

12. Александров В.Д., Фролова С.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // Сборник третьей международной конференции «Стародубовские чтения». Днепропетровск, 2003. — Т. 1. — С. 164–169.

О Александров В.Д., Соболев О.В., Фролова С.А.,
Щебетовская Н.В., Стасевич М.В., 2007

УДК 539.192

Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

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

В рамках полуэмпирического метода РМЗ был проведен конформационный анализ мономеров и димеров нормальных стеариламинов. Построены поверхности потенциальной энергии мономеров и димеров в зависимости от торсионных углов. Исходя из оптимизированных структур мономеров, построены димеры аминов. Для различных конформаций димеров, отвечающих глобальному и локальным минимумам, рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации. Показано, что данные величины ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и перспективность исследования поведения органических молекул, в том числе аминов, на границе раздела фаз вода/пар обусловлена необходимостью четкого понимания механизма и закономерностей образования новой фазы, что может быть полезным как при изучении поверхностной, так и биологической активности исследуемых веществ. Например, способность аминов проявлять бактерицидные свойства обусловлена их ориентацией на мембранах клеток и взаимодействии с клеточными белками бактерий [1]. Особый интерес представляет теоретическое и экспериментальное исследование термодинамических параметров кластеризации, позволяющее с высокой степенью точности прогнозировать поведение соединений того или иного класса на границе раздела фаз, в частности зависимость начала кластеризации от длины цепи углеводородного радикала. В качестве первого этапа изучения кластеризации служит исследование димеризации соединений исследуемого ряда, что является целью настоящей работы.

Методы расчета

Все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Известно, что метод РМЗ был получен репараметризацией метода АМ1, в частности приблизительно на 40% была увеличена точность расчета теплот образования. При этом следует заметить, что в настоящее время нельзя однозначно утверждать, что данный метод надежнее метода АМ1, т.к. еще не накоплено достаточно большое количество опубликованных результатов расчетов, выполненных РМЗ-методом и сопоставленных с экспериментальными данными [2]. Вместе с тем, расчеты термодинамических

параметров кластеризации, проведенные для спиртов, фторированных спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов [3–8], показали, что из всех полуэмпирических методов корректно описывает поведение молекул ПАВ на поверхности раздела фаз лишь метод РМЗ. Поэтому при проведении квантово-химических расчетов в данной работе также был использован этот метод.

Данная работа является продолжением работ [3–8], в которых проводились расчеты термодинамических характеристик кластеризации спиртов, фторированных спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов на поверхности раздела фаз вода/пар. Во всех указанных работах вычисления проводились полуэмпирическим методом РМЗ, что позволяет сопоставлять полученные данные.

Оптимизация геометрических структур мономеров и димеров аминов проводилась с использованием программного комплекса Морас-2000, с применением BFGS алгоритма, обычно применяемого для расчета молекулярных систем с межмолекулярными взаимодействиями. При этом, для корректных расчетов энтропий необходим учет колебаний с частотой менее 100 см^{-1} , наличие которых в комплексах с межмолекулярной связью было доказано экспериментально, поэтому, как и в предыдущих работах [3–8], соответствующие вклады рассчитывались вручную.

В данной работе исследовалась димеризация ряда насыщенных аминов нормального строения с общей формулой $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=6-16$) на поверхности раздела фаз вода/пар.

Мономеры

Для определения устойчивых конформаций мономеров аминов был проведен конформационный анализ путем вращения торсионного угла между плоскостью HNC амино-группы и плоскостью CCN от 0 до 360° с шагом 5° . Результаты проведенного анализа (зависимости изменения стандартной энтальпии от величины торсионного угла CCNH) представлены на рис.1.

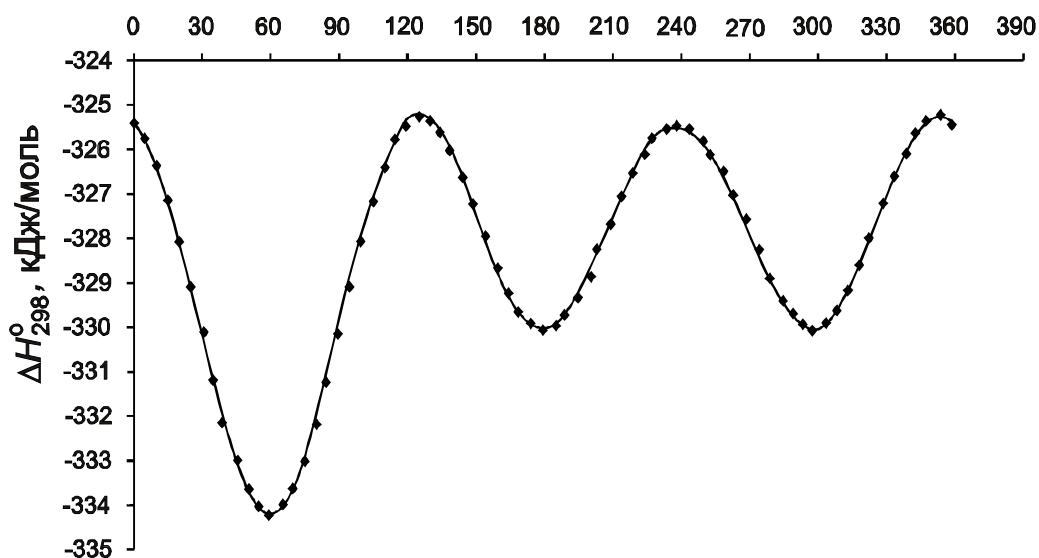


Рис.1. Зависимость изменения энтальпии образования мономеров от величины торсионного угла CCNH.

На приведенном рисунке видно наличие трех минимумов, соответствующих устойчивым конформациям мономеров. Так, более энергетически выгодному мономеру соответствует поворот торсионного угла

CCNH в 60° (мономер 1), а менее выгодному — поворот угла в 180° (мономер 2). На рис.1 присутствует также мономер, соответствующий углу поворота торсионного угла на 300° (-60°).

