

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)

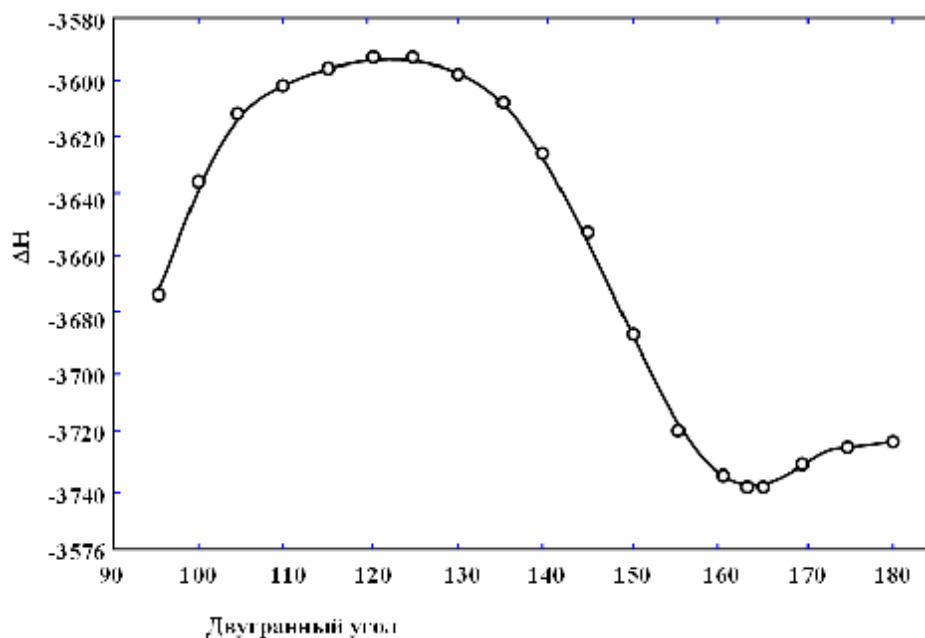
### КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ ФТОРСПИРТОВ $C_NF_{2N+1}CH_2CH_2OH$ В РАМКАХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА РМЗ

*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  $162^\circ$ . 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  $7.3\text{Å}$ , 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.*

Квантово-химические расчеты представляют наиболее простой путь для получения детальной информации о межмолекулярных агрегатах. Теоретическое описание Ван-дер-ваальсовых молекул требует правильной оценки электростатической, индукционной и дисперсионной составляющих межмолекулярной энергии [1,2]. В настоящее время наиболее мощным инструментом для изучения межмолекулярных взаимодействий становятся расчеты *ab initio* [3–8]. Однако, из-за вычислительных трудностей объектами таких расчетов пока являются лишь низшие гомологи различных классов соединений (например, алканы [3], фторалканы [4,5], спирты [6–8] и т.д.). В этой связи для расчетов более протяженных систем, особенно молекулярных агрегатов, как правило, используются полуэмпирические методы квантовой химии, см., например, [9,10].

Эксперименты по сжатию лэнгмюровских монослоев полифторированных спиртов показывают наличие фазовых переходов первого рода [11], причем образование агрегатов и кластеров происходит при меньших длинах цепи по сравнению с нефторированными аналогами. Кроме того, фторспирты подобно фторалканам являются хорошими поверхностно активными соединениями, они увеличивают склонность к образованию мицелл при очень маленьких концентрациях по сравнению с нефторированными аналогами [12]. В этой связи представляет интерес в качестве модельных объектов изучить и фторзамещенные соединения, в частности фторспирты.

*Мономеры.* На рис. 1 представлена кривая потенциальной энергии 1,1,2,2-тетрагидрогептадекафтордеканола как функция торсионных углов между атомами углерода. Углы фиксировались с шагом 5 градусов, а по всем остальным геометрическим параметрам проводилась полная оптимизация.



**Рис.1.** Кривая потенциальной энергии 1,1,2,2-тетрагидрогептадекафтордеканола как функция торсионных углов между атомами углерода.

Из рисунка видно, что геометрия, которая отвечает минимуму на потенциальной кривой — спиралевидная (двугранный угол равен  $162^\circ$ ), то есть мономеры фторспиртов имеют спиралевидную структуру. Вследствие этого, существует два типа оптических изомеров — левозакрученный и правозакрученный, которые, естественно, не отличаются значениями

термодинамических параметров. Геометрическая структура наиболее энергетически выгодного мономера фторспиртов на примере молекулы  $C_{16}H_4F_{29}OH$  представлена на рис 2.



**Рис.2.** Структура наиболее энергетически выгодного мономера полифторспиртов на примере молекулы  $C_{16}H_4F_{29}OH$ .

В случае перфторалканов также наблюдается спиралевидная наиболее устойчивая конформация, что подтверждается как экспериментальными данными [13], так и квантово-химическими расчетами [14,15]. Спиралевидное искажение углеводородного остова имеет,

видимо, общий характер для фторированных соединений, и, возможно, обусловлено взаимным отталкиванием атомов фтора. Доказательством этого, является то, что если F–F взаимодействие между ближайшими  $CF_2$  группами, полученное методами молекулярной механики, вычитается из полной энергии, рассчитанной методом *ab initio*, то результат оказывается близким к энергии соответствующего углеводорода (см., например, [16]).

