

диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

Систематизированные знания о закономерностях и особенностях формирования и развития диффузионных реакционных зон позволят предложить оптимальные режимы синтеза многокомпонентных оксидных материалов.

Литература

1. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. — С. 229–267.
2. Гусакова Л.Г., Приседский В.В., Климов В.В. Механизм развития реакционной зоны при твердофазном синтезе ниобатов свинца // Ж.неорган.химии, 1981. — Т. 26. — № 9. — С. 2335–2340.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч.2. М.: ИЛ., 1963. — 230 с. (Hauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen. Bd.2. Berlin: Springer, 1955).
4. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: ИЛ., 1955. — 428 с. (Kubaschewski O., Hopkins B.E. Oxidation of metals and alloys. London: Butterworths, 1953).
5. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Московский университет, 1974. — 364 с.
6. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. — 396 с. (Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. N.Y.: Wiley-Interscience, 1972).
7. Бенар Ж. (ред.) Окисление металлов. Т.2. М.: Металлургия, 1968. — 499 с. (Benard J. (dir.) Oxydation des metaux. T.2. Paris: Gauthier-Villars, 1964).
8. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. — 295 с.
9. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989. — 34. — № 4. — С. 504–508.
10. Кругляшов А.Л., Бушкова О.В., Жуковский В.М. // Журн. неорган. химии, 1995. — Т. 40. — № 9. — С. 1413–1418.
11. Фотиев А.А., Васильев В.Г., Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 1996. — Т. 41. — № 8. — С. 1237–1242.
12. Ли С.Р., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплавов // Неорган. материалы, 1993. — Т. 29. — № 1. — С. 3–17.
13. Приседский В.В., Мнускина И.В. // Доклады РАН, 2002. — Т. 385. — № 4. — С. 509–512.
14. Приседский В.В., Мнускина И.В. // Журн. неорган. химии, 2003. — Т. 48. — № 3. — С. 357–362.
15. Пат. 56041 А, Україна, 7 НО1В12/00, В.В.Приседський, І.В.Мнускіна. 15.04.2003, Бюл.№4, 2003.

О Приседский В.В., Виноградов В.М., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Лебедев К.А., 2006

УДК 539.192

Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ), Беляева Е.А. (ДонНУ), Муратов Д.В. (ДонНТУ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ Н-ТИОСПИРТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

В рамках полуэмперического метода РМЗ был проведен конформационный анализ мономеров и димеров нормальных тиоспиртов. Были построены поверхности потенциальной энергии мономеров и димеров от торсионных углов. Исходя из оптимизированных структур мономеров,

были построены димеры тиоспиртов. Для различных конформаций димеров, отвечающих глобальному и локальным минимумам, были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса). Показано, что данные величины ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.

Как хорошо известно, вещества дифильного строения, такие как спирты, тиоспирты, соли карбоновых кислот и т. п., проявляют поверхностно активные свойства в водных растворах [1]. Они образуют адсорбционные слои (пленки) на поверхности раздела фаз. Эти пленки применяются для предотвращения испарения жидкости из резервуаров, при изготовлении полислоистых покрытий для стекол, металлических изделий, при изготовлении элементов микроэлектроники (таких как полупроводниковые платы), кроме того плёнки Ленгмюра-Блоджетта используют для получения твёрдых наночастиц в процессе химической реакции или фотохимического восстановления солей металлов [2]. Изучение закономерностей образования новой двумерной фазы при адсорбции ПАВ на поверхности воды, протекающих в ней процессов, а также широкое применение пленок ПАВ обуславливают необходимость и актуальность исследований межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз жидкость/газ.

Образование новой фазы обусловлено действием на границе раздела фаз различных сил — от слабых Ван-дер-ваальсовых до сильных ковалентных [3]. Для углеводородных соединений, либо соединений, имеющих углеводородный радикал (к ним относятся и исследуемые в данной работе тиоспирты), более характерны слабые взаимодействия, осуществляемые как за счет образования (при наличии в системе электроотрицательных атомов) водородных связей, так и за счет водород-водородных связей [4]. При этом следует отметить, что свой вклад вносят и другие типы взаимодействий. Одним из методов изучения межмолекулярных взаимодействий являются квантово-химические расчеты.

Данная работа является продолжением работ [5–9], в которых проводились исследования межмолекулярных комплексов на поверхности раздела фаз вода/пар для ряда насыщенных и полифторированных спиртов, а также карбоновых кислот нормального строения. В указанных работах была обоснована целесообразность использования для расчета термодинамических параметров подобных соединений полуэмперического метода РМЗ.

Оптимизация геометрических структур мономеров и димеров тиоспиртов была проведена в рамках программного комплекса Морас2000, с использованием BFGS алгоритма, пригодного для расчета крупных молекул. При расчетах энтропии в программном модуле комплекса Морас2000 отбрасываются колебательные частоты ниже 100 см^{-1} . Так как для Ван-дер-ваальсовых молекул такие частоты наблюдаются экспериментально, то их учет важен для получения корректных значений величин энтропий. Соответствующие вклады рассчитывались, как и в [5], вручную.

В работе были проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров тиоспиртов нормального строения с общей формулой $C_nH_{2n+1}SH$ (где $n = 3-16$), а также димеров, полученных на их основе. Исследовалась зависимость термодинамических свойств тиоспиртов от длины углеводородного радикала. С целью обобщения полученных данных, проводилось сопоставление полученных результатов с аналогичными величинами, определенными ранее для спиртов и карбоновых кислот и имеющимся экспериментом.

На первом этапе работы был проведен конформационный анализ мономеров данного ряда соединений. В качестве иллюстрации на рис.1 представлена зависимость потенциальной энергии от величины торсионного угла HSCC. Из полученного графика видно наличие трех устойчивых конформаций: двух симметричных глобальных минимумов, соответствующих величинам торсионного угла HSCC 65° и $360 - 65 = 295^\circ$ (конформер 1), и локального минимума — 180° (конформер 2).