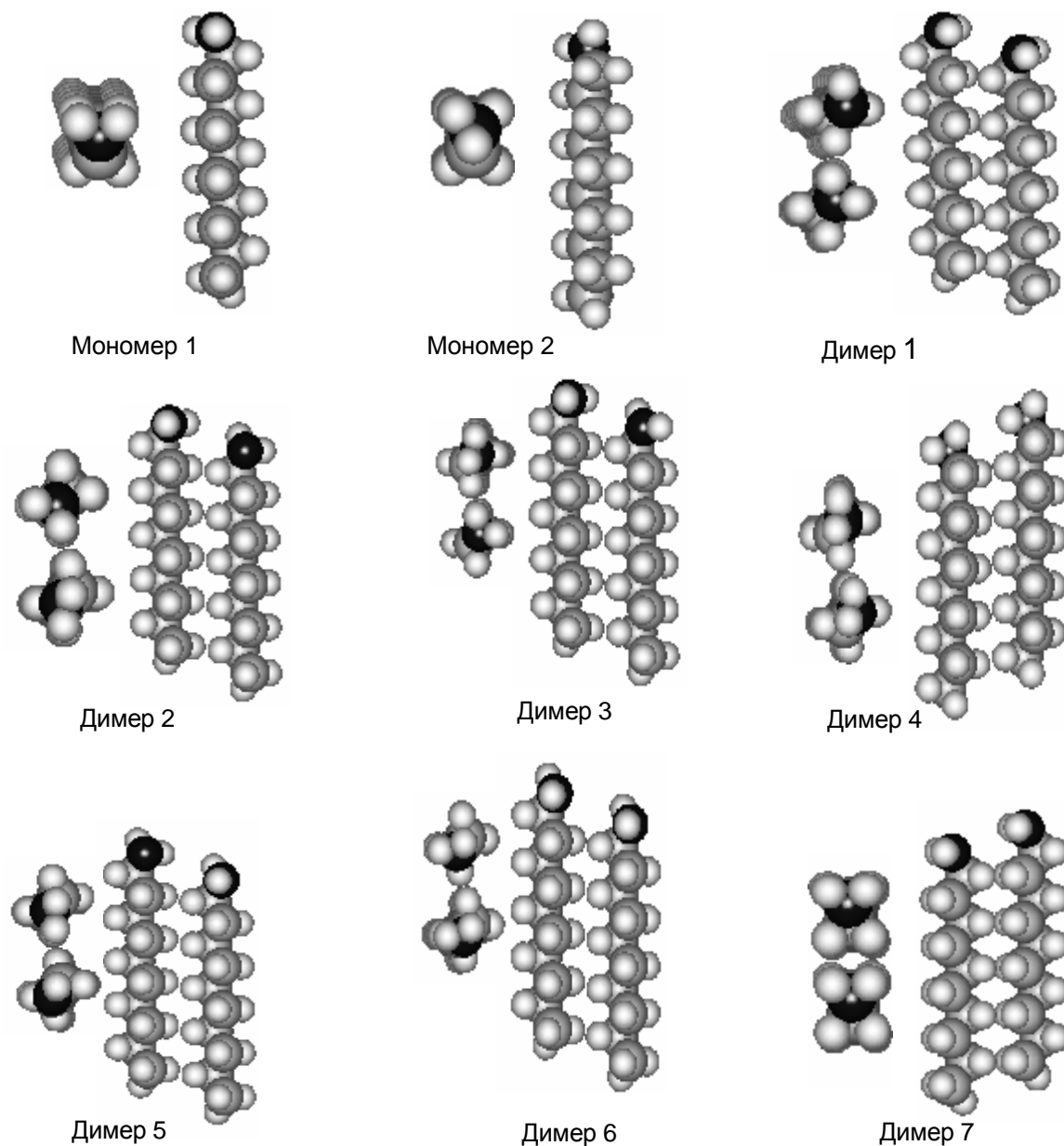


Рис.2. Оптимизированные геометрические структуры мономеров и димеров аминов.

Данный мономер является зеркальным изомером мономера 1, и его дополнительная оптимизация показала, что данные энантиомеры изоэнергетичны. Поэтому в дальнейших расчетах использовался мономер 1. Оптимизированные геометрические структуры мономеров 1 и 2 показаны на рис. 2. Видно, что мономер 2 стабилизирован за счет наличия в нем водород-водородных взаимодействий между α -водородными атомами углеводородного радикала и одним из водородов amino-группы, а мономер 1 — за счет взаимодействия двух β -водородных атомов радикала с двумя атомами amino-группы.

Для полученных устойчивых конформаций мономеров были рассчитаны их термодинамические параметры образования (стандартная энтальпия, энтропия и энергия Гиббса). Рассчитанные и экспериментальные значения представлены в табл.1.

