как, во-первых, данный метод достаточно хорошо воспроизводит термодинамические параметры [6], а, во-вторых, из всех полуэмпирических методов только PM3 учитывает межмолекулярные водород-водородные взаимодействия, позволяя адекватно описывать процесс кластеризации молекул ПАВ жирного ряда на поверхности раздела фаз вода/пар.

Оптимизация геометрических структур мономеров и димеров была проведена в рамках программного комплекса Морас2000, при этом был использован BFGS алгоритм, позволяющий корректно рассчитать параметры для соединений содержащих межмолекулярные связи [8]. Как уже указывалось в работах [4-6], для комплексов с межмолекулярными связями характерны колебания с частотой менее 100 см^{-1} , которые не учитываются при расчетах в Морас2000, поэтому соответствующие вклады были рассчитаны отдельно.

Обсуждение результатов

Мономеры. В работе [6] путем проведения конформационного анализа была определена наиболее устойчивая конформация мономера фторспиртов. Полученный конформер характеризуется величиной торсионного угла $SSOH\ 300^\circ$ (данный угол образован функциональной группой и радикалом). Поэтому в настоящей работе за основу были взяты соединения с данной величиной торсионного угла.

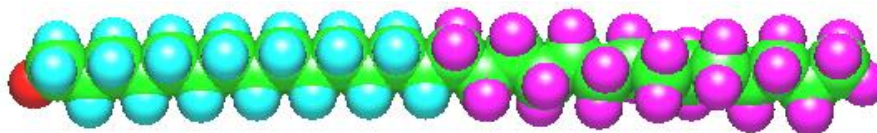


Рис.1. Оптимизированная структура наиболее энергетически выгодного мономера полифторспиртов на примере молекулы $C_{28}H_{28}F_{29}OH$

На рис.1 приведена геометрическая структура мономера с указанными геометрическими параметрами.

Затем были рассчитаны стандартные энтальпия, энтропия и свободная энергия образования мономеров из простых веществ, величины которых представлены в табл.1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики образования мономеров фторспиртов $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$ (T=298K)

k	n	$\Delta H_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S_1, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$\Delta G_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
5	4	-2570,98	-1221,72	-2206,91
6	4	-2976,14	-1379,41	-2565,08
7	4	-3381,44	-1536,15	-2923,67
8	4	-3786,65	-1693,51	-3281,99
9	4	-4191,67	-1851,00	-3640,07
10	4	-4597,02	-2008,55	-3998,47
11	4	-5002,16	-2165,14	-4356,95
12	4	-5407,37	-2322,44	-4715,28
13	4	-5812,53	-2480,17	-5073,44
14	4	-6217,70	-2637,55	-5431,71
5	6	-2617,20	-1430,68	-2190,86
6	6	-3022,44	-1587,81	-2549,27
7	6	-3427,68	-1745,31	-2907,58
8	6	-3832,74	-1902,76	-3265,72
9	6	-4238,10	-2059,13	-3624,48
10	6	-4643,25	-2216,72	-3982,67
11	6	-5048,4	-2374,78	-4340,72
12	6	-5453,34	-2531,18	-4699,05
13	6	-5858,88	-2688,56	-5057,69
14	6	-6263,98	-2846,56	-5415,71
5	8	-2662,89	-1640,00	-2174,17
6	8	-3068,12	-1797,37	-2532,51
7	8	-3473,37	-1954,52	-2890,92
8	8	-3878,53	-2111,40	-3249,33
9	8	-4283,71	-2268,46	-3607,71
10	8	-4688,93	-2425,98	-3965,99
11	8	-5094,16	-2583,36	-4324,32
12	8	-5499,35	-2740,93	-4682,55
13	8	-5904,57	-2898,14	-5040,93
14	8	-6309,71	-3055,44	-5399,19
5	10	-2708,4	-1849,96	-2157,11
6	10	-3113,58	-2007,56	-2515,33
7	10	-3518,84	-2164,88	-2873,71
8	10	-3924,05	-2321,55	-3232,23
9	10	-4328,99	-2476,04	-3591,13
10	10	-4734,43	-2636,08	-3948,88
11	10	-5139,65	-2792,53	-4307,48
12	10	-5544,88	-2951,93	-4665,21
13	10	-5949,58	-3106,21	-5023,93
14	10	-6354,66	-3260,49	-5383,04
5	12	-2753,78	-2060,55	-2139,74
6	12	-3159,10	-2216,87	-2498,47
7	12	-3564,32	-2374,46	-2856,73
8	12	-3969,47	-2530,70	-3215,32
9	12	-4374,46	-2685,33	-3574,23
11	12	-5184,73	-3003,50	-4289,69
12	12	-5590,21	-3161,89	-4647,97
13	12	-5994,87	-1221,72	-5006,04
14	12	-6399,93	-1379,41	-5364,63
5	14	-2799,19	-1536,15	-2122,48
6	14	-3204,42	-1693,51	-2480,90
7	14	-3609,53	-1851,00	-2838,86
8	14	-4014,90	-2008,55	-3197,79
10	14	-4597,02	-2322,44	-3592,18
11	14	-4643,25	-2480,17	-3595,46
k	n	$\Delta H_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S_1, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$\Delta G_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
12	14	-4688,93	-2637,55	-3597,86
13	14	-4734,43	-1430,68	-3599,84
14	14	-4825,04	-1587,81	-3665,78