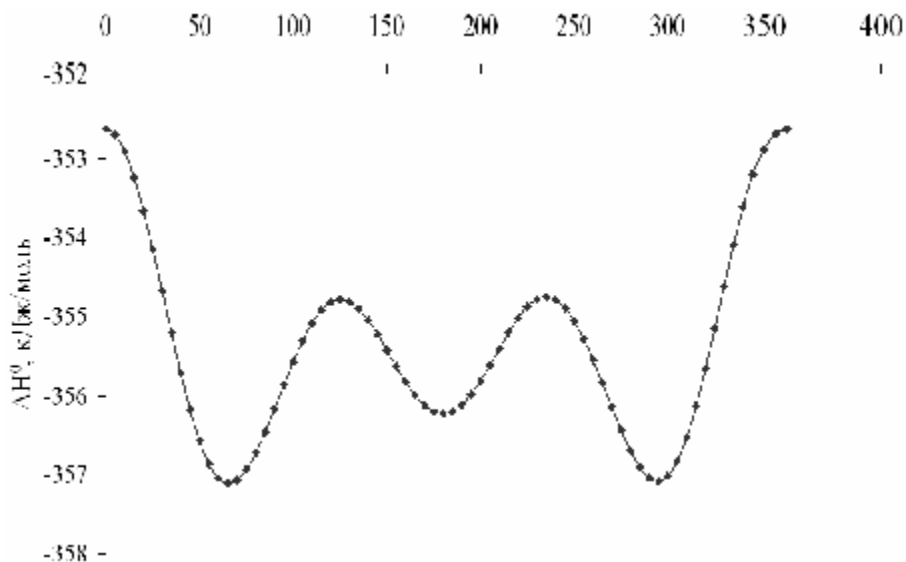


Рис. 1. Зависимость изменения стандартной энтальпии образования от величины торсионного угла HSCC.

Данные мономеры стабильны за счет наличия в них водород-водородных взаимодействий между водородом тиогруппы и β -водородными атомами углеводородного радикала для конформера 1 или α -водородными атомами — для конформера 2. Структуры данных мономеров, а также димеров, полученных на их основе, показаны на рис.2.

Термодинамические характеристики реакций образования тиоспиртов из простых веществ были рассчитаны в рамках полуэмпирических методов AM1, MINDO/3, MNDO и PM3. Результаты данных расчетов приведены в табл.1 и 2. Кроме того, в таблицах представлены экспериментальные данные для ряда тиоспиртов с длиной углеводородного радикала 3–12 атомов [10].

Сравнивая результаты расчета с экспериментом, видим, что наиболее близкие к эксперименту значения были получены с помощью методов MNDO и PM3. Среднеквадратическая ошибка описания изменения энтальпии образования в методах AM1, MINDO/3, MNDO и PM3, составила соответственно 6,8, 11,2, 4,3 и 3,8 кДж/моль для конформера 1, и 7,8, 12,4, 3,8 и 5,7 кДж/моль для конформера 2. При сравнении полученной для PM3 метода стандартной ошибки (5,72 и 3,82 кДж/моль) с ошибками, рассчитанными ранее для спиртов (23 кДж/моль) [9] и кислот (5,9 кДж/моль) [6], видно, что среднеквадратичная погрешность расчета изменения энтропии тиоспиртов намного ниже аналогичной погрешности для спиртов и соизмерима с погрешностью для карбоновых кислот.

Погрешность же расчета стандартной энтропии для указанных методов составила 10,1, 8,7, 10,1 и 9,9 Дж/моль·К для конформера 1 и 11,4, 8,6, 10,3 и 11,6 Дж/моль·К — для конформера 2. Как и в предыдущих случаях в расчетах не учитывалось свободное вращение алкильных групп углеводородного радикала.