Таблица 1. Термодинамические параметры образования мономеров аминов

Система	Мономер 1	Мономер 2	Эксперимент
dH_{298}^P , кДж/моль			
$C_3H_7NH_2$	-74,78	-69,06	-70,5 [9-11]
$C_4H_9NH_2$	-97,47	-91,65	-92,0 [9-11]
$C_5H_{11}NH_2$	-120,12	-114,33	-113,0 [9,12]
$C_6H_{13}NH_2$	-142,79	-137,00	-133,3 [9,12]
$C_7H_{15}NH_2$	-165,46	-159,68	-153,0 [9,12]
$C_8H_{17}NH_2$	-188,14	-182,36	-174,6 [9,12]
$C_9H_{19}NH_2$	-210,82	-205,04	-195,2 [9,12]
$C_{10}H_{21}NH_2$	-233,50	-227,72	-215,8 [9,12]
$C_{11}H_{23}NH_2$	-256,18	-250,40	-236,0 [9,12]
$C_{12}H_{25}NH_2$	-278,86	-273,09	-256,0 [9,12]
$C_{13}H_{27}NH_2$	-301,54	-295,77	-
$C_{14}H_{29}NH_2$	-324,23	-318,45	-298,2 [9,12]
$C_{15}H_{31}NH_2$	-346,91	-341,13	
$C_{16}H_{33}NH_2$	-369,59	-363,82	
dS_{298}^0 , Дж/моль·К			
$C_3H_7NH_2$	307,34(328,58)	308,55(329,79)	324,2 [9–11]
$C_4H_9NH_2$	339,79(368,11)	340,98(369,30)	363,0 [9–11]
$C_5H_{11}NH_2$	372,50(407,90)	373,65(409,05)	402,0 [9,12]
$C_6H_{13}NH_2$	405,04(447,52)	406,09(448,57)	443,2 [9,12]
$C_7H_{15}NH_2$	437,36(486,92)	438,57(488,13)	480,0 [9,12]
$C_8H_{17}NH_2$	469,50(526,14)	470,88(527,52)	525,1 [9,12]
$C_9H_{19}NH_2$	502,19(565,91)	503,26(566,98)	561,1 [9,12]
$C_{10}H_{21}NH_2$	534,47(605,27)	535,22(606,02)	600,4 [9,12]
$C_{11}H_{23}NH_2$	566,05(643,93)	566,99(644,87)	638,0 [9,12]
$C_{12}H_{25}NH_2$	598,67(683,63)	598,48(683,44)	678,0 [9,12]
$C_{13}H_{27}NH_2$	630,67(722,71)	631,45(723,49)	-
$C_{14}H_{29}NH_2$	662,05(761,17)	662,36(761,48)	757,6 [9,12]
$C_{15}H_{31}NH_2$	693,77(799,97)	695,69(801,89)	
$C_{16}H_{33}NH_2$	725,94(839,22)	725,29(838,57)	
dG_{298}^0 , кДж/моль			
$C_3H_7NH_2$	43,58(37,25)	48,94(42,61)	41,7 [9–11]
$C_4H_9NH_2$	51,82(43,38)	57,29(48,85)	49,3 [9–11]
$C_5H_{11}NH_2$	60,03(49,48)	65,48(54,93)	57,3 [9,12]
$C_6H_{13}NH_2$	68,27(55,61)	73,75(61,09)	65,4 [9,12]
$C_7H_{15}NH_2$	76,57(61,80)	81,99(67,23)	75,3 [9,12]
$C_8H_{17}NH_2$	84,92(68,04)	90,29(73,42)	81,9 [9,12]
$C_9H_{19}NH_2$	93,10(74,12)	98,56(79,58)	90,2 [9,12]
$C_{10}H_{21}NH_2$	101,41(80,31)	106,97(85,87)	98,5 [9,12]
$C_{11}H_{23}NH_2$	109,92(86,71)	115,42(92,21)	108,0 [9,12]
$C_{12}H_{25}NH_2$	118,13(92,81)	123,96(98,64)	116,5 [9,12]
$C_{13}H_{27}NH_2$	126,52(99,09)	132,06(104,63)	-
$C_{14}H_{29}NH_2$	135,09(105,55)	140,77(111,23)	131,8 [9,12]
$C_{15}H_{31}NH_2$	143,56(111,91)	148,76(117,11)	
$C_{16}H_{33}NH_2$	151,90(118,14)	157,86(124,11)	

Так как при расчете стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп, полученные значения достаточно далеки от экспериментальных. Для улучшения согласия между рассчитанными и экспериментальными данными была введена поправка на свободное вращения алкильных групп, которая составила 7,08 Дж/моль·К. После введения поправки согласие с экспериментальными данными значительно улучшилось, исправленные значения энтропии и свободной энергии приведены в скобках. Следует также заметить, что данная поправка близка по величине к поправкам, рассчитанным для спиртов (6,6 Дж/моль·К) и тиоспиртов (7,03 Дж/моль·К), что

говорит о том, что природа функциональной группы не влияет на свободное вращение метиленовых групп.

Отметим, что среднеквадратичные ошибки описания экспериментальных значений энтальпии составили 15,6 и 10,8 кДж/моль (для мономеров 1 и 2 соответственно). Сравнивая их с рассчитанными ранее аналогичными значениями для спиртов (23 кДж/моль) [4], кислот (5,9 кДж/моль) [7] и тиоспиртов (5,7 и 3,9 кДж/моль) [8] видно, что погрешность описания энтальпии аминов значительно ниже погрешности для спиртов и несколько превышает погрешность для карбоновых кислот и тиоспиртов.

Используя приведенные в табл.1 термодинамические характеристики прямого расчѐта мономеров были построены корреляционные зависимости этих величин от длины цепи углеводородных радикалов. Как и в случае спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов данные зависимости имеют линейный вид, их параметры и стандартные отклонения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Корреляционные уравнения вида: $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$ мономеров аминов (число точек 14), где n — число метиленовых звеньев

Конформер	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
1	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$-22,68 \pm 0,01$	$-6,73 \pm 0,01$	0,014
	S_{298}^0 , Дж/мольК	$39,28 \pm 0,04$	$211,66 \pm 0,44$	0,65
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$6,22 \pm 0,01$	$18,32 \pm 0,12$	0,18
2	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$-22,68 \pm 0,01$	$-0,95 \pm 0,02$	0,024
	S_{298}^0 , Дж/мольК	$39,20 \pm 0,06$	$213,24 \pm 0,59$	0,86
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$6,25 \pm 0,02$	$23,63 \pm 0,17$	0,24

Видно, что параметр a , характеризующий угол наклона прямой, практически совпадает по своему значению с соответствующими параметрами, рассчитанными ранее для карбоновых кислот и тиоспиртов, что указывает на то, что основной вклад в величины термодинамических параметров вносят углеводородные радикалы.