Для выбора метода расчета для фторспиртов были проведены расчеты геометрических параметров мономера  $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (конформера, соответствующего минимуму на потенциальной кривой) в рамках методов MNDO, AM1 и PM3 (расчет методом MINDO/3 дает некорректную геометрию). Результаты расчета приведены в табл.1. Нумерация атомов углерода в цепи отвечает правилам ИЮПАК.

Сравнивая результаты этих расчетов, видим, что во всех этих методах наиболее выгодной конформацией является спиралевидная, причем наименьшее отклонение диэдрального угла углеводородной цепи от  $180^\circ$  наблюдается в методе MNDO, а наибольшее — в методе PM3.

Подчеркнем, что результаты расчета в методе PM3 для фторированной части молекулы лучше всего согласуются с результатами расчетов *ab initio* [16] для молекул перфторированных бутана, пентана и гексана (длина C–C связи равна  $1,55\text{Å}$ , плоский угол CCC —  $114\text{--}115^\circ$ , торсионный угол CCCC —  $162^\circ$ , средняя длина  $CF_2$  фрагмента —  $1,288\text{Å}$ ). Кроме того, эти данные согласуются с экспериментальными результатами по рассеянию рентгеновских лучей в твердом полифторэтилене [13].

Сравнивая геометрические параметры мономера  $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ , рассчитанные в рамках метода PM3, представленные в табл.1 с аналогичными расчетами нормальных насыщенных спиртов отметим, что фторирование углеводородной цепи в нашем случае ведет к незначительному уменьшению длины O–H и O–C связи, увеличению угла COH и некоторому увеличению ближайшей к группе O–H C–C связи (для жирного спирта длина O–H связи равна  $0,964\text{Å}$ ; длина O–C связи —  $1,415\text{Å}$ ; длина C–C связи —  $1,519\text{Å}$ ; плоский угол COH —  $107,3^\circ$ ). Длина связи между фторированными и нефторированными атомами углерода ( $C_2\text{--}C_3$ ) несколько больше, чем длина C–C связи в жирных спиртах и алканах. Длина связи между атомами углерода фторированных групп существенно больше, средняя длина  $CF_2$  фрагмента равна  $1,324\text{Å}$ . Это можно приписать большему объему атома фтора и взаимному отталкиванию атомов фтора. Видно так же, что значения диэдральных углов для фторированной части молекул колеблются в районе  $162^\circ$  (что отвечает спиралевидной конфигурации), при переходе к протонированной части этот угол увеличивается до  $165^\circ$ , а вблизи гидроксильной группы он становится близок к  $180^\circ$ , как в жирных спиртах[17].

Таблица 1. Структурные параметры молекулы C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>F<sub>17</sub>OH

Геометрические параметры		MNDO	AM1	PM3
Длины связей( Å)	O-C <sub>1</sub>	1.39	1.41	1.40
	O-H	0.95	0.97	0.95
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.56	1.52	1.53
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.59	1.54	1.54
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.68	1.62	1.61
	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.68	1.61	1.61
	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.68	1.62	1.61
	C <sub>4</sub> -F	1.35	1.37	1.35
	C <sub>3</sub> -F	1.35	1.37	1.36
	C <sub>10</sub> -F	1.35	1.36	1.34
Плоские углы, град.	НОС	112.2	107.5	107.7
	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	115.2	111.4	111.5
	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	114.4	110.6	110.6
	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	113.7	109.7	110.0
	C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	113.8	109.8	109.5
	FC <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	112.0	113.3	112.7
	FC <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	109.4	110.4	110.3
	FC <sub>9</sub> C <sub>8</sub>	109.9	111.4	110.7
Диэдральные углы, град.	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	178.2	179.5	176.5
	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	172.7	165.2	175.0
	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	168.3	170.0	161.7
	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	167.1	166.9	162.3
	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	167.2	166.2	162.4
	C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	167.8	166.9	162.5
	C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	169.5	165.9	161.8

Результаты расчета термодинамических параметров (энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$ ) ряда C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (n=1–14) представлены в табл. 2 (T=298 K).

Как и в случае нефторированных спиртов [18, 19] имеются зависимость энтальпий образования и абсолютных энтропий от длины углеводородной цепи. Такие зависимости имеют место с высокими значениями коэффициентов корреляции. Приведена также, с высоким значением коэффициента корреляции, зависимость энергии Гиббса от длины углеводородной цепи (3).

$$\Delta H_1 = -(496.48 \pm 0.03) - (405.20 \pm 0.003) \cdot n, (N=11, R=0.999, S = 0.030 \text{ кДж/моль}) \quad (1)$$

$$\Delta S_1 = (314.73 \pm 0.33) + (51.48 \pm 0.03) \cdot n, (N=11, R = 0.999, S = 0.37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}) \quad (2)$$

$$\Delta G_1 = -(590.08 \pm 0.37) - (420.65 \pm 0.04) \cdot n, (N=11, R = 0,999 S = 0,45 \text{ кДж/моль}) \quad (3)$$