В представленной таблице, в качестве иллюстрации, показаны термодинамические параметры образования для мономеров с четным числом CH_2 -групп. Используя полученные значения, как для четного так и для нечетного числа k , были получены регрессионные зависимости стандартных энтальпии и энтропии от числа CH_2 и CF_2 -групп. Данные зависимости, имеющие линейный характер, представлены ниже:

$$\Delta H_1 = -(454,65 \pm 0,12) - (405,17 \pm 0,01) \cdot n - (22,78 \pm 0,01) \cdot k, \quad (N=110, R= 0,9999, S = 0,27 \text{ кДж/моль}) \quad (1)$$

$$\Delta S_1 = (254,64 \pm 0,53) + (51,41 \pm 0,04) \cdot n + (31,48 \pm 0,04) \cdot k, \quad (N=110, R= 0,999, S = 1,27 \text{ Дж/моль}) \quad (2)$$

Здесь N – число точек, S – стандартное отклонение, R – коэффициент корреляции.

Сравнение угловых коэффициентов, полученных для CH_2 -групп с соответствующими значениями, полученными ранее для спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот и аминов, показывает, что они практически совпадают. Так угловые коэффициенты энтальпии образования для перечисленных классов соединений составили $-22,67$ – $-22,68$ кДж/моль, а для рассмотренных фторспиртов – $-22,78$ кДж/моль, что связано, по всей видимости с наличием фторуглеродной части радикала. Различие в значениях угловых коэффициентов энтропий несколько выше ($39,08$ Дж/моль·К для тиоспиртов [9], $38,40$ Дж/моль·К для карбоновых кислот [10], $39,28$ Дж/моль·К для аминов [11] и $31,48$ Дж/моль·К для изученных соединений (см. зависимости 1 и 2). Сравнение угловых коэффициентов, рассчитанных для CF_2 -групп также показало, что они практически совпадают с рассчитанными ранее в [6,7] и в данной работе (см. зависимости 1 и 2): для энтальпий образования $-405,20$ кДж/моль и $-405,17$ кДж/моль, для энтропий – $51,48$ Дж/моль·К и $51,40$ Дж/моль·К соответственно).

Димеры. Конформационный анализ, проведенный для димеров изученных в работе фторспиртов, показал, что и для них наиболее устойчивой является структура с координатами торсионных углов $\text{SSON} \ 300^0$ – 300^0 . Это видно из приведенной на рис.2 поверхности потенциальной энергии.