Димеры

Исходные структуры димеров были построены на основе структур мономера 1 и мономера 2, поэтому в результате оптимизации было получено два типа димеров: с «а»-типом (димеры 1–6) и «е»-типом (димер 7) Н-Н-взаимодействий углеводородных остовов. Данные типы взаимодействий схематично представлены на рис.3.

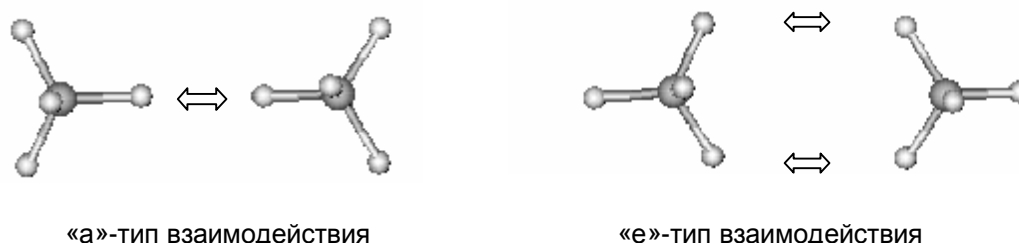


Рис.3. Типы межмолекулярных водород-водородных взаимодействий.

Для представленных типов димеров в каждом из мономеров были проварьированы углы, образованные углеводородными радикалами и функциональными группами (углы ϕ). Построенные поверхности потенциальной энергии, представлены на рис. 4 и рис. 5. Как на одной, так и на другой поверхности присутствует по девять минимумов, в которых проведена

дополнительная оптимизация геометрии димеров, показавшая, что все минимумы соответствуют устойчивым конформациям димеров.

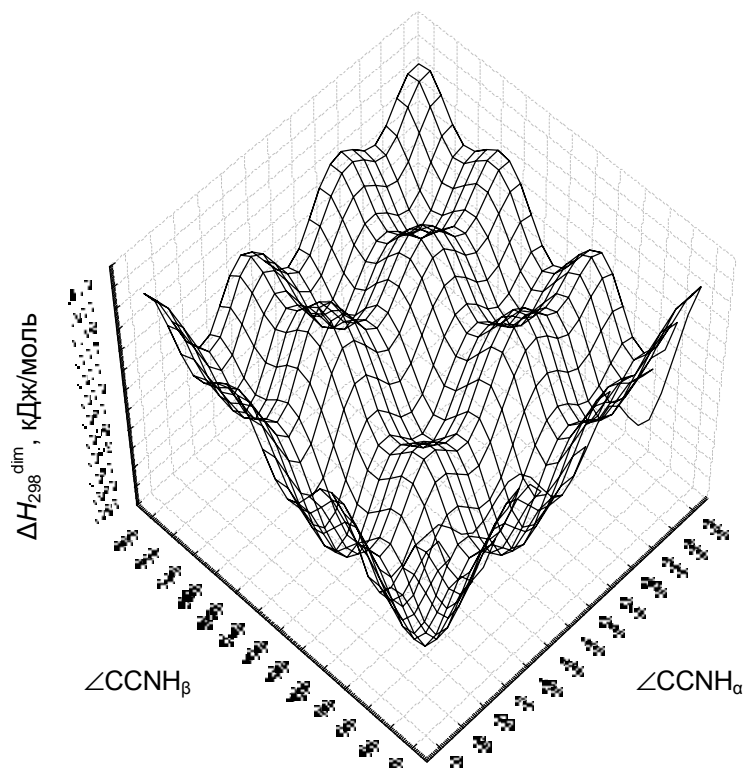


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии димера, полученного на основе мономера 2.

При этом димеры с координатами 58_304 и 304_58, 58_175 и 175_58, 180_306 и 306_180 градусов являются зеркальными изомерами, поэтому для расчетов использовались димеры 1–6.

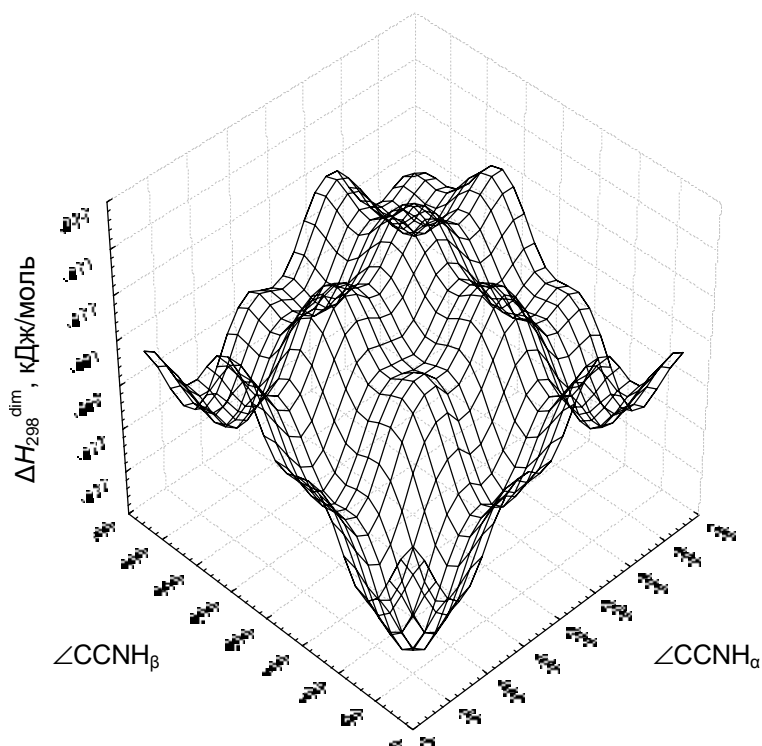


Рис. 5. Поверхность потенциальной энергии димера, полученного на основе мономера 1

Кроме того, были рассчитаны термодинамические параметры димеризации наиболее энергетически выгодного из димеров с типом «е»-Н-Н-взаимодействий (димер 7), что в очередной раз подтвердило, что димеры с типом «е»-Н-Н-взаимодействий менее энергетически выгодны, чем с «а»-типом. Структуры всех рассчитанных соединений показаны на рис. 2.

