

УДК 539.192

**Ф.Л.Болдырева**, (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл.), **Е.А. Беляева**, канд. хим. наук, **Ю.Б. Высоцкий**, д-р. хим. наук., проф. (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», г.Донецк)

### ДИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ФТОРСПИРТОВ $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$ С ПРОТИВОПОЛОЖНЫМ НАПРАВЛЕНИЕМ ЗАКРУЧИВАНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

*В данной работе были изучены особенности димеризации изомеров фторспиртов с противоположным направлением закручивания фторуглеродных радикалов с общей формулой  $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$  на поверхности раздела фаз вода/воздух. В рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры образования и димеризации димеров фторспиртов, в которых спираль одного из мономеров закручена вправо, второго – влево. Показано, что самопроизвольная димеризация таких структур начинается длине фторуглеродного радикала 9-10 атомов углерода.*

**Ключевые слова:** фторспирты, термодинамические параметры, димеры, поверхность раздела вода/воздух.

#### Введение

Экспериментально установлено, что фторалканола, как и обычные алканола образуют устойчивые Лэнгмюровские монослои на поверхности раздела фаз вода/воздух [1]. В отличие от радикалов углеводородных поверхностно-активных веществ, радикалы фторуглеродных имеют спиралевидную форму, закручиваясь по или против часовой стрелки. В наших предыдущих работах мы рассматривали фторспирты строения  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ , причем структуры с закручиванием спирали по часовой стрелке мы обозначали, как П-изомеры, против часовой стрелки – как Л-изомеры. Структуры димеров получали соединением двух мономеров с одинаковым направлением закручивания спиралей. Для полученных димеров были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации на поверхности раздела фаз вода/пар [2-3]. Однако, в связи с тем, что мономеры фторспиртов имеют спиралевидную конфигурацию атомного остова, возможно существование оптических изомеров димеров и кластеров фторспиртов с противоположным направлением закручивания спирали. Целью данного исследования является изучение структуры и термодинамических характеристик димеров с противоположным направлением закручивания спиралей и получения регрессионных зависимостей термодинамических характеристик от количества F-F взаимодействий.

Как и в предыдущих работах [2-3], оптимизация структур мономеров и димеров, а также расчет их термодинамических параметров проводились в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ, в программном комплексе Морас2000. Оптимизация геометрических параметров проводилась по BFGS алгоритму, который позволяет корректно рассчитать параметры для соединений содержащих межмолекулярные взаимодействия [4].

## Обсуждение результатов

**Мономеры.** Известно, что радикалы фторспиртов спиралевидны. Полный поворот вокруг углеродного остова мономера атомы фтора совершают через каждые 12 звеньев (см. рис.1).



Рис.1. Оптимизированная структура мономера

Как и следовало ожидать, на термодинамические параметры мономеров такая периодичность влияния не оказывает, что было показано в наших работах на примере мономеров с П- и Л-закручиванием спирали [3,5,6]. Но для димеров, межмолекулярные взаимодействия, в которых зависят от взаимного расположения атомов фтора в мономерах, подобная периодичность строения должна влиять на характер изменения термодинамических характеристик димеризации.

**Димеры.** Как отмечалось выше, структурные и термодинамические характеристики мономеров фторспиртов, а также их димеров с одинаковым направлением закручивания спиралей были рассмотрены в работах [2-3]. В этих работах установлено, что характер термодинамических зависимостей для димеров с одинаковым направлением закручивания спиралей имеет линейный характер. Мы остановимся подробно на рассмотрении димера с различным направлением закручивания спиралей — левый-правый (Л-П).

Поскольку в случае каждого из димеров возможно существование нескольких конформеров, проводился конформационный анализ димеров (Л-П). В качестве конформационных координат выбраны два угла: угол вращения первого мономера вокруг своей оси ( $\varphi$ ) и угол вращения второго мономера вокруг первого мономера (вокруг той же оси) ( $\chi$ ). По остальным молекулярным координатам проводилась оптимизация. Соответствующая поверхность потенциальной энергии представлены на рис. 2.