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

Таблица 2. Термодинамические характеристики мономеров фторспиртов  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  ( $T=298K$ )

n	$\Delta H_1$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_1$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_1$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
1	-905.28	356.31	-1011.46
2	-1310.75	416.36	-1434.82
3	-1712.19	469.89	-1852.22
4	-2117.86	520.15	-2272.87
5	-2523.08	572.20	-2693.62
6	-2927.67	623.54	-3113.48
7	-3333.77	675.05	-3534.94
8	-3738.07	726.55	-3954.59
9	-4144.34	778.68	-4376.38
10	-4548.47	829.56	-4795.66
11	-4954.94	881.44	-5217.62
12	-5360.25	932.28	-5638.11
13	-5765.59	983.45	-6058.64
14	-6170.86	1035.20	-6479.34
34	-14272.80	2004.29	-14870.10

Отметим, что в корреляцию не включены первые два члена гомологического ряда, которые существенно ухудшают корреляции из-за краевых эффектов, обусловленных отличием их геометрической структуры от остальных членов гомологического ряда. Наличие зависимостей (1)–(2) позволяет прогнозировать термодинамические характеристики более старших гомологов этого ряда соединений. Так, например, для молекулы  $C_{34}F_{69}CH_2CH_2OH$   $\Delta H_1 = -14273.28$  (-14272.82) кДж/моль;  $\Delta S_1 = 2065.05$  (2004.29) Дж/моль·К (в скобках результаты прямого расчета). Отклонение прямого расчета энтропии от расчета по корреляции (2), видимо, связано с недостатками описания в рамках метода РМЗ энтропий протяженных систем, обусловленное, в первую очередь, наличием в их колебательных спектрах малых по величине частот колебаний. Поскольку недавняя версия МОРАС не учитывает частот ниже  $100\text{ см}^{-1}$ , которые вносят значительный вклад в вибрационную составляющую энтропии, была разработана дополнительная процедура, которая учитывает эти частоты.

*Димеры (Л-Л).* Из-за наличия спиралевидной структуры фторспирты являются оптически активными и существуют в виде двух оптических изомеров (левозакрученный и правозакрученный). Это обуславливает в свою очередь существование 2 типов димеров: левый-левый (или правый-правый) и с противоположным направлением закрученных спиралей — левый-правый (или правый-левый). Сначала остановимся на димере с одинаковым направлением закручивания спиралей — левый-левый (Л-Л).

На примере 1,1,2,2-тетрагидрогептадекафтордеканола были рассмотрены возможные равновесные конфигурации (конформации) димеров, соответствующих разным значениям двух углов вращения: угла вращения первого мономера вокруг своей оси ( $\varphi$ ) и угла вращения второго мономера вокруг первого мономера (вокруг той же оси) ( $\chi$ ). В качестве иллюстрации на рис. 3 представлена сглаженная методом наименьших квадратов поверхность

как функция углов  $\varphi$  и  $\chi$  для точек минимумов димера 1,1,2,2-тетрагидрогептадекафтордеканола.

Поскольку зависимость энергии от углов является периодической функцией с периодом  $2\pi$ , то перед процедурой сглаживания эта периодичность задавалась повторением профиля поверхности в интервале углов от  $-3\pi$  до  $+5\pi$ .

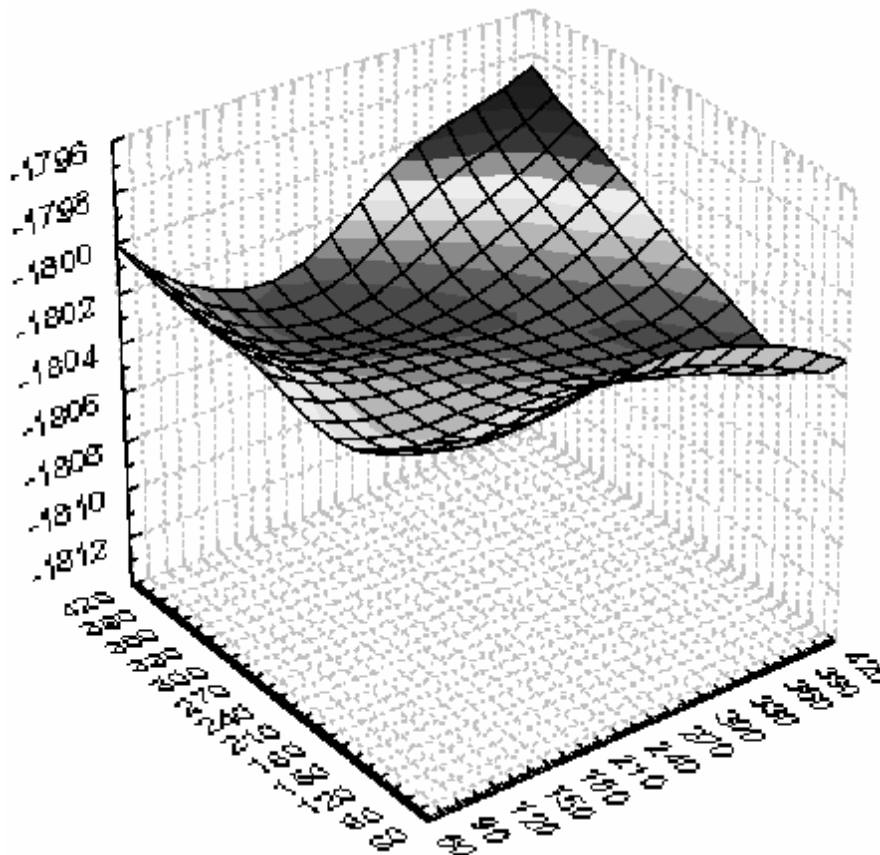


Рис.3. Потенциальная поверхность конформеризации димера.