В табл. 3 представлены рассчитанные термодинамические параметры димеризации исследуемых аминов. Так энтальпия димеризации была рассчитана как $\Delta H_{298}^{\text{dim}} = \Delta H_{298}^0 - 2\Delta H_1$, энтропия димеризации — $\Delta S_{298}^{\text{dim}} = S_{298}^0 - 2S_1$, а $\Delta G_{298}^{\text{dim}} = \Delta H_{298}^{\text{dim}} - T\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, где ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 — энтальпия и энтропия образования соответствующих димеров, а ΔH_1 и S_1 — энтальпия и энтропия соответствующим типом водород-водородных взаимодействий между водородными атомами функциональной группы и углеводородного радикала. Сравнив полученные значения изменения свободной энергии димеризации для приведенных выше димеров, видим, что при длине углеводородного радикала в 15–16 атомов углерода димеризация возможна лишь для димера 6 (координаты 300_300 градусов). В тоже время для спиртов самопроизвольная димеризация возможна уже при длине углеводородного радикала в 10 атомов углерода. По всей видимости, это связано с тем, что межмолекулярные водородные связи N-H...N менее прочны нежели связи O-H...O, более же прочные межмолекулярные связи образуются между молекулами аминов и воды. Поэтому образование агрегатов между аминами начинается при уменьшении их растворимости в воде, т.е. при больших длинах радикала.

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики образования димеров аминов в приближении метода РМЗ (ΔH_{298}^0 , $\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, $\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ в кДж/моль, а S_{298}^0 и $\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ — в Дж/моль·К)

Система	ΔH_{298}^0	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$	S_{298}^0	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$
Димер 1					
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-316,40	-30,82	663,64	-146,43	12,82
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-364,33	-33,41	714,12	-160,60	14,45
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-417,45	-41,17	763,14	-175,86	11,24
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-465,35	-43,71	814,29	-190,10	12,94
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-518,53	-51,53	863,58	-205,35	9,66
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-566,45	-54,08	916,24	-215,86	10,24
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-619,64	-61,91	964,61	-232,73	7,44
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-667,56	-64,48	1016,70	-244,63	8,42
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-720,76	-72,30	1066,50	-257,61	4,46
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-768,68	-74,87	1118,85	-268,69	5,20
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-821,89	-82,71	1165,84	-286,04	2,53
Димер 2					
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-311,52	-31,73	655,35	-155,77	14,69
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-359,40	-34,26	710,51	-165,42	15,03
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-412,63	-42,14	757,90	-182,48	12,24
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-460,52	-44,66	812,36	-193,09	12,88
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-513,15	-51,93	870,41	-199,27	7,46
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-561,65	-55,07	914,87	-218,17	9,95
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-614,23	-62,28	968,36	-228,79	5,90
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-662,77	-65,46	1016,44	-245,68	7,75
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-715,36	-72,68	1069,32	-255,09	3,34
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-762,14	-74,10	1142,09	-247,37	-0,39
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-816,48	-83,07	1169,15	-282,07	0,98
Димер 3					
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-309,59	-29,80	658,40	-152,73	15,71
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-357,51	-32,37	712,56	-163,38	16,31