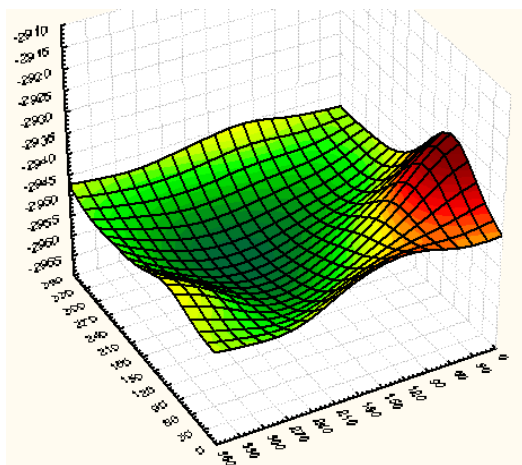


Рис.2. Потенциальная поверхность конформеризации димера с противоположным направлением закручивания спиралей

Из рисунка видно, что существует один глобальный минимум на поверхности, который соответствует торсионным углам  $90^\circ$  и  $165^\circ$ . Следует

отметить, что точки минимума на конформационной поверхности при других длинах цепи мы находили не из трудоемкого построения всей поверхности, а из отдельных расчетов вблизи минимумов, определенных при одной длине цепи, так как расстояния между атомами в мономере не меняются с изменением длины цепи.

В связи с противоположным направлением закручивания спиралей мономеров взаимное расположение атомов фтора в димере носит периодический характер (этот период составляет 13 фторуглеродных фрагментов). В данном периоде первые 6 атомов фтора находятся достаточно близко к друг другу (2.7 нм), образуя F-F взаимодействия, а следующие – достаточно далеко (более 2.7 нм). Это отражается на характере изменения их свойств в частности термодинамических параметров (см. табл.1), для которых также характерна данная периодичность.

В таблице 1. приведены результаты расчета стандартной энтальпии образования  $\Delta H_2$  и абсолютной энтропии  $S_2$  димеров для  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  ( $n=4-30$ ). Вычисления проводили по следующим формулам:  $\Delta H_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^0 - 2 \cdot \Delta H_1$  (энтальпия димеризации),  $S_{298}^{dim} = S_{298}^0 - 2 \cdot S_1$  (энтропия димеризации),  $\Delta G_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^{dim} - T \cdot \Delta S_{298}^{dim}$  (свободная энергия димеризации), где  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  – энтальпия и энтропия образования соответствующих димеров, а  $\Delta H_1$  и  $S_1$  – энтальпия и энтропия образования соответствующих мономеров.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры димеризации фторспиртов  $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mOH$  для  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  ( $n=4-30$ ) с противоположным направлением закручивания спиралей. ( $T=298K$ ), где  $k$  – число контактов

k	n	$\Delta H_{298}^{dim}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^{dim}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^{dim}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
4	4	-37.4594	-198.57	21.714
6	5	-43.1663	-194.65	14.84
6	6	-43.1078	-191.22	13.88
8	7	-57.3417	-221.20	8.57
8	8	-57.5844	-219.33	7.78
9	9	-74.8727	-245.69	-1.66
10	10	-81.0106	-252.63	-5.73
11	11	-88.2071	-258.70	-11.11
12	12	-104.487	-277.07	-21.92
12	13	-105.487	-281.05	-21.73
14	14	-125.679	-313.23	-32.34
14	15	-130.298	-374.79	-18.61
16	16	-144.076	-397.96	-25.48
16	17	-141.168	-390.29	-24.86
18	18	-159.017	-425.39	-32.25
18	19	-158.946	-421.81	-33.25
20	20	-177.962	-448.07	-44.44
20	21	-178.255	-444.56	-45.78
22	22	-197.753	-470.36	-57.58
23	23	-200.962	-477.60	-58.64
24	24	-212.924	-493.23	-65.94
25	25	-226.177	-515.77	-72.48
25	26	-234.038	-522.81	-78.24
27	27	-248.848	-553.00	-84.06
27	28	-249.651	-554.79	-84.32
29	29	-261.231	-565.89	-92.59
29	30	-258.527	-563.85	-90.50