Видно, что на поверхности имеется два минимума и максимума, разделенных перевалом. Однако, вследствие того, что для одинаково закручивающихся мономеров поворот на угол  $\varphi=\varphi_1$  и  $\chi=\chi_1$  эквивалентен повороту на угол  $\varphi=\chi_1$  и  $\chi=\varphi_1$ , оба минимума соответствуют одной и той же структуре димера.

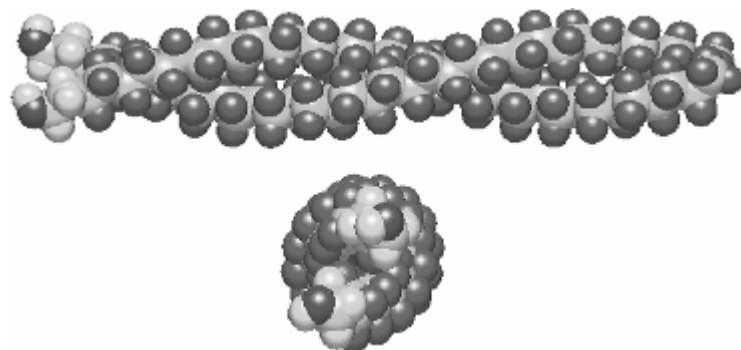


Рис. 4. Двойная спираль в димере  $C_{34}F_{69}CH_2CH_2OH$ .

Молекулярная геометрия наиболее устойчивого димера представлена на рис. 4.

В таблице 3. указаны геометрические характеристики положения мономеров друг относительно друга. Из таблицы видно,

что и расстояния между атомами мономеров в димере, и валентные углы,

характеризующие положение мономеров друг относительно друга, практически не меняются при изменении длины цепи мономера (также не меняются и диэдральные углы между двумя мономерами, которые составляют  $\angle C_4'C_4C_5C_6 = -84.9^\circ$  и  $\angle C_4C_4'C_5'C_6' = 88.9^\circ$ ). Наибольшие изменения этих параметров, как и следовало ожидать, происходят при коротких длинах цепи.

**Таблица 3.** Геометрические характеристики положения мономеров друг относительно друга в димере

n	$D_{O-O'}$ , Å	$D_{H-H'}$ , Å	$D_{C-C'}$ , Å	$\angle OHC'$	$\angle O'HC$
4	5.76	5.84	5.33	29.7	122.1
5	6.13	6.24	5.59	30.6	119.4
6	6.17	6.27	5.63	30.7	119.4
7	6.17	6.28	5.63	29.1	119.0
8	6.17	6.28	5.63	30.2	119.1
9	6.17	6.29	5.60	29.7	119.1
10	6.21	6.36	5.60	28.0	118.9
11	6.21	6.36	5.58	27.7	118.4
12	6.30	6.48	5.60	26.2	118.6
13	6.22	6.40	5.55	26.1	118.1
14	6.38	6.58	5.62	25.5	118.3

Этот факт является обоснованием того, что точки минимума на конформационной поверхности при других длинах цепи можно находить не из трудоемкого построения всей поверхности, а из отдельных расчетов вблизи минимумов, определенных при одной длине цепи.

Рассмотрим теперь геометрические параметры мономеров в димерах фторспиртов, не относящихся к взаимному расположению мономеров. Как показывают результаты расчета, длины связей и плоские углы мономеров в димерах практически не меняются по сравнению с чистыми мономерами, тогда как двугранные углы между атомами углерода претерпевают более существенные изменения. В качестве иллюстрации в табл. 4. представлены рассчитанные значения двугранных углов между атомами фторированного углеродного скелета для каждого из мономеров в димере ( $\varphi_1$  — угол в первом димере,  $\varphi_2$  — угол во втором димере), которые сравниваются с соответствующими значениями для не взаимодействующей молекулы.

Видно, что в связанных мономеров двугранные углы, отсчитываемые от атомов с четными и нечетными номерами, различаются весьма существенно. Для характеристики этого различия в последней строке табл. 4 приведены средние значения двугранных углов ( $\bar{\varphi}$ ) и их средние квадратичные отклонения ( $S_0$ ). Если в чистом мономере  $S_0 = 0.33^\circ$ , а средний угол равен  $162.27^\circ$ , то в димерах  $S_0$  возрастает со значения  $4.54^\circ$  для  $C_7F_{15}CH_2CH_2OH$  до значения  $5.92^\circ$  для  $C_{14}F_{29}CH_2CH_2OH$ . Еще одной особенностью является увеличение среднего значения двугранного угла в димерах по сравнению с невзаимодействующим мономером. Иными словами, взаимодействие между молекулами в данном случае приводит, в основном, только к некоторому раскручиванию спиралей. Отметим, что зависимость  $\bar{\varphi}$  и  $S_0$  от длины фторированной части молекулярной цепи с хорошим коэффициентом корреляции ( $R > 0,99$ ) описывается логистическими кривыми:

$$\bar{\varphi} = 166.27 / (1 + 0.0953 \exp(-0.316 \cdot n)) \quad (3)$$

$$S_0 = 5.98 / (1 + 10.00 \exp(-0.491 \cdot n)) \quad (4)$$

Первые коэффициенты в формулах (3)–(4) отвечают, пределам, к которым стремятся эти величины при бесконечном увеличении длины цепи. Из табл. 4 видим, что эти пределы при  $n=14$  практически достигнуты. Это означает, что при дальнейшем увеличении числа  $\text{CF}_2$ -групп степень альтернирования диэдральных углов и их средние значения в димере увеличиваться не будут. Из табл. 4 так же видим, что соседние диэдральные углы в середине перфторированной цепи стремятся к значениям  $160.2^\circ$  и к  $173.6^\circ$ .