$C_8H_{17}NH_2$	-410,20	-39,71	770,50	-169,88	10,92
$C_9H_{19}NH_2$	-458,58	-42,72	814,75	-190,70	14,11
$C_{10}H_{21}NH_2$	-511,28	-50,06	866,69	-202,99	10,43
$C_{11}H_{23}NH_2$	-559,70	-53,12	917,50	-215,54	11,12
$C_{12}H_{25}NH_2$	-612,40	-60,45	967,72	-229,43	7,92
$C_{13}H_{27}NH_2$	-660,79	-63,48	1017,59	-244,52	9,38
$C_{14}H_{29}NH_2$	-713,52	-70,84	1068,81	-255,61	5,33
$C_{15}H_{31}NH_2$	-760,32	-72,28	1141,79	-247,68	1,53
$C_{16}H_{33}NH_2$	-814,64	-81,24	1169,02	-282,21	2,86
Димер 4					
$C_6H_{13}NH_2$	-303,96	-29,97	661,91	-150,27	14,81
$C_7H_{15}NH_2$	-351,90	-32,54	714,57	-162,57	15,91
$C_8H_{17}NH_2$	-404,80	-40,09	771,80	-169,96	10,56
$C_9H_{19}NH_2$	-452,99	-42,91	815,88	-190,63	13,90
$C_{10}H_{21}NH_2$	-505,90	-50,47	868,24	-202,20	9,79
$C_{11}H_{23}NH_2$	-554,12	-53,31	917,16	-216,82	11,31
$C_{12}H_{25}NH_2$	-607,02	-60,85	969,61	-227,34	6,90
$C_{13}H_{27}NH_2$	-653,82	-62,29	1039,55	-223,35	4,27
$C_{14}H_{29}NH_2$	-708,15	-71,25	1071,35	-253,37	4,26
$C_{15}H_{31}NH_2$	-754,94	-72,67	1138,45	-252,93	2,71
$C_{16}H_{33}NH_2$	-809,27	-81,64	1172,00	-278,58	1,37
Димер 5					
$C_6H_{13}NH_2$	-304,90	-30,91	657,24	-154,95	15,27
$C_7H_{15}NH_2$	-352,86	-33,50	713,77	-163,37	15,18
$C_8H_{17}NH_2$	-405,47	-40,76	775,79	-165,97	8,70
$C_9H_{19}NH_2$	-453,93	-43,85	815,05	-191,46	13,20
$C_{10}H_{21}NH_2$	-506,54	-51,11	872,06	-198,37	8,01
$C_{11}H_{23}NH_2$	-555,02	-54,21	917,25	-216,73	10,37
$C_{12}H_{25}NH_2$	-607,65	-61,48	971,74	-225,21	5,64
$C_{13}H_{27}NH_2$	-656,14	-64,61	1017,87	-245,04	8,41
$C_{14}H_{29}NH_2$	-708,75	-71,85	1072,67	-252,06	3,27
$C_{15}H_{31}NH_2$	-755,58	-73,31	1143,41	-247,97	0,59
$C_{16}H_{33}NH_2$	-809,87	-82,24	1171,45	-279,13	0,94
Димер 6					
$C_6H_{13}NH_2$	-306,04	-32,05	661,43	-150,76	12,88
$C_7H_{15}NH_2$	-353,87	-34,51	713,87	-163,26	14,14
$C_8H_{17}NH_2$	-407,12	-42,41	762,76	-178,99	10,93
$C_9H_{19}NH_2$	-454,98	-44,90	816,24	-190,28	11,80
$C_{10}H_{21}NH_2$	-507,95	-52,51	869,30	-201,13	7,42
$C_{11}H_{23}NH_2$	-556,12	-55,31	917,56	-216,42	9,18
$C_{12}H_{25}NH_2$	-609,04	-62,87	968,62	-228,34	5,17
$C_{13}H_{27}NH_2$	-657,25	-65,72	1019,94	-242,96	6,68
$C_{14}H_{29}NH_2$	-710,18	-73,27	1069,35	-255,37	2,83
$C_{15}H_{31}NH_2$	-756,98	-74,71	1143,85	-247,53	-0,95
$C_{16}H_{33}NH_2$	-811,29	-83,66	1172,42	-278,16	-0,77
Димер 7					
$C_6H_{13}NH_2$	-302,21	-16,63	604,50	-205,57	44,63
$C_7H_{15}NH_2$	-349,84	-18,92	671,67	-203,05	41,59
$C_8H_{17}NH_2$	-398,33	-22,05	699,97	-239,04	49,18
$C_9H_{19}NH_2$	-445,98	-24,34	767,32	-237,06	46,30
$C_{10}H_{21}NH_2$	-494,47	-27,47	794,52	-274,41	54,31
$C_{11}H_{23}NH_2$	-542,14	-29,77	861,91	-270,19	50,74
$C_{12}H_{25}NH_2$	-590,63	-32,90	890,19	-307,15	58,63
$C_{13}H_{27}NH_2$	-638,31	-35,23	957,18	-304,15	55,41
$C_{14}H_{29}NH_2$	-686,80	-38,34	983,93	-340,18	63,03
$C_{15}H_{31}NH_2$	-734,48	-40,66	1052,10	-335,44	59,30
$C_{16}H_{33}NH_2$	-782,96	-43,79	1077,86	-374,02	67,67

Таблица 4. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации аминов $y = (a \pm \Delta a) \cdot K + (b \pm \Delta b)$ (число точек 11)

Димер	ΔH^{dim} , кДж/моль			
	$(a \pm \Delta a)$	$(b \pm \Delta b)$	R	S
1	-10,25 ± 0,26	-1,49 ± 1,44	0,997	1,39
2	-10,06 ± 0,27	-3,10 ± 1,48	0,997	1,42
3	-10,10 ± 0,27	-0,95 ± 1,50	0,997	1,45
4	-10,11 ± 0,23	-1,08 ± 1,28	0,998	1,24
5	-10,07 ± 0,28	-2,14 ± 1,54	0,997	1,48
6	-10,13 ± 0,25	-3,12 ± 1,38	0,997	1,33
7	-5,32 ± 0,24	-1,95 ± 1,30	0,999	1,25
	ΔS^{dim} , Дж/моль·К			
1	-26,89 ± 1,30	-74,92 ± 7,17	0,99	6,94
2	-22,87 ± 1,77	-94,31 ± 9,75	0,97	9,39
3	-24,56 ± 1,56	-84,56 ± 8,59	0,98	8,28
4	-24,05 ± 1,37	-84,82 ± 7,55	0,99	7,27
5	-23,96 ± 1,83	-86,39 ± 10,08	0,97	9,71
6	-23,86 ± 1,38	-88,11 ± 7,60	0,99	7,33
7	-33,65 ± 0,73	-103,48 ± 2,06	0,99	1,98
	ΔG^{dim} , кДж/моль			
1	-2,23 ± 0,15	20,84 ± 0,80	0,98	0,77
2	-3,24 ± 0,41	25,00 ± 2,27	0,93	2,20
3	-2,78 ± 0,29	24,25 ± 1,61	0,95	1,55
4	-2,94 ± 0,26	24,20 ± 1,41	0,97	1,36
5	-2,93 ± 0,33	23,61 ± 1,83	0,95	1,76
6	-3,02 ± 0,25	23,13 ± 1,38	0,97	1,33
7	4,71 ± 0,34	28,89 ± 1,88	0,98	1,81

Были построены зависимости рассчитанных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала. Как и в случае ранее изученных систем, эти зависимости имеют ступенчатый характер. Параметры соответствующих регрессионных зависимостей от числа парных водород-водородных взаимодействий (K) приведены в табл. 4. Для димеров 1–6 эти взаимодействия «а»-типа, а для димера 7 — «е»-типа (см. рис.3).