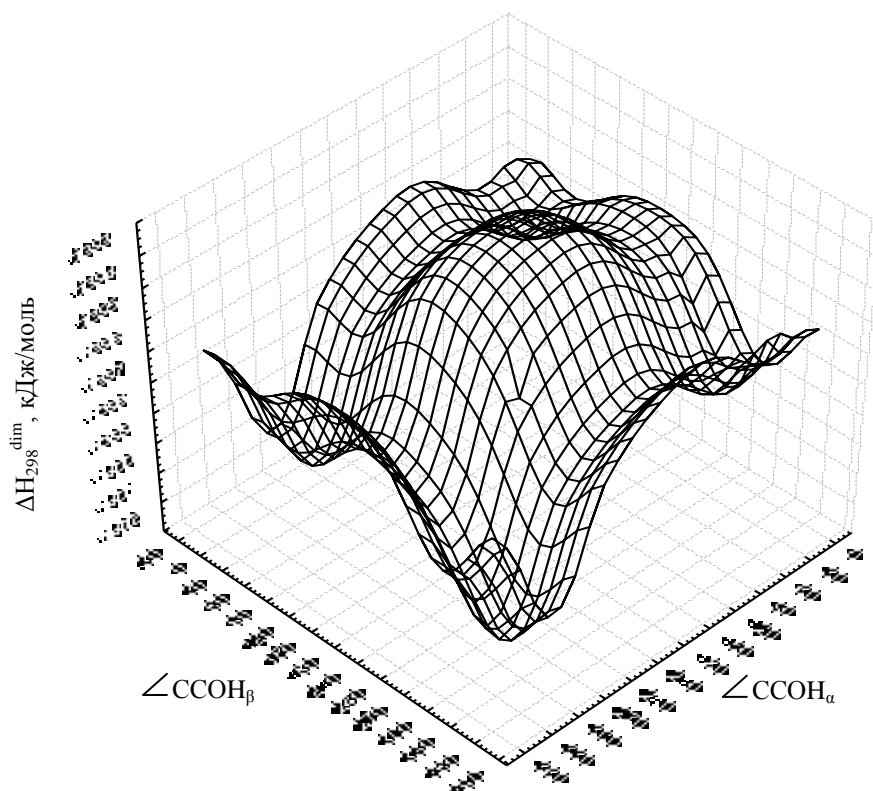


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии димера фторспиртов $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

Для всех изучаемых структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования, а также стандартные изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации. Вычисления проводили по следующим формулам: $\Delta H_{298}^{\text{dim}} = \Delta H_2 - 2 \cdot \Delta H_1$ (энтальпия димеризации), $\Delta S_{298}^{\text{dim}} = S_2 - 2 \cdot S_1$ (энтропия димеризации), $\Delta G_{298}^{\text{dim}} = \Delta H_{298}^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_{298}^{\text{dim}}$ (свободная энергия димеризации), где ΔH_2 и S_2 – энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих димеров, а ΔH_1 и S_1 – энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров. Все значения приводятся в табл.2.

Таблица 2. Термодинамические параметры димеризации фторспиртов $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$ (T=298K)