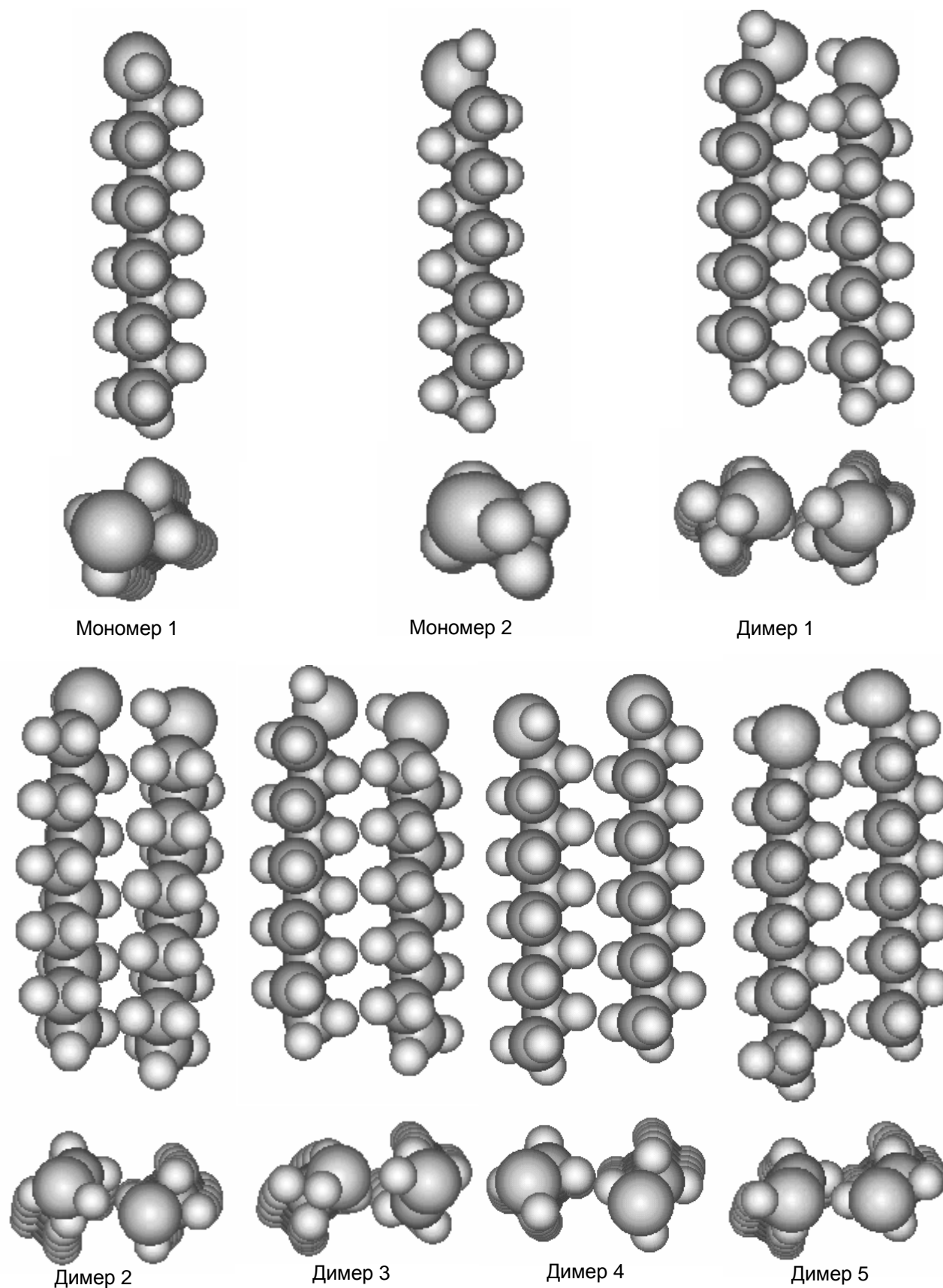


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры мономеров и димеров тиоспиритов.

Поправка на свободное вращение алкильных групп в рамках методов AM1, MINDO/3, MNDO и PM3 составила соответственно: 6,03, 4,13, 6,28 и 7,03 Дж/моль·К. Ее учет привел к существенному улучшению согласия с экспериментом. При этом среднеквадратичная ошибка описания экспериментальных данных для энтропии составила 2,8, 3,7, 2,3 и 1,5 Дж/моль·К — конформер 1; а для конформера 2 — 4,3; 3,5; 2,4 и 2,8 Дж/моль·К. Исправленные значения S_{298}^0 и ΔG_{298}^0 приведены в табл.1 и 2 в скобках.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики формирования конформера 1

Молекула	AM1	MINDO/3	MNDO	PM3	Эксперимент
Стандартная энтальпия образования ΔH_{298}^0 кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	-72.68	-119.61	-75.95	-58.87	-67.5
C ₄ H ₉ SH	-101.27	-146.23	-95.74	-81.40	-87.8
C ₅ H ₁₁ SH	-129.93	-172.49	-115.4	-104.08	-109.8
C ₆ H ₁₃ SH	-158.56	-198.71	-135.14	-126.73	-129.2
C ₇ H ₁₅ SH	-187.21	-224.91	-154.84	-149.41	-149.5
C ₈ H ₁₇ SH	-215.85	-251.12	-174.54	-172.08	-170.1
C ₉ H ₁₉ SH	-244.50	-277.32	-194.24	-194.76	-190.8
C ₁₀ H ₂₁ SH	-274.29	-303.53	-213.95	-217.44	-210.9
C ₁₁ H ₂₃ SH	-301.80	-329.71	-233.65	-240.12	-232.5
C ₁₂ H ₂₅ SH	-329.10	-355.92	-253.35	-262.80	-253.2
C ₁₃ H ₂₇ SH	-357.65	-382.13	-273.06	-285.48	
C ₁₄ H ₂₉ SH	-387.75	-408.34	-292.76	-308.16	
C ₁₅ H ₃₁ SH	-416.40	-434.55	-312.46	-330.85	
C ₁₆ H ₃₃ SH	-445.04	-460.75	-332.17	-353.53	
Стандартная энтропия образования S_{298}^0 Дж/моль·К					
C ₃ H ₇ SH	324,96(343,05)	333,36(345,75)	321,39(340,23)	323,29(342,84)	336,5
C ₄ H ₉ SH	356,90(381,02)	367,14(383,66)	354,62(379,74)	354,37(382,52)	375,2
C ₅ H ₁₁ SH	387,81(417,96)	402,31(422,96)	387,52(418,92)	386,76(421,94)	415,4
C ₆ H ₁₃ SH	423,13(459,31)	437,25(462,03)	420,61(458,29)	419,44(461,65)	454,7
C ₇ H ₁₅ SH	458,77(500,98)	472,25(501,16)	453,41(497,37)	451,87(501,10)	493,8
C ₈ H ₁₇ SH	489,11(537,35)	506,38(539,42)	486,01(536,25)	481,10(540,69)	533,1
C ₉ H ₁₉ SH	521,45(575,72)	541,18(578,35)	517,87(574,39)	516,16(579,48)	572,3
C ₁₀ H ₂₁ SH	554,35(614,65)	578,90(620,20)	549,94(612,74)	552,54(618,89)	611,6
C ₁₁ H ₂₃ SH	585,93(652,26)	608,95(654,38)	581,86(650,94)	579,82(661,46)	650,9
C ₁₂ H ₂₅ SH	619,06(691,42)	641,97(691,53)	613,91(689,27)	612,65(697,04)	690,1
C ₁₃ H ₂₇ SH	649,72(728,11)	680,41(734,10)	644,30(725,94)	643,64(735,05)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	682,81(767,23)	707,65(765,47)	675,37(763,29)	676,01(774,37)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	713,19(803,64)	740,63(802,58)	706,50(800,70)	706,64(812,22)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	749,57(846,05)	774,60(840,68)	738,14(838,62)	738,28(851,20)	
Стандартная энергия Гиббса ΔG_{298}^0 кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	0.12(-5.27)	-48.48(-52.17)	-1.87(-7.48)	13.98(7.71)	2.5
C ₄ H ₉ SH	2.21(-4.98)	-45.00(-49.93)	8.99(1.50)	22.30(13.89)	11.3
C ₅ H ₁₁ SH	4.18(-4.81)	-41.26(-47.42)	20.05(10.69)	30.55(20.09)	18.0
C ₆ H ₁₃ SH	6.45(-4.33)	-37.21(-44.60)	31.12(19.89)	38.83(26.27)	27.5
C ₇ H ₁₅ SH	9.41(-3.17)	-33.21(-41.83)	42.30(29.20)	47.25(32.51)	36.2
C ₈ H ₁₇ SH	10.71(-3.66)	-29.07(-38.92)	53.39(38.41)	55.47(38.71)	44.5
C ₉ H ₁₉ SH	13.08(-3.09)	-25.09(-36.16)	64.78(47.93)	63.76(44.89)	52.7
C ₁₀ H ₂₁ SH	16.43(-1.54)	-20.76(-33.06)	75.98(57.27)	72.28(51.34)	61.6
C ₁₁ H ₂₃ SH	17.75(-2.02)	-16.69(-30.23)	87.55(66.97)	80.63(57.61)	68.9
C ₁₂ H ₂₅ SH	21.24(-0.32)	-11.87(-26.63)	98.82(76.36)	88.92(63.72)	77.2
C ₁₃ H ₂₇ SH	23.82(0.46)	-7.89(-23.89)	110.26(85.93)	97.42(70.26)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	24.63(-0.53)	-3.10(-20.33)	121.79(95.59)	105.92(76.60)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	27.20(0.24)	1.15(-17.31)	133.78(105.71)	114.72(83.16)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	29.84(1.09)	6.31(-13.39)	145.12(115.18)	122.85(89.34)	