Из вышеприведенной таблицы видно, что коэффициенты корреляции для ΔH^{dim} превышают 0,997 кДж/моль, для ΔS^{dim} — 0,97 Дж/моль·К, а для ΔG^{dim} — 0,93 кДж/моль. Кроме того, угловые коэффициенты регрессий аминов близки к аналогичным коэффициентам, рассчитанным ранее для спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов. Для энтальпии величины этих коэффициентов составили -10,07 – -10,25 кДж/моль для аминов (см. табл.5), -10,24 – -10,36 кДж/моль для спиртов, -10,22 – -10,34 кДж/моль для карбоновых кислот и -10,08 – -10,24 для тиоспиртов. Для энтропии они составили соответственно -22,87 – -26,89 Дж/моль·К. Ниже приведена корреляционная зависимость для димера 4:

$$\Delta H^{\text{dim}} = -(1,08 \pm 1,28) - (10,11 \pm 0,23) \cdot K_a$$

$$(R = 0,998; S = 1,24)$$

$$\Delta S^{\text{dim}} = -(86,39 \pm 10,08) - (24,05 \pm 1,37) \cdot K_a$$

$$(R = 0,99; S = 7,27).$$

В качестве иллюстрации на рис. 6, рис. 7 и рис. 8 приведены зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала.

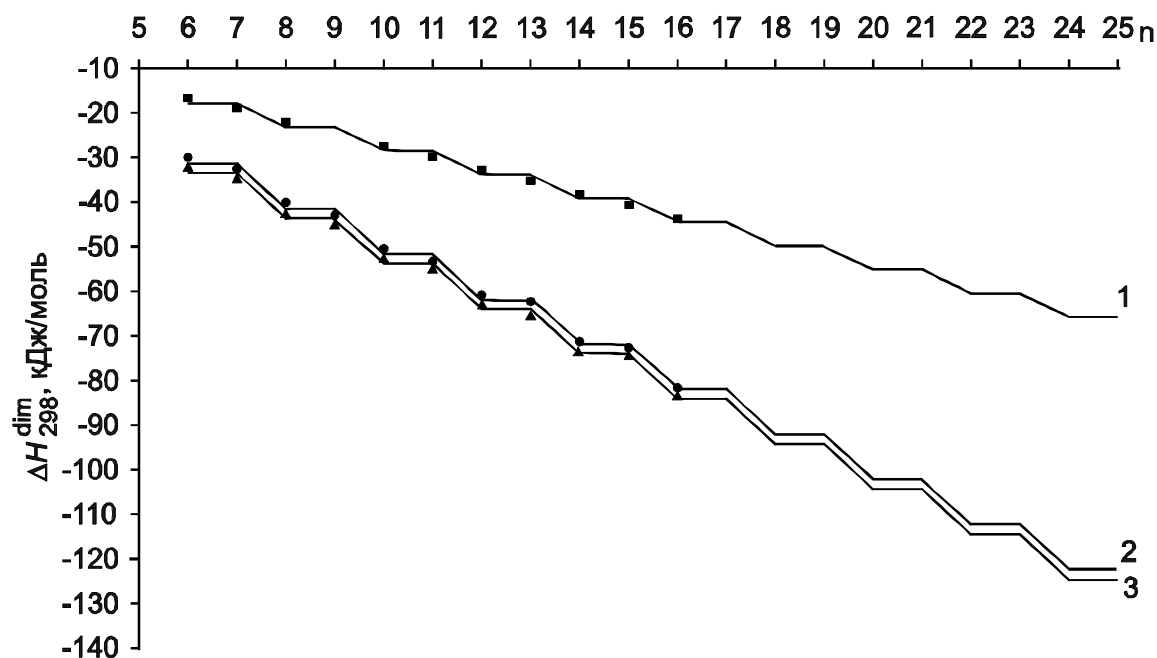


Рис.6. Зависимость изменения энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала (1 — димер 7; 2 — димер 4; 3 — димер 6).

Кривые, характеризующие димер 7 с «е»-типом Н-Н-взаимодействий между водородными атомами углеводородных радикалов, имеют иной наклон, нежели кривые, с «а»-типом взаимодействия.

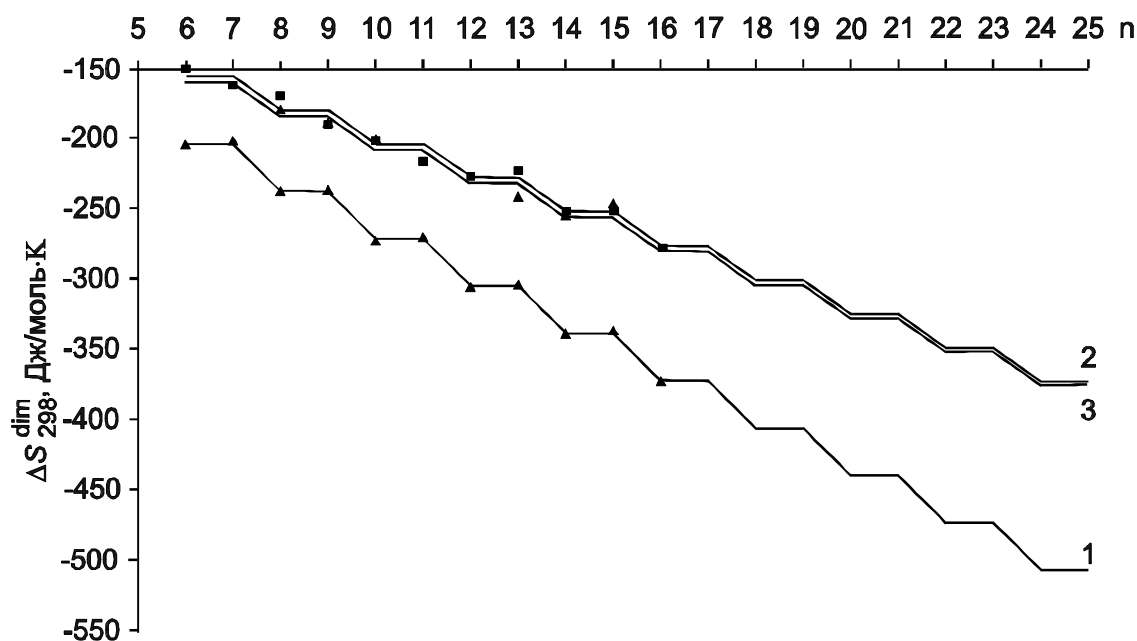


Рис. 7. Зависимость изменения энтропии димеризации от длины углеводородного радикала (1 — димер 7; 2 — димер 4; 3 — димер 6).