k	n	ΔH_{298}^{dim} , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^{dim} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^{dim} , кДж·моль ⁻¹
5	4	-72,48	-261,05	5,31
6	4	-85,05	-284,12	-0,38
7	4	-96,17	-297,98	-7,37
8	4	-106,70	-300,83	-17,06
9	4	-118,00	-310,79	-25,39
10	4	-128,22	-333,26	-28,91
5	5	-76,86	-292,48	10,29
6	5	-89,33	-296,49	-0,97
7	5	-101,40	-315,20	-7,47
8	5	-112,56	-314,24	-18,92
9	5	-122,12	-336,12	-21,96
10	5	-133,48	-342,42	-31,44
5	6	-85,42	-306,37	5,88
6	6	-98,15	-316,97	-3,70
7	6	-109,40	-327,16	-11,91
8	6	-119,30	-336,11	-19,14
9	6	-131,01	-349,73	-26,79
10	6	-140,67	-361,61	-32,91
5	7	-96,79	-316,62	-2,44
6	7	-107,02	-321,23	-11,29
7	7	-118,56	-336,43	-18,30
8	7	-129,26	-359,19	-22,23
9	7	-140,46	-377,92	-27,84
10	7	-150,57	-386,78	-35,31
5	8	-74,68	-283,60	9,84
6	8	-87,09	-293,87	0,49
7	8	-98,76	-307,59	-7,10
8	8	-109,82	-321,25	-14,08
9	8	-120,61	-334,67	-20,88
10	8	-131,72	-349,71	-27,51
5	9	-82,56	-284,08	2,10
6	9	-96,44	-312,85	-3,21
7	9	-107,62	-327,07	-10,15
8	9	-118,36	-339,78	-17,11
9	9	-128,98	-352,73	-23,87
10	9	-138,26	-362,26	-30,31
5	10	-92,23	-311,69	0,66
6	10	-106,08	-334,68	-6,35
7	10	-117,34	-348,42	-13,51
8	10	-127,81	-357,34	-21,33
9	10	-138,75	-375,33	-26,90
10	10	-149,35	-386,81	-34,08

В табл.2 приведены термодинамические характеристики димеризации до 10 CH₂- и 10 CF₂-групп, геометрическая структура исследуемого димера представлена на рис.3.

Так как димеры исследуемых соединений, как отмечалась выше, характеризуются наличием как Н-Н, так и F-F межмолекулярных связей, то регрессионные зависимости были построены от числа этих взаимодействий. Ниже приведены соответствующие объединенные корреляционные зависимости:

$$\Delta H_{298}^{dim} = -(5,75 \pm 2,23) - (10,87 \pm 0,17) \cdot n - (7,44 \pm 0,42) \cdot K_a \quad (N = 56; R = 0,994; S = 3,04) \quad (3)$$

$$\Delta S_{298}^{dim} = -(181,31 \pm 7,64) - (12,44 \pm 0,58) \cdot n - (16,05 \pm 1,44) \cdot K_a \quad (N = 56; R = 0,95; S = 10,42) \quad (4)$$

Рис.3. Оптимизированная геометрическая структура димера фторспиртов

Видим, что значения угловых коэффициентов для энтальпии и энтропии CH_2 -групп в целом отличаются от рассчитанных ранее для спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот и аминов: так для спиртов они составили соответственно $-10,30$ и $-17,86$ [4-5]; для тиоспиртов $-9,78$ и $-17,75$ [6]; для кислот $-10,28$ и $-22,52$ [7]; для аминов $-10,11$ и $-24,49$ [8], причем для энтропии эта разница менее ощутима. А для исследуемых соединений данные коэффициенты составили $-7,44$ и $-16,05$ (см. зависимости 3 и 4). Что говорит о том, что этот тип Н-Н-взаимодействия нельзя характеризовать как наиболее энергетически выгодный «а»-тип [4]. Такие различия возможно обусловлены наличием спиралевидной конформации фторуглеродной части радикала, которая, по всей видимости, влияет на характер межмолекулярных водород-водородных взаимодействий.

Были построены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от числа CF_2 -групп. Они имеют линейный характер и эквидистантны.