Используя значения термодинамических параметров, приведенных в табл.1 и табл.2, были построены регрессионные зависимости ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 и ΔG_{298}^0 от длины углеводородного радикала.

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики формирования конформера 2

Молекула	AM1	MINDO/3	MNDO	PM3	Эксперимент
Стандартная энтальпия образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	-75.30	-116.37	-76.33	-63,90	-67.5
C ₄ H ₉ SH	-103.96	-143.04	-96.11	-86,50	-87.8
C ₅ H ₁₁ SH	-133.25	-169.30	-115.82	-109,15	-109.8
C ₆ H ₁₃ SH	-161.24	-195.51	-135.52	-131,81	-129.2
C ₇ H ₁₅ SH	-189.02	-221.72	-155.22	-154,48	-149.5
C ₈ H ₁₇ SH	-218.53	-247.93	-174.93	-177,15	-170.1
C ₉ H ₁₉ SH	-247.17	-274.13	-194.63	-199,83	-190.8
C ₁₀ H ₂₁ SH	-275.82	-300.32	-214.33	-222,51	-210.9
C ₁₁ H ₂₃ SH	-304.47	-326.54	-234.04	-243,90	-232.5
C ₁₂ H ₂₅ SH	-333.12	-352.74	-253.74	-267,87	-253.2
C ₁₃ H ₂₇ SH	-361.77	-377.33	-273.45	-290,55	
C ₁₄ H ₂₉ SH	-390.42	-405.12	-293.14	-313,23	
C ₁₅ H ₃₁ SH	-419.07	-431.35	-312.85	-335,91	
C ₁₆ H ₃₃ SH	-447.71	-457.50	-332.53	-358,59	
Стандартная энтропия образования S_{298}^0 , Дж/моль·К					
C ₃ H ₇ SH	326,91(345,00)	332,50(344,89)	322,59(341,43)	326,71(347,80)	336,5
C ₄ H ₉ SH	360,22(384,34)	367,76(384,28)	356,00(381,12)	359,60(387,72)	375,2
C ₅ H ₁₁ SH	393,71(423,86)	403,35(424,00)	389,07(420,47)	391,88(427,03)	415,4
C ₆ H ₁₃ SH	426,25(462,43)	438,04(462,82)	422,04(459,72)	424,37(466,55)	454,7
C ₇ H ₁₅ SH	456,45(498,66)	472,96(501,87)	454,68(498,64)	456,56(505,77)	493,8
C ₈ H ₁₇ SH	492,22(540,46)	507,38(540,42)	487,64(537,88)	488,90(545,14)	533,1
C ₉ H ₁₉ SH	524,39(578,66)	542,35(579,52)	519,55(576,07)	521,28(584,55)	572,3
C ₁₀ H ₂₁ SH	549,45(609,75)	576,12(617,42)	552,07(614,87)	552,78(623,08)	611,6
C ₁₁ H ₂₃ SH	588,97(655,30)	610,88(656,31)	583,40(652,48)	584,86(662,19)	650,9
C ₁₂ H ₂₅ SH	621,90(694,26)	642,99(692,55)	615,74(691,10)	617,46(701,82)	690,1
C ₁₃ H ₂₇ SH	653,71(732,10)	677,97(731,66)	647,47(729,11)	648,65(740,04)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	686,23(770,65)	710,22(768,04)	678,94(766,86)	680,50(778,92)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	717,74(808,19)	744,26(806,21)	708,84(803,04)	711,58(817,03)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	749,03(845,51)	775,26(841,34)	740,92(841,40)	743,95(856,43)	
Стандартная энергия Гиббса ΔG_{298}^0 , кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	-1.92(-7,32)	-45.49(-49,19)	-1.89(-7,51)	10,44(4,15)	2.5
C ₄ H ₉ SH	0.50(-6,68)	-41.62(-46,55)	9.03(1,54)	18,73(10,34)	11.3
C ₅ H ₁₁ SH	2.61(-6,37)	-37.76(-43,91)	20.13(10,77)	27,02(16,54)	18.0
C ₆ H ₁₃ SH	4.70(-6,08)	-33.78(-41,16)	31.17(19,94)	35,23(22,65)	27.5
C ₇ H ₁₅ SH	6.90(-5,68)	-29.81(-38,43)	42.30(29,20)	43,50(28,83)	36.2
C ₈ H ₁₇ SH	8.96(-5,41)	-25.58(-35,43)	53.49(38,51)	51,76(34,97)	44.5
C ₉ H ₁₉ SH	11.29(-4,89)	-21.55(-32,62)	64.90(48,06)	60,21(41,34)	52.7
C ₁₀ H ₂₁ SH	13.44(-4,53)	-18.38(-30,69)	76.25(57,53)	64,29(47,52)	61.6
C ₁₁ H ₂₃ SH	15.98(-3,79)	-12.94(-26,48)	87.63(67,05)	77,09(54,04)	68.9
C ₁₂ H ₂₅ SH	18.07(-3,49)	-8.38(-23,15)	98.98(76,53)	85,23(60,08)	77.2
C ₁₃ H ₂₇ SH	20.88(-2,48)	-3.82(-19,82)	110.82(86,50)	93,92(66,68)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	22.98(-2,18)	0.88(-16,35)	122.47(96,27)	102,20(72,88)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	25.88(-1,07)	5.42(-13,04)	134.10(106,03)	110,99(79,53)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	27.01(-1,74)	9.75(-9,94)	145.60(115,65)	119,49(85,84)	

Как и для исследованных ранее спиртов и кислот они имеют линейный характер. Параметры данных регрессий, их стандартные отклонения и коэффициенты корреляций приведены в табл. 3.