Для рассчитанных структур можно выделить 2 периода, где  $n$  меняется от 8 до 20 и от 21 до 30 (в этот период должны войти структуры 31-33). На участках, где меняется  $n$  от 8 до 12 и 21 до 25 рассчитанные термодинамические параметры димеризации носят линейный характер, и число F-F контактов ( $k$ ) зависит от длины фторуглеродной цепи следующим образом:

$$k = n$$

При длинах  $n$  от 12 до 21 и 25 до 30 термодинамические параметры димеризации носят ступенчатый характер, и зависимость число контактов от длины фторуглеродной цепи может быть описано следующим выражением:

$$k = 2\left\{\frac{n}{2}\right\} + \left\{\frac{n}{13}\right\} - 1$$

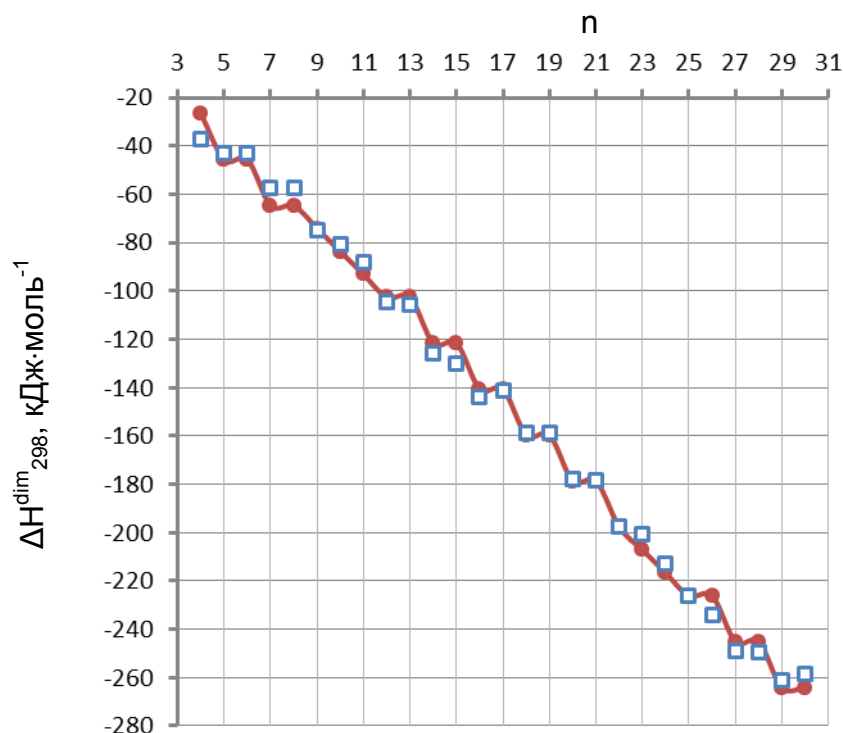
где  $\{ \}$  – целая часть от значения.

Был проведен регрессионный анализ термодинамических параметров от числа контактов ( $k$ ) и получены соответствующие зависимости:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = (11.27 \pm 2.24) - (9.50 \pm 0.12) \cdot k, \quad (N=27, R = 0.998, S = 4.77 \text{ кДж/моль}) \quad (1)$$

$$S_{298}^{\text{dim}} = -(99.88 \pm 8.96) - (16.73 \pm 0.49) \cdot k, \quad (N=27, R = 0.989, S = 19.10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}) \quad (2)$$

На рис.3 в качестве иллюстрации приведена зависимость энтальпии димеризации от длины фторуглеродной цепи.