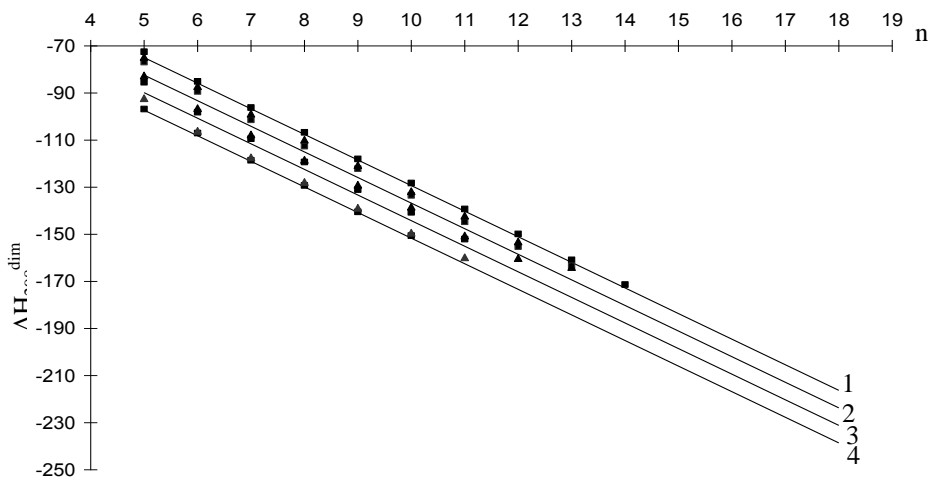


Рис.4. Зависимость стандартной энтальпии димеризации от длины фторированной цепи, содержащей (1) – 4 CH_2 -группы, (2) – 6 CH_2 -групп, (3) – 8 CH_2 -групп, (4) – 10 CH_2 -групп

Из рис. 4 видно, что результаты прямого расчета (обозначены точками) хорошо лежат на регрессионных прямых. Одинаковый угол наклона прямых характеризует одинаковый характер межмолекулярных фтор-фтор взаимодействий. Аналогичные зависимости имеют место и для энтропии димеризации. Следует отметить, что зависимости для рассчитанных термодинамических характеристик совпадают для четного и нечетного ряда с одинаковыми $\{k/2\}$, где $\{\}$ обозначает целую часть числа. Это связано с тем, что такие димеры имеют одинаковое количество межмолекулярных Н-Н-взаимодействий.

Эквидистантность прямых указывает на то, что введение в цепь фиксированного числа CH_2 -групп (в данном случае двух) ведет к изменению энергии на определенную величину, т.е. стандартные энтальпии, энтропии, а значит и свободные энергии, могут быть рассчитаны как сумма инкрементов групп, входящих в состав соединения. При фиксированном числе CF_2 -групп имеется линейная зависимость данных термодинамических характеристик от числа CH_2 -групп.

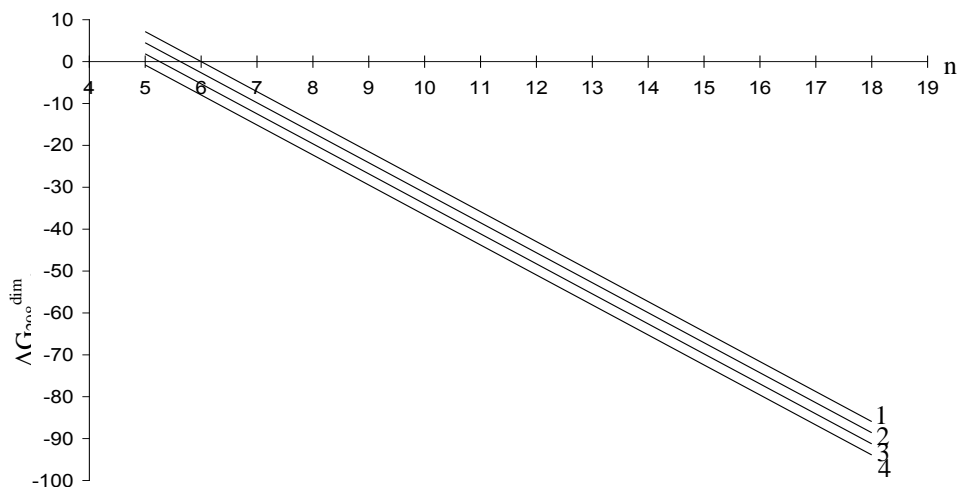


Рис.5. Зависимость стандартной энергии Гиббса димеризации от длины фторированной цепи, содержащей (1) – 4 CH_2 -группы, (2) – 6 CH_2 -групп, (3) – 8 CH_2 -групп, (4) – 10 CH_2 -групп

Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации от числа CF_2 -групп, представленная на рис.5, показывает, что и рост углеводородной и фторированной частей радикала понижает значение энергии Гиббса димеризации.