Таблица 3. Корреляционные уравнения вида: $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$ мономеров тиоспиртов (число точек 14), где n — число метиленовых звеньев

Конформер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
1	ΔH_{298}^0 (кДж/моль)	-22.68 ± 0.06	4.08 ± 0.59	0.87
	S_{298}^0 (Дж/моль·К)	39.07 ± 0.12	227.21 ± 1.20	1.76
	ΔG_{298}^0 (кДж/моль)	6.28 ± 0.08	-15.23 ± 0.87	1.28
2	ΔH_{298}^0 (кДж/моль)	-22.67 ± 0.01	9.27 ± 0.03	0.04
	S_{298}^0 (Дж/моль·К)	39.09 ± 0.05	231.80 ± 0.53	0.78
	ΔG_{298}^0 (кДж/моль)	6.28 ± 0.01	-11.40 ± 0.14	0.21

Используя оптимизированную структуру мономера 1, отвечающего глобальному минимуму, была построена структура димера исследуемых тиолов. Далее был проведен конформационный анализ, по результатам которого построены поверхности потенциальной энергии. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлена потенциальная поверхность для димера $C_{16}H_{33}SH$.

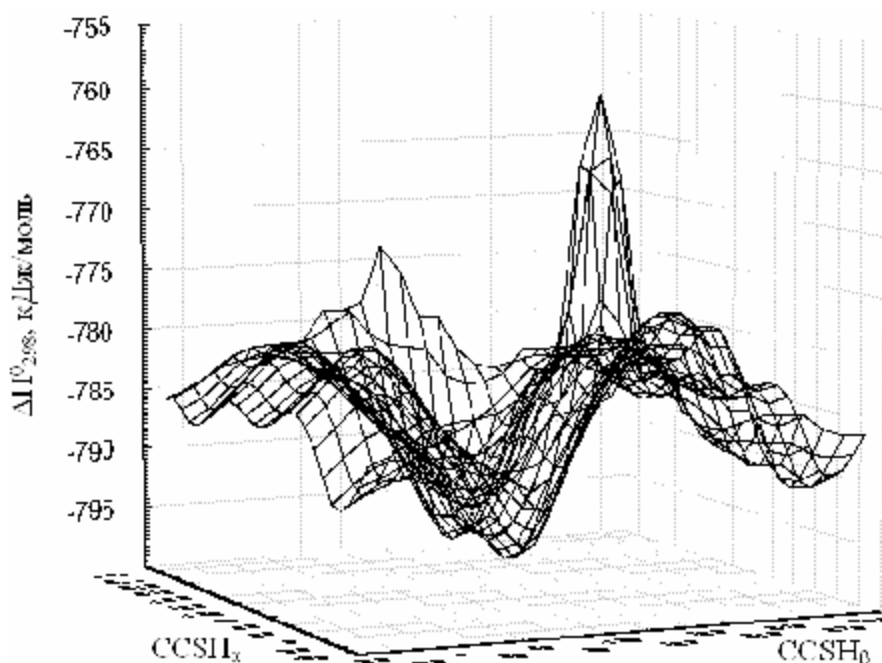


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии димера.

Из приведенной зависимости видно, что на поверхности потенциальной энергии можно выделить пять минимумов. Вблизи данных минимумов была проведена дополнительная оптимизация. Структуры пяти устойчивых конформаций димеров представлены на рис. 2. Видим, что четыре из полученных димеров содержат межмолекулярную водородную связь между серой тиогруппы одного мономера и водородом тиогруппы другого.

В табл. 4 представлены стандартные энтальпии ΔH_{298}^0 , абсолютные энтропии S_{298}^0 для димеров тиоспиртов нормального строения общей формулой $C_nH_{2n+1}SH$ (где $n = 6-16$), энтальпия $\Delta H^{\text{dim}} = \Delta H - 2 \cdot \Delta H_1$, энтропия $\Delta S^{\text{dim}} = \Delta S - 2 \cdot \Delta S_1$ и энергия Гиббса димеризации $\Delta G^{\text{dim}} = \Delta H^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S^{\text{dim}}$, (где ΔH_1 и ΔS_1 – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров). Для вычисления ΔH^{dim} и ΔS^{dim} использовали термодинамические характеристики мономеров с соответствующим типом водород-водородной взаимодействий. Так для димеров 1, 3 и 5 был использован конформер 1, а для димеров 2 и 4 — конформер 2.

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики образования димеров тиоспиртов в приближении метода РМЗ (ΔH , $-T\Delta S$, ΔG в кДж/моль, а S и ΔS — в Дж/моль·К)