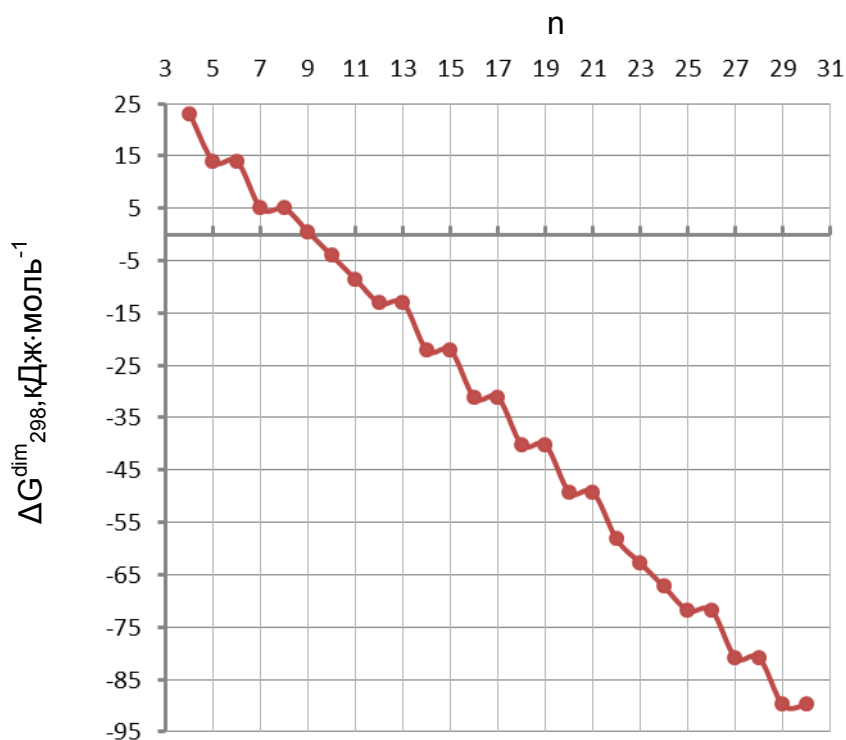
**Рис.3.** Зависимость энтальпии димеризации от числа атомов углерода во фторуглеродной цепи

Сплошной линией обозначены регрессионные кривые, а точками – результаты прямого расчета. Видим, что точки хорошо лежат на линиях, кроме того на представленных зависимостях четко видно чередование линейных и ступенчатых участков.

Исходя из предсказанных значений энтальпии и энтропии димеризации была рассчитана энергия Гиббса димеризации, которая отражается следующей зависимостью:

$$\Delta G_{298}^{\text{dim}} = (41.03 \pm 4.91) - (4.5 \pm 2.67) \cdot n, \quad (3),$$

которая представлена на графике на рис.4.



**Рис.4.** Зависимость энергии Гиббса от числа атомов углерода во фторуглеродной цепи

Из приведенного графика видим, что самопроизвольная димеризация для структур димеров Л-П при стандартных условиях начинается при общей длине радикала 9-10 атомов углерода в цепи. Тогда как для структур с Л-Л и П-П закручиванием радикалов самопроизвольная димеризация начинается при длине в 4-5 атомов углерода в цепи. Следовательно, энергетически более выгодно образование димеров с одинаковым направлением закручивания радикалов, а значит монослой фторспиртов будет состоять из Л-Л или П-П димеров.

### Список использованной литературы

1. Semenov A. N. / Theory of Surface Micelles of Semifluorinated Alkanes // A. N. Semenov, A. Gonza'lez-Pe'rez, M. P. Krafft, J.-F. Legrand // *Langmuir*. — 2006. — V. 22. — P. 8703–8717.
2. Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Boldyreva F. L., Fainerman V. B. [et.al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — V. 109. — P. 454–462.
3. Высоцкий Ю.Б. Конформационный анализ мономеров и димеров фторспиртов  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  в рамках полуэмпирического метода PM3 / Ю.Б.Высоцкий, В.С.Брянцев, Ф.Л.Болдырева. // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2006. — Вип.108. — С. 34–46.
4. Stewart, J. J. P. *MOPAC 2000.00 Manual*. Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, 1999.

5. Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Boldyreva F.L., Fainerman V.B. [et.al.] // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109. — P. 454–462.

6. Болдырева Ф.Л. 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 // Вісник донецького університету серія А: Природничі науки. — 2007. — Вип.2. — С. 239–244.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

**Ф.Л. Болдырева, О.О. Беляева, Ю.Б. Высоцкий ДИМЕРИЗАЦІЯ ІЗОМЕРІВ ФТОРСПИРТІВ З ПРОТИЛЕЖНИМ НАПРЯМОМ ЗАКРУЧУВАННЯ ФТОРВУГЛЕЦЕВИХ РАДИКАЛІВ З ЗАГАЛЬНОЮ ФОРМУЛОЮ  $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$  НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ ФАЗ ВОДА/ПАРА.**

В даній роботі було вивчено особливості димеризації ізомерів фторспиртів з протилежним напрямом закручування фторвуглецевих радикалів з загальною формулою  $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$  на поверхні розділу фаз вода/пара. В рамках напівемпіричного методу РМЗ розраховано термодинамічні параметри димеризації димерів фторспиртів, в яких спіраль одного з мономерів закручено вправо, другого – вліво. Показано, що спонтанна димеризація таких структур починається при довжині фторвуглецевого радикала 9-10 атомів вуглецю.

**Ключові слова:** фторспирти, термодинамічні параметри, димери, поверхня розділу вода/повітря.

**F.L.Boldyreva, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky DIMERIZATION OF FLUOROALCOHOL ISOMERS  $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$  WITH THE OPPOSITE DIRECTION OF TWISTING OF THE FLUOROCARBON RADICALS AT THE AIR/WATER INTERFACE**

In this paper dimerization of the fluoroalcohols isomers with the opposite direction of twisting of the fluorocarbon radicals with the common formula  $C_nF_{2n+1}C_kH_{2k+1}OH$  at the air/water interface.

It is known that fluorocarbon radicals are spiral-like and this influences strongly on its properties in particular their thermodynamic parameters of dimerization. Earlier thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and Gibbs' energy) for the structures with the same direction of twisting of fluorocarbon radicals were calculated. Spontaneous dimerization for such structures starts for the structures possess 4-5 carbon atoms.

Now our aim was to investigate if the change of direction of the twisting of one monomer in dimer influence on its dimerization parameters. So in the frameworks of the semiempirical PM3 method thermodynamic parameters of the dimers of fluoroalcohols which possess one monomer twisted clockwise and another twisted counter-clockwise. Due to spiral-like structure of the fluorocarbon radical thermodynamic properties of such dimers have periodic character. There two regions in molecule of fluoroalcohols: with the intermolecular distance between Fluor atoms of the two monomers in dimer less than 2.7 nm and with intermolecular distance more than 2.7 nm. Dependencies of thermodynamic parameters of dimerization on the number of the intermolecular H-H and F-F interactions were gotten. Spontaneous dimerization for such structures starts when the length of the fluorocarbon radical is equal to 9-10 Carbon atoms. So formation dimers of fluoroalcohols with the same direction of twisting of fluorocarbon radicals is more thermodynamically preferable then formation dimers with the opposite twisting of fluorocarbon radicals.

**Key words:** fluoroalcohols, thermodynamic parameters, dimers, water/air interface.

**Болдырева Фаина Леонидовна** – ассистент кафедры «Прикладная экология и химия», «Секция прикладная экология» Донбасская национальная академия строительства и архитектуры г.Макеевка Донецкой обл., Украина; e-mail: fainab2000@mail.ru

**Беляева Елена Александровна** – канд.хим.наук, доцент кафедры физической и органической химии ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: eabelyaeva@mail.ru

**Высоцкий Юрий Борисович** – д-р хим.наук, проф., зав.кафедрой физической и органической химии ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: yuvysot@mail.ru