**Таблица 4.** Значения двугранных углов в молекулах мономеров в димере фторспиртов

Угол $\varphi$	n=7		n=8		n=9		n=10	
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
3,4,5,6	167.4	159.9	167.6	160.1	167.5	160.3	167.5	160.4
4,5,6,7	160.7	169.4	161.3	170.4	161.6	170.6	161.8	170.6
5,6,7,8	169.8	160.0	171.7	159.3	172.8	159.7	173.1	159.9
6,7,8,9	159.6	169.5	160.2	170.4	159.3	172.4	159.7	173.5
7,8,9,10			169.7	159.5	170.4	160.2	172.3	159.3
8,9,10,11					159.7	169.7	160.4	170.4
9,10,11,12							169.6	159.8
Средний угол	164.54		165.02		165.35		165.59	
Дисперсия	4.54		4.95		5.39		5.56	
Угол $\varphi$	n=11		n=12		n=14		n=34	
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
3,4,5,6	167.4	160.5	167.4	160.5	167.3	160.5	167.3	160.6
4,5,6,7	162.0	170.4	161.9	170.4	162.0	170.3	162.1	170.3
5,6,7,8	173.0	160.2	172.9	160.3	172.7	160.3	172.7	160.4
6,7,8,9	159.9	173.8	160.1	173.7	160.2	173.6	160.3	173.6
7,8,9,10	173.5	159.6	173.7	159.8	173.6	160.1	173.4	160.2
8,9,10,11	159.5	172.3	159.8	173.4	160.3	173.6	160.5	173.5
9,10,11,12	170.3	160.5	172.2	159.6	173.6	160.2	173.3	160.5
10,11,12,13	159.9	169.6	160.5	170.3	160.0	173.3	160.7	173.4
11,12,13,14			169.6	159.9	172.2	159.7	173.3	160.6
12,13,14,15					160.5	170.3	160.7	173.3
13,14,15,16					169.6	159.9	173.3	160.6
Средний угол	165.77		165.90		166.9		166.70	
Дисперсия	5.73		5.80		5.92		6.24	

Поскольку, как отмечалось выше, значения плоских углов и длин связей с ростом  $n$  практически не меняются, это дает возможность прогнозировать



геометрию димеров перфторспиртов при дальнейшем увеличении  $n$ . Отметим также, что в своей средней части молекулы фторспиртов в димере подстраиваются друг к другу так, что альтернирование их двугранных углов, соответствующих одинаковым номерам атомов в разных молекулах димера, противоположно.

Так, для  $C_{14}F_{29}CH_2CH_2OH$   $\varphi_1(8,9,10,11) = \varphi_2(9,10,11,12)$ , и наоборот,  $\varphi_2(8,9,10,11) = \varphi_1(9,10,11,12)$ . Происходит самоорганизация мономеров в димере, что конечном счете приводит к возникновению двойной спирали (см. рис. 4.)

Для более точного определения параметров этой спирали мы провели расчеты димера до  $n=34$ . Как показывают расчеты, диаметр двойной спирали составляет 7.3 Å, тогда как диаметр спирали мономера составляет 3,34 Å; шаг двойной спирали равен 39,5 Å (33  $CF_2$  фрагмента), тогда как шаг спирали для мономера равен 34.0 Å (28  $CF_2$  фрагмента). Увеличение шага спирали мономера в димере до 39,5 Å по сравнению с чистым мономером обусловлено, как отмечалось выше, некоторым раскручиванием спирали при супрамолекулярной реорганизации димера.

В таблице 5 приведены результаты расчета стандартной энтальпии образования  $\Delta H_2$  и абсолютной энтропии  $S_2$  димеров для  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  ( $n=1-14$ ).

**Таблица 5.** Стандартные термодинамические характеристики образования димеров фторспиртов с одинаковым направлением закручивания спиралей, рассчитанные в приближении РМЗ ( $\Delta H_2$  и  $T \cdot \Delta S_2^{dim}$  в кДж/моль,  $S_2$  в Дж/моль·К)