Система	ΔH	ΔH^{dim}	S	ΔS^{dim}	$-T\Delta S$	ΔG^{dim}
Димер 1						
$C_6H_{13}SH$	-289,85	-36,39	159,91	-179,67	53,54	17,15
$C_7H_{15}SH$	-337,29	-38,48	175,15	-180,32	53,73	15,26
$C_8H_{17}SH$	-390,35	-46,19	185,22	-202,84	60,45	14,26
$C_9H_{19}SH$	-437,92	-48,40	201,46	-199,65	59,50	11,10
$C_{10}H_{21}SH$	-491,24	-56,36	210,46	-224,99	67,05	10,69
$C_{11}H_{23}SH$	-538,43	-58,19	227,38	-218,38	65,08	6,89
$C_{12}H_{25}SH$	-592,19	-66,59	237,37	-241,79	72,05	5,46
$C_{13}H_{27}SH$	-640,06	-69,10	250,69	-248,42	74,03	4,93
$C_{14}H_{29}SH$	-693,33	-77,01	261,69	-266,08	79,29	2,29
$C_{15}H_{31}SH$	-741,14	-79,44	276,20	-267,52	79,72	0,28
$C_{16}H_{33}SH$	-794,42	-87,35	287,71	-284,14	84,67	-2,68
Димер 2						
$C_6H_{13}SH$	-293,65	-30,04	658,47	-180,46	53,78	23,74
$C_7H_{15}SH$	-340,96	-32,00	720,10	-183,67	54,73	22,74
$C_8H_{17}SH$	-394,06	-39,75	765,48	-203,42	60,62	20,87
$C_9H_{19}SH$	-441,67	-42,02	825,60	-206,81	61,63	19,61
$C_{10}H_{21}SH$	-494,85	-49,83	877,14	-220,03	65,57	15,74
$C_{11}H_{23}SH$	-542,63	-54,82	931,83	-236,43	70,46	15,63
$C_{12}H_{25}SH$	-595,87	-60,14	978,42	-246,94	73,59	13,45
$C_{13}H_{27}SH$	-643,67	-62,58	1035,87	-251,45	74,93	12,36
$C_{14}H_{29}SH$	-696,92	-70,46	1079,11	-272,80	81,29	10,83
$C_{15}H_{31}SH$	-744,76	-72,94	1142,22	-271,32	80,85	7,91
$C_{16}H_{33}SH$	-798,05	-80,86	1187,01	-290,44	86,55	5,69
Димер 3						
$C_6H_{13}SH$	-289,85	-36,39	668,41	-180,32	53,73	17,34
$C_7H_{15}SH$	-337,30	-38,49	733,09	-180,04	53,65	15,16
$C_8H_{17}SH$	-390,35	-46,19	774,99	-202,80	60,43	14,25
$C_9H_{19}SH$	-438,03	-48,51	835,89	-206,66	61,58	13,07
$C_{10}H_{21}SH$	-491,24	-56,36	884,97	-220,59	65,73	9,38
$C_{11}H_{23}SH$	-538,85	-58,61	945,90	-223,83	66,70	8,09
$C_{12}H_{25}SH$	-592,22	-66,61	993,46	-241,46	71,96	5,34
$C_{13}H_{27}SH$	-639,93	-68,96	1052,80	-244,50	72,86	3,90
$C_{14}H_{29}SH$	-693,32	-76,99	1097,08	-263,92	78,65	1,65
$C_{15}H_{31}SH$	-741,16	-79,46	1154,96	-268,19	79,92	0,46
$C_{16}H_{33}SH$	-794,43	-87,37	1204,12	-283,77	84,56	-2,80
Димер 4						
$C_6H_{13}SH$	-291,96	-38,50	689,29	-159,44	47,51	9,02
$C_7H_{15}SH$	-339,42	-40,61	747,14	-165,98	49,46	8,86
$C_8H_{17}SH$	-392,72	-48,56	794,17	-183,63	54,72	6,16
$C_9H_{19}SH$	-440,45	-50,93	852,53	-190,03	56,63	5,70
$C_{10}H_{21}SH$	-493,74	-58,86	897,59	-207,97	61,97	3,11
$C_{11}H_{23}SH$	-541,55	-61,31	956,22	-213,51	63,63	2,31
$C_{12}H_{25}SH$	-594,83	-69,23	1004,43	-230,50	68,69	-0,54
$C_{13}H_{27}SH$	-642,67	-71,70	1062,65	-234,65	69,93	-1,77
$C_{14}H_{29}SH$	-695,55	-79,22	1110,32	-250,68	74,70	-4,52
$C_{15}H_{31}SH$	-743,80	-82,10	1170,25	-252,90	75,36	-6,74
$C_{16}H_{33}SH$	-796,63	-89,56	1242,05	-245,85	73,26	-16,30
Димер 5						
$C_6H_{13}SH$	-295,71	-42,25	682,13	-166,60	49,65	7,39
$C_7H_{15}SH$	-341,83	-43,02	743,20	-169,93	50,64	7,62
$C_8H_{17}SH$	-396,51	-52,35	785,25	-192,54	57,38	5,03
$C_9H_{19}SH$	-442,86	-53,34	846,76	-195,79	58,35	5,01
$C_{10}H_{21}SH$	-497,46	-62,58	888,70	-216,86	64,62	2,04

C ₁₁ H ₂₃ SH	-543,89	-63,66	951,09	-218,64	65,15	1,50
C ₁₂ H ₂₅ SH	-598,50	-72,90	994,24	-240,68	71,72	-1,18
C ₁₃ H ₂₇ SH	-644,97	-74,00	1057,80	-239,51	71,37	-2,63
C ₁₄ H ₂₉ SH	-699,60	-83,27	1099,91	-261,08	77,80	-5,47
C ₁₅ H ₃₁ SH	-746,35	-84,65	1169,96	-253,20	75,45	-9,19
C ₁₆ H ₃₃ SH	-800,70	-93,64	1219,96	-267,93	79,84	-13,79

Сравнивая значения ΔG^{dim} для различных димеров, видим, что энергия Гиббса димеризации отрицательна при наименьшей длине углеводородного радикала для димеров 4 и 5. При длине радикала, равной двенадцати атомам углерода, возможно самопроизвольное образование данных димеров. При длине углеводородной цепи менее двенадцати атомов углерода димеризация происходить не будет.