Выводы

Таким образом, в данной работе в рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры димеризации ряда фторспиртов с различным числом CH_2 -групп и CF_2 -групп на поверхности раздела фаз вода/пар. Коэффициенты корреляционных зависимостей мономеров, имеющие линейный характер, превышают 0,999, а стандартные отклонения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 составили соответственно 0,27 кДж/моль и 1,27 Дж/моль·К.

Показано, что термодинамические параметры димеризации исследуемых соединений линейно зависят от числа CF_2 -групп и ступенчато от числа CH_2 -групп, что свидетельствует, что Н-Н и F-F межмолекулярные взаимодействия вносят аддитивный вклад в значения энтальпии, энтропии и свободной энергии димеризации. Коэффициенты корреляционных зависимостей энергий димеризации превышают 0,90, а стандартные отклонения для ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 составили 3,04 кДж/моль и 10,42 Дж/моль·К соответственно.

РЕЗЮМЕ

У рамках напівемпіричного методу РМЗ було проведено конформаційний аналіз мономерів і димерів нормальних фторспиртів з варіюванням кількості CH_2 - та CF_2 -груп. Було побудовано поверхню потенційної енергії димерів від значення відповідних торсійних кутів. Для отриманих найбільш енергетично вигідної конформації димеру, що відповідає глобальному мінімуму, було розраховано термодинамічні параметри (ентальпії, ентропії та енергії Гіббса) димеризації. Наведені значення лінійно залежать від кількості CF_2 -груп і східчато від кількості CH_2 -груп.

SUMMARY

In frameworks semiempirical method PM3 the conformation analysis of monomers and dimers normal fluoroalkanols was conducted. The surfaces of potential energy of dimers on torsion angles were constructed. For conformstion of dimer corresponding to global minimum thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and energy of the Gibbs) were calculated. The dependences of these values are linear on the number of CF_2 - and are stepwise on the number of CH_2 -groups.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Watkins E.K., Jorgensen W.L. Perfluoroalkanes: Conformational Analysis and Liquid –State Properties from ab Initio and Monte Carlo Calculations // J. Phys. Chem. A, 2001. – V105. P.4118-4125.
2. Binks B.P., Fletcher P.D.I., Kotsev S.N, Tompson R.L. Adsorption and aggregation pf Semifluorinated alkanes in binary and ternary mixtures with hydrocarbon and fluorocarbone solvents // American Chemical Society 1997. – V.13. – P.6669-6682.
3. Rothlisberger U., Laasonen K., Klein M.L., The torsional potential of perfluoro n-alkanes: A density functional study // J. Phys. Chem. 1996. – V 104, №10. – P.3692.
4. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd n-Alcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2002. – V. 106. – P.11285-11294.
5. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 209 (2002). – P.1–14.
6. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Boldyreva F.L., Fainerman V.B., and Vollhardt D. Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2005. – V. 109. – P. 454-462.
7. Высоцкий Ю.Б., Брянецв В.С., Болдырева Ф.Л. Конформационный анализ мономеров и димеров фторспиртов $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в рамках полуэмпирического метода РМЗ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. 2006, в.108. – С. 34-46
8. Stewart, J. J. P. МОРАС 2000.00 Manual. Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, 1999.
9. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-thioalcohols at the Air/Water Interface // in print
10. Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D. and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Carboxy Acids at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2006. – V. 110. – P. 4717-4730
11. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Single Chain Fatty Amines at the Air/Water Interface // in print.

Надійшла до редакції 14.05.2007 р.