система	$\Delta H_2$	$\Delta H_2^{dim}$	$S_2$	$\Delta S_2^{dim}$	$-T \cdot \Delta S_2^{dim}$	$\Delta G_2^{dim}$
$CF_3CH_2CH_2OH$	-437.38	-9.72	132.76	-37.56	11.19	6.55
$C_2F_5CH_2CH_2OH$	-633.33	-14.19	156.71	-42.31	12.61	5.83
$C_3F_7CH_2CH_2OH$	-828.16	-23.38	181.53	-43.08	12.84	3.12
$C_4F_9CH_2CH_2OH$	-1024.50	-26.00	202.48	-46.16	13.76	1.33
$C_5F_{11}CH_2CH_2OH$	-1221.70	-33.47	222.76	-50.76	15.13	-0.87
$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	-1418.50	-39.82	244.20	-53.86	16.05	-2.98
$C_7F_{15}CH_2CH_2OH$	-1614.90	-45.54	265.83	-56.84	16.94	-4.83
$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$	-1811.20	-50.90	287.63	-59.67	17.78	-6.55
$C_9F_{19}CH_2CH_2OH$	-2007.40	-56.24	309.17	-63.05	18.79	-8.09
$C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$	-2203.60	-61.54	330.72	-65.82	19.61	-9.80
$C_{11}F_{23}CH_2CH_2OH$	-2399.90	-66.96	352.47	-68.87	20.52	-11.48
$C_{12}F_{25}CH_2CH_2OH$	-2596.10	-72.30	373.98	-71.66	21.35	-13.21
$C_{13}F_{27}CH_2CH_2OH$	-2792.40	-77.71	395.68	-74.42	22.18	-14.97
$C_{14}F_{29}CH_2CH_2OH$	-2988.70	-83.12	417.13	-77.71	23.16	-16.57
$C_{34}F_{69}CH_2CH_2OH$	-6914.30	-191.83	829.98	-128.09	38.17	-53.52

Также приведены энтальпии  $\Delta H_2^{dim} = \Delta H_2 - 2\Delta H_1$  и энтропии  $\Delta S_2^{dim} = \Delta S_2 - 2\Delta S_1$  димеризации. Видим, что значения энтальпии и энтропии

димеров, также как и энтальпии и энтропии димеризации, растут по модулю с ростом  $n$ . Поскольку  $\Delta H_2^{\text{dim}}$  и  $\Delta S_2^{\text{dim}}$  отрицательны, то их вклады в энергию Гиббса противоположны.

Как и в случае мономеров, существует зависимость этих величин от длины цепи:

$$\Delta H_2^{\text{dim}} = -(11.18 \pm 1.51) - (11.16 \pm 0.16) \cdot n \quad (N=11, R = 0.999, S = 1.66 \text{ кДж/моль}); \quad (5)$$

$$\Delta S_2^{\text{dim}} = -(147.00 \pm 1.92) - (12.78 \pm 0.20) \cdot n \quad (N=11, R = 0.999, S = 2.10 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}) \quad (6)$$

Здесь  $N$  — число точек,  $S$  — стандартное отклонение,  $R$  — коэффициент корреляции. Отметим, что в корреляцию, как и в случае мономеров, не включены первые три члена гомологического ряда, которые ухудшают корреляции из-за краевых эффектов, обусловленных отличием их геометрической структуры от остальных членов гомологического ряда. Наличие зависимостей (5)–(6) позволяет прогнозировать термодинамические характеристики более старших гомологов этого ряда соединений. Так, например, для димера  $C_{34}F_{69}CH_2CH_2OH$   $\Delta H_2^{\text{dim}} = -390.62$  (-383.65) кДж/моль;  $\Delta S_2^{\text{dim}} = 581.52$  (535.93) Дж/моль·К (в скобках результаты прямого расчета).

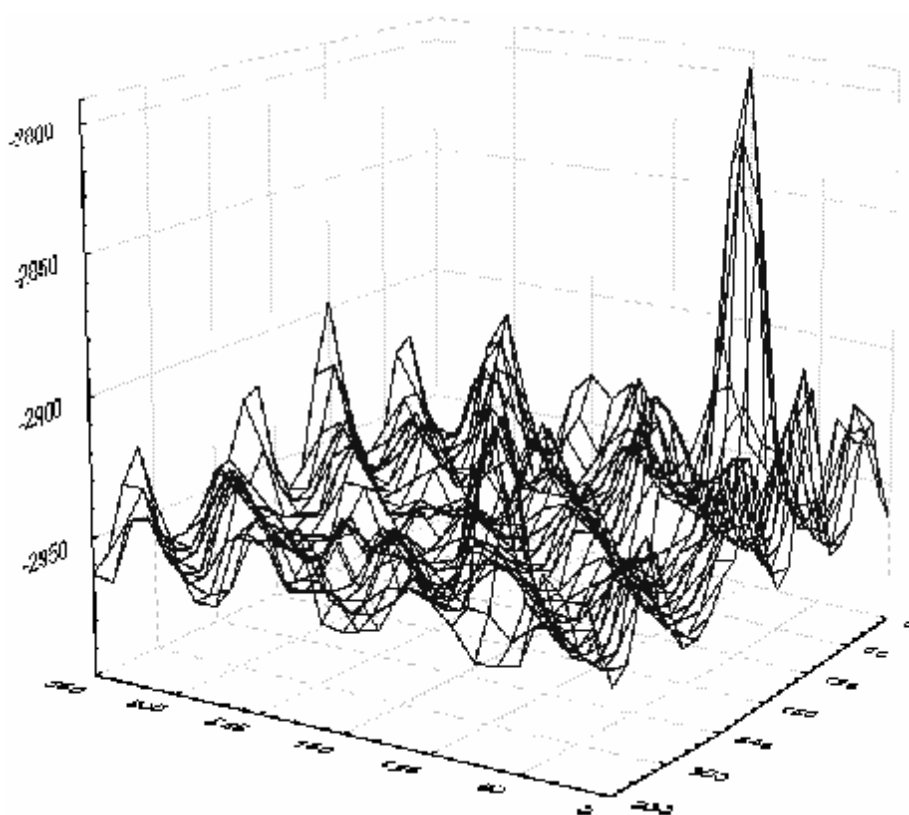
Естественно, что угловые коэффициенты корреляций (5)–(6) описывают межмолекулярное взаимодействие  $CF_2$ -групп, тогда как свободные члены отвечают взаимодействию -ОН и  $CH_2$ -групп. Поскольку в работе [18] для описания кластеризации нормальных жирных спиртов на поверхности раздела фаз жидкость/газ была разработана аддитивная схема, позволяющая описывать термодинамику кластеров произвольной формы, то ее можно применить и для описания взаимодействия нефторированных частей рассматриваемых молекул. Расчет в рамках этой схемы дает следующие значения свободных членов корреляций (5) и (6): для энтальпий димеризации значение -12.69 кДж/моль, а для энтропий димеризации -146.6 Дж/моль·К. Видим, что они близки к значениям свободных членов корреляций (5)–(6) и лежат в пределах стандартных ошибок этих коэффициентов. Это означает, что в рамках развиваемого подхода, вообще говоря, можно описывать фторспирты с произвольным количеством  $CH_2$ -фрагментов. Несколько большие стандартные ошибки описания  $\Delta H_2^{\text{dim}}$  и  $\Delta S_2^{\text{dim}}$  по сравнению с их нефторированными аналогами [19], видимо, можно приписать спиралевидному строению мономеров.