Были построены зависимости ΔH^{dim} , ΔS^{dim} и ΔG^{dim} для приведенных димеров от длины углеводородного радикала. Как и в случае спиртов и кислот они имеют ступенчатый характер. Параметры соответствующих регрессионных зависимостей от числа Н-Н-взаимодействий (K_a) приведены в табл.5. Коэффициенты корреляции для ΔH^{dim} превышают 0.996 кДж/моль, а для ΔS^{dim} 0,96 Дж/моль·К. Ниже приведена регрессионная зависимость для димера 5.

$$\Delta H^{\text{dim}} = -(11.80 \pm 0.62) - (5.13 \pm 0.05) \cdot K_a$$

$$(R = 0.9995; S = 0.59)$$

$$\Delta S^{\text{dim}} = -(45.02 \pm 1.80) - (10.70 \pm 0.18) \cdot K_a$$

$$(R = 0.998; S = 1.44)$$

Таблица 5. Корреляционные уравнения вида: $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$ димеров тиоспиртов (число точек 11), где n число метиленовых звеньев

Димер	ΔH^{dim} , кДж/моль			
	(a ± Δa)	(b ± Δb)	R	S
1	-5.04 ± 0.12	-7.07 ± 1.35	0.997	1.31
2	-5.04 ± 0.16	-1.02 ± 1.75	0.996	1.69
3	-5.05 ± 0.11	-7.03 ± 1.29	0.998	1.25
4	-5.08 ± 0.13	-9.23 ± 1.41	0.997	1.36
5	-5.12 ± 0.05	-11.80 ± 0.62	0.9995	0.59
	ΔS^{dim} , Дж/моль·К			
1	-10.00 ± 0.70	-61.95 ± 7.72	0.97	7.44
2	-10.07 ± 0.37	-61.95 ± 4.09	0.994	3.94
3	-9.50 ± 0.70	-63.59 ± 2.28	0.998	2.20
4	-8.40 ± 0.80	-57.60 ± 8.23	0.96	8.51
5	-10.70 ± 0.19	-45.02 ± 1.80	0.998	1.44
	ΔG^{dim} , кДж/моль			
1	-2.21 ± 0.20	11.39 ± 2.17	0.97	2.09
2	-2.03 ± 0.10	17.45 ± 1.07	0.98	1.03
3	-2.23 ± 0.10	11.92 ± 1.17	0.98	1.13
4	-2.45 ± 0.20	7.04 ± 2.19	0.97	2.11
5	-2.30 ± 0.15	4.50 ± 1.63	0.98	1.57

На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены корреляционные зависимости энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала для димеров 5 и 3, отвечающих соответственно, глобальному и локальному

минимумам, а также димеру 4, не содержащему межмолекулярную водородную связь. Точками представлены результаты соответствующего прямого расчета. Видно, что точки достаточно хорошо лежат на соответствующих ступенчатых кривых. Углы наклона одинаковы, что обусловлено одинаковым характером Н-Н-взаимодействий в данных димерах.

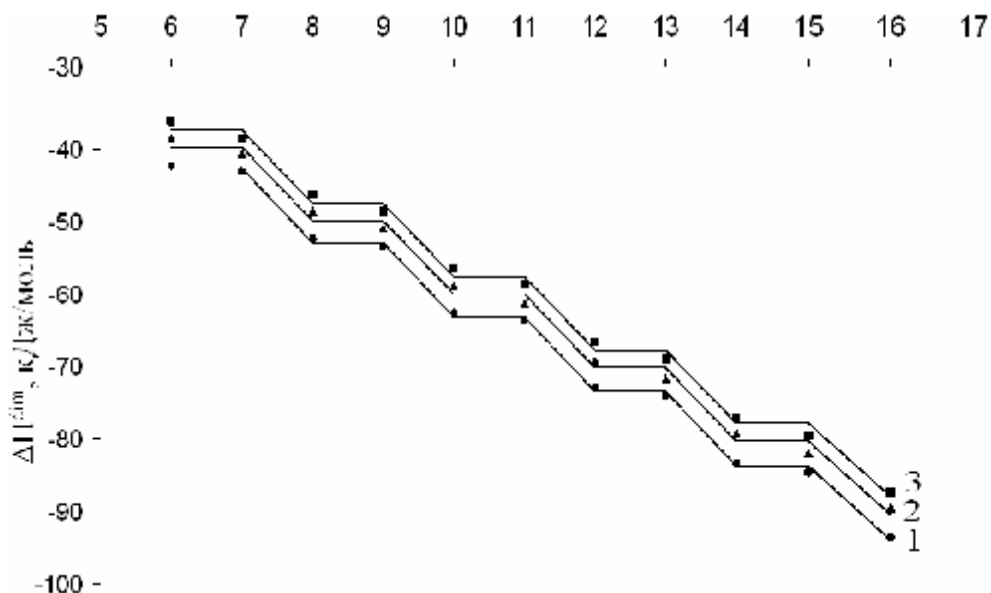


Рис. 4 Зависимость изменения энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала (1 — димер 5, 2 — димер 4, 3 — димер 3).

Как известно из статистической термодинамики [11] при расчете энтропии учитывают поступательный, колебательный и вращательный вклады в энтропию. При этом для определения поступательного вклада используется следующая формула:

$$S_{\text{tra}} = \frac{5}{2}R\ln T + \frac{3}{2}R\ln M - R\ln P - 2.31$$

где S_{tra} — трансляционная энтропия, кал/К·моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; M — молекулярная масса соединения, г/моль; P — давление, атм.

Из приведенной формулы видно, что энтропия пропорциональна логарифму молекулярной массы. Так как молекулярная масса линейно зависит от длины углеводородного радикала, то и зависимость энтропии димеризации от длины радикала также имеет логарифмический вклад. В этой связи для выделения инкрементов энтальпии, отвечающих взаимодействию метиленовых групп (т.е. для перехода к ступенчатой зависимости от длины углеводородной цепи) необходимо очистить значение рассчитанных значений энтропии от логарифмических вкладов. Это можно сделать, прибавив к полученным значениям энтропии $\frac{3}{2}RT\ln\left(\frac{M}{2}\right)$. Итоговая зависимость представлена на рис. 5.

Видим, что зависимости энтальпии и исправленной энтропии от длины углеводородного радикала, как и для спиртов и кислот [6–9], имеют ступенчатый характер. Отметим, что исключение логарифмического вклада существенно улучшает корреляции энергий димеризации от числа водород-

водородных взаимодействий. Так, например, для димера, отвечающего глобальному минимуму, коэффициент корреляции увеличивается от 0,991 до 0,999, а стандартное отклонение уменьшается от 5,13 до 1,44 Дж/моль·К при переходе от неочищенных к очищенным от логарифмической зависимости энтропиям.