Подставляя выражения (5) и (6) в формулу для свободной энергии димеризации

$$\Delta G_2^{\text{dim}} = \Delta H_2^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_2^{\text{dim}}, \quad (7)$$

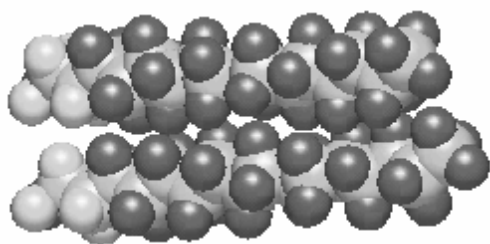
и решая неравенство  $\Delta G_2^{\text{dim}} > 0$  для стандартных условий, получаем, что при  $n < 4.33$  димеры образовываться не будут. Действительно, это имеет место (см. табл. 5) и экспериментальные данные работы [19].

*Димеры (Л-П).* Как и в случае димеров (Л-Л) на примере димера  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ . ( $n=14$ ) были рассмотрены возможные равновесные конфигурации (конформации) димеров (Л-П) и построена поверхность, представленная на рис. 5 как функция углов  $\varphi$  и  $\chi$  для точек минимумов димера  $C_{14}F_{29}CH_2CH_2OH$ .



**Рис.5.** Потенциальная поверхность димера  $C_{14}F_{29}CH_2CH_2OH$  с противоположным направлением закручивания цепей.

Из рисунка видно, что в отличие от димеров Л-Л на поверхности имеется множество локальных минимумов. Мы рассмотрим термодинамические характеристики и геометрию, которые соответствуют глобальному минимуму ( $\varphi=90^\circ$ ,  $\chi=165^\circ$ ).



**Рис.6.** Молекулярная геометрия наиболее устойчивого димера ( $n=14$ ).

Молекулярная геометрия наиболее устойчивого димера представлена на рис. 6.

Из анализа геометрических параметров (см. табл. 6) положения мономеров друг относительно друга видно, что имеется периодическое изменение межмолекулярных геометрических параметров, что, по-видимому, обусловлено соответствующим изменением перекрывания атомов фтора соседних молекул.

Это проявляется также и в зависимости энтальпии и энтропии димеризации от длины фторированной цепи (см. табл.7).

Таким образом, в работе проведен конформационный анализ мономеров и димеров фторспиртов. Установлено, что мономеры имеют спиралевидную структуру, со средним значением двугранного угла  $162^\circ$ , что приводит к образованию двух типов димеров с одинаковым и противоположным направлением закручивания спирали.

Таблица 6. Геометрические характеристики положения мономеров друг относительно друга в димере

n	D <sub>O-O'</sub> , Å	D <sub>H-H'</sub> , Å	D <sub>C-C'</sub> , Å	∠ОНС'	∠О'НС
4	5.31	5.06	5.19	54.6	129.3
5	5.07	4.84	5.03	106.2	126.5
6	5.07	4.86	5.05	104.1	125.3
7	4.87	4.70	4.90	96.5	120.8
8	4.86	4.71	4.90	93.0	120.3
9	4.80	4.64	4.85	96.4	121.2
10	4.79	4.64	4.84	94.0	119.5
11	5.42	5.18	5.31	115.0	125.2
12	5.39	5.14	5.28	115.5	125.7
13	5.42	5.18	5.31	115.2	125.3
14	5.40	5.13	5.29	116.3	126.1

Таблица 7. Стандартные термодинамические характеристики образования димеров фторспиртов, с противоположным направлением закручивания спиралей рассчитанные в приближении метода РМЗ ( $\Delta H_2$  и  $T \cdot \Delta S_2^{\text{dim}}$  в кДж/моль,  $S_2$  в Дж/моль·К)

система	$\Delta H_2$	$\Delta H_2^{\text{dim}}$	$S_2$	$\Delta S_2^{\text{dim}}$	$-T \times \Delta S_2^{\text{dim}}$	$\Delta G_2^{\text{dim}}$
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-4281.72	-47.15	855.02	-185.28	55.21	8.06
C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-5089.16	-44.38	952.48	-191.93	57.19	12.82
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-5912.41	-57.08	1044.03	-202.91	60.47	3.38
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-6733.91	-68.19	1131.30	-218.77	65.19	-3.00
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-7545.55	-69.40	1235.52	-217.56	64.83	-4.57
C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-8375.55	-89.09	1317.14	-240.2	71.58	-17.51
C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-9201.16	-104.24	1399.27	-259.71	77.39	-26.85
C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-10015.03	-107.82	1486.76	-276.12	82.28	-25.53
C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-10840.80	-123.14	1574.78	-289.8	86.36	-36.78
C <sub>13</sub> F <sub>27</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-11648.60	-120.55	1676.34	-290.58	86.59	-33.96
C <sub>14</sub> F <sub>29</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-12473.90	-135.51	1763.55	-306.87	91.45	-44.06

Наиболее устойчивая конформация димеров является конформация с одинаковым направлением закручивания спирали — двойная спираль. Диаметр двойной спирали составляет 7.3Å, шаг двойной спирали равен 39,5Å. Показано,

что энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации линейно зависят от длины фторированной цепи для димеров с одинаковым направлением закручивания спиралей. Для димеров с противоположным направлением закручивания спиралей имеется некоторая периодическая зависимость термодинамических параметров кластеризации от длины фторированной цепи, что обусловлено, по-видимому, соответствующим периодическим изменением перекрывания атомов фтора соседних молекул, т.е. различной степенью фтор-фтор взаимодействий.

### Литература

1. **Hobza, P.; Zahradnic, R.** Intermolecular Complexes. The Role of Van der Waals Systems in Physical Chemistry and in Biodisciplines; Academia Praga: Prague, 1988.
2. **Stone, A. J.** The Theory of Intermolecular Forces, International Series of Monographs on Chemistry 32; Clarendon Press: Oxford, 1996.
3. **Metzger, T.G.; Ferguson, D.M.; Glauser, W.A.** Ab initio account of complexes of small molecules // J. Comput. Chem., 1997. — V. 18. — P. 70.
4. **Para R.D.; Zeng X.C.J.** Basis set effects on the intermolecular interaction of the CF<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> system. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2000, 503, 213.
5. **Tsuzuki S.; Uchamaru T.; Mikami M.; Urata S.** Magnitude and orientation dependence of intermolecular interaction between perfluoroalkanes: High level *ab initio* calculations of CF<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> dimers // J. Chem. Phys., 2002. — V. 116. — P. 3309.
6. **Hagemeister F.C.; Gruenloh C.J.; Zwier T.C.** Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters // J. Phys. Chem. A., 1998. — V. 102. — P. 82.
7. **Zimmermann D.; Haber T.; Schaal H.; Suhm M. A.** Hydrogen bonded rings, chains and lassos: the case of t-butyl alcohol clusters // Mol. Phys., 2001. — V. 99. — P. 413.
8. **Huelsekopf M.; Ludwig R.J.** Temperature dependence of hydrogen bonding in alcohols // Mol. Liq., 2000. — V. 85. — P. 105.
9. **Dewar M.J.S., Zoebish E.G., Heally E.F., Stewart J.J.P.** Development and use of quantum mechanical molecular models. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // J. Am. Chem. Soc., 1985. — V. 107. — P. 3902.
10. **Stewart J.J.P.J.** Optimization of parameters for semiempirical methods // Comput. Chem, 1989. — V. 2. — P. 209.
11. **Takiue T., Vollhardt D.** Miscibility of alkanol and fluoroalkanol in Langmuir film at the air/water interface // Colloids Surf. A, 2002. — V. 198–200. — P. 797.
12. **Kissa E.** Fluorinated Surfactants. Synthesis, Properties, Applications, M. Dekker: New York, 1994.
13. **Polymer Handbook, Brandrup J., Immergut, E.H.** Eds. Wiley-Interscience: New York, 1989.
14. **Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon D.Y.** Conformational Characteristics of Poly (tetrafluoroethylene) Chains Based upon *ab Initio* Electronic Structure Calculations on Model Molecules. // Macromolecules., 1994. — V. 27. — P. 3166.
15. **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. — V. 105. — P. 4118.
16. **Holt D.B., Farmer B.L., Macturk K.S., Eby R.K.** Fluoropolymer force fields derived from semiempirical molecular orbital calculations. Polymer, 1996. — V. 37. — P. 1847.
17. **Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.J.** Phys. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface // Phys. Chem. B 2002. — V. 106. — P. 121.
18. **Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B.** Vollhardt, Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the 2-D Cluster Formation of Odd n-Alcohols at the Air/Water Interface // D. J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
19. **Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Boldyreva F.L., Fainerman V.B., Vollhardt D.** Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface.

О Высоцкий Ю.Б., Брянцев В.С., Болдырева Ф.Л., 2006