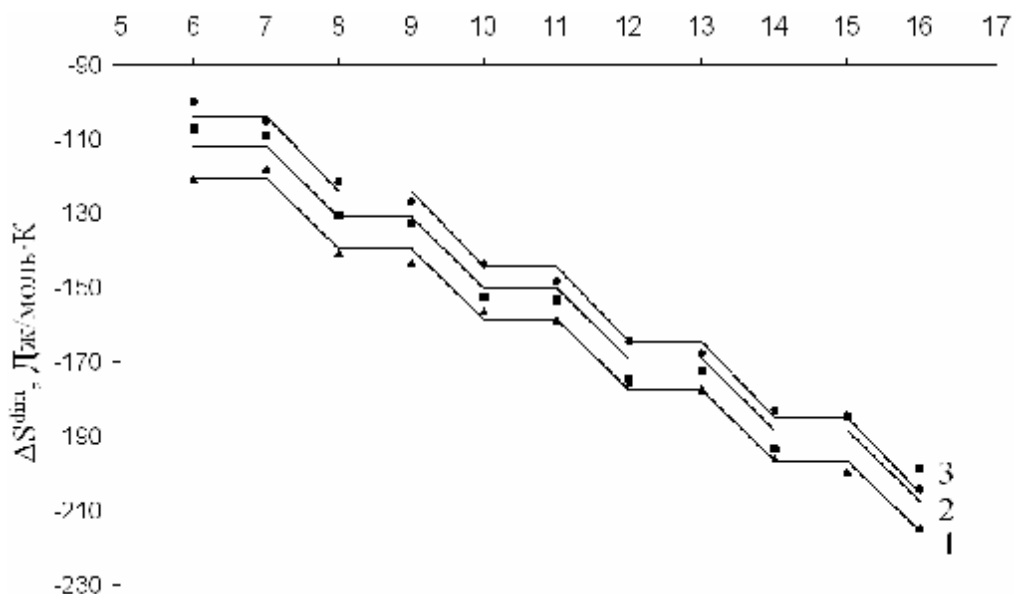


Рис. 5 Зависимость изменения энтропии димеризации от длины углеводородного радикала (1 — димер 3; 2 — димер 5; 3 — димер 4).

Подчеркнем также, что угловые коэффициенты соответствующих регрессий для тиоспиртов близки к аналогичным для спиртов и карбоновых кислот. Так для энтальпий: $-5,04 \div -5,12$ (см. табл.5); $-5,12 \div -5,18$ [6]; $-5,11 \div -5,17$ [9]; для энтропий в работах [5–9] приведены неочищенные от логарифмических вкладов корреляционные зависимости.

Свободные члены данных регрессий характеризуют взаимодействие соответствующих функциональных групп и в дальнейшем будут использованы для построения аддитивной схемы для описания больших и бесконечномерных кластеров.

Таким образом, в данной работе была изучена димеризация тиоспиртов, показано, что термодинамические параметры, рассчитанные методом РМЗ, хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет использовать этот метод в дальнейшем для расчета термодинамических характеристик подобных систем. Зависимости ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 и ΔG_{298}^0 от количества метиленовых фрагментов, построенные для мономеров, имеют линейный характер. Коэффициенты соответствующих корреляционных зависимостей превышают 0,999, а стандартные отклонения составили для ΔH_{298}^0 0,04–0,87 кДж/моль и для S_{298}^0 0,78–1,76 Дж/моль·К соответственно. Аналогичные зависимости, построенные для энергий димеризации, имеют ступенчатый характер, и коэффициенты корреляции для ΔH_{298}^0 превышают 0,996, а для ΔS_{298}^0 — 0,96. Стандартные отклонения составили соответственно – 0,59 -1,69 кДж/моль и 1,44 — 8,51 Дж/моль·К.

Литература

1. Фролов Ю. Г.. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. — 342 с.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. — 512 с.

3. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. — 312 с.
4. Custelcean R., Jackson J. E. Hydrogen-Hydrogen Bonds // Chem. Rev. B, 2001. — V. 101. — P. 1963–1981.
5. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface.// Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121–131.
6. 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.
7. 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.
8. Vysotsky Y.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B. Thermodynamics of two-dimensional cluster formation at the water/air interface. A quantum chemical approach. //Progr Colloid Polym Sci (2002). — V. 121. — P. 72–75.
9. 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
10. Daubert T. E., Danner R. P., Sibul H. M., Stebbins C. C. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Part 1 – Part 5; Taylor & Francis: Pennsylvania, 1998. — 9860 p.
11. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.:Высш. шк., 1991. — 319 с.

Ó Высоцкий Ю.Б., Беляева Е.А., Муратов Д.В., 2006

УДК 539.192

Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ), **Брянцев В.С.** (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, USA), **Болдырева Ф.Л.** (ДонНАСА)

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ ФТОРСПИРТОВ $C_NF_{2N+1}CH_2CH_2OH$ В РАМКАХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА РМЗ

В рамках полуэмпирического метода РМЗ проведен конформационный анализ мономеров и димеров фторспиртов. Показано, что в отличие от жирных спиртов мономеры фторспиртов имеют не плоскую зигзагообразную, а спиралевидную структуру со средним значением двугранного угла 162° . Это обуславливает существование двух типов димеров: левый-левый и левый-правый, в которых димеры закручены в одну или противоположные стороны. Для структуры с минимальной энергией (левый-левый) наблюдается самоорганизация мономеров в димере, выражающаяся в том, что альтернирование их двугранных углов, соответствующих одинаковым номерам атомов в разных молекулах димера противоположно. Это приводит к тому, что наиболее выгодной конформацией димера является двойная спираль. Диаметр двойной спирали составляет 7.3Å , шаг двойной спирали равен $39,5\text{Å}$. Показано, что энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации линейно зависят от длины фторированной цепи для димеров с одинаковым направлением закручивания спиралей. Анализ этих величин показывает, что димеризация фторалканолов на поверхности раздела вода/пар начинается при длине углеродной цепи 6 звеньев, тогда как в обычных спиртах больше 11 звеньев, что согласуется с экспериментом.