Это еще раз указывает на различный характер водород-водородных взаимодействий для димеров 1–6 и 7, на различный же характер водород-

водородных взаимодействий между водородными атомами радикала и аминогруппой указывают различные величины отсекаемых на оси ординат отрезков.

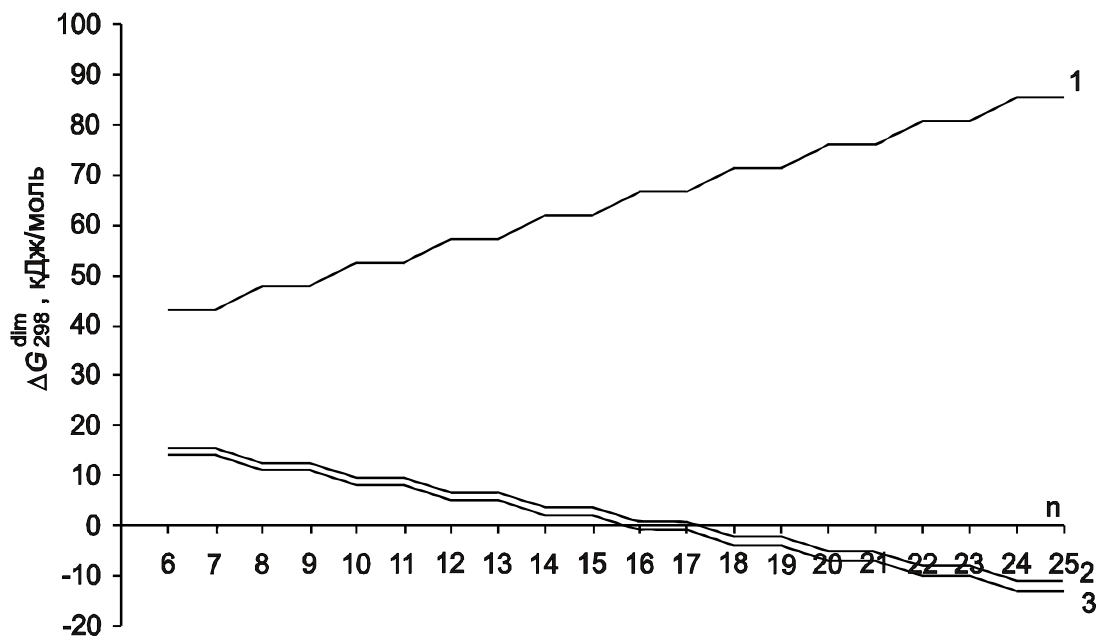


Рис. 8. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала (1 — димер 7; 2 — димер 4; 3 — димер 6).

На представленных рисунках сплошными линиями представлены регрессионные зависимости, а точками — результаты прямого расчета. Как видно, они достаточно хорошо лежат на кривых регрессионных зависимостей. Из рис. 8 видно, что энергия Гиббса димеризации для димера 7 возрастает при росте углеводородного радикала в отличие от димеров 4 и 6.

ВЫВОДЫ

В данной работе был изучен процесс димеризации аминов на поверхности раздела фаз вода/пар. С помощью полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры данного процесса, причем рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными. Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов для мономеров линейны; коэффициенты корреляции для них превышают 0,999. Аналогичные зависимости для димеров имеют ступенчатый характер, как и в случае изученных ранее спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов, соответствующие коэффициенты корреляции для них превысили: 0,99, 0,97 и 0,93. Кроме того, было показано, что соединения с «е»-типом Н-Н-водородных взаимодействий не образуют димеров, т.к. данный процесс для них энергетически невыгоден. Поэтому в дальнейшем при построении больших и бесконечномерных кластеров будут использоваться структуры с «а»-типом водород-водородных взаимодействий.

Литература

1. **Общая органическая химия** / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. — Т. 3. Азотсодержащие соединения. — М.: Химия, 1982. — 763 с.
2. **Соловьев М.Е., Соловьев М.М.** Компьютерная химия. — М.: СОЛОН-Пресс, 2005 — 536 с.

3. **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 // J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121–131.
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 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.
7. **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
8. **Высоцкий Ю.Б., Беляева Е.А., Муратов Д.В.** Квантово-химический анализ димеризации n-тиоспиртов на поверхности раздела фаз вода/пар // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і хімічна технологія., 2006. — Вип. 108(8). — С. 23–34.
9. **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.
10. **Stull D. R., Westrum E. F.Jr, Sinke G.C.** The chemical thermodynamics of organic compounds. John Wiley and Sons, N.-Y., 1969. — 536 p.
11. **Zwolinski B.J, Wilhoit R.** Heats of formation and heats of combustion in “American Institute of physics handbook” 3-rd edition by D.E. Gray. Mc. Graw-Hill. N.-Y., 1972. — P. 4–342.
12. **Rihani D.N.** Thermodynamic data for n-Aminoalkanes // Hydrocarbon process., 1968. — V. 47. — № 2. — P. 111–119.

Ó Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2007

УДК539.19+536.722-13+541.66

Васильев А.О. (ДонНУЭТ), Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Адекватность развитой ранее модели описания влияния заместителей на энтальпии образования углеводородов [1-3] проанализирована в свете новых экспериментальных данных и применения модели в рамках различных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3) квантовой химии. Вычислительный алгоритм модели адаптирован к среде программного комплекса MOPAC-97. Показано, что во всех рассмотренных схемах среднеквадратичная ошибка описания эксперимента около 4 кДж/моль.

В расчетах термодинамических молекулярных параметров (в том числе, и в первую очередь, энтальпии образования) наиболее широко используются различного рода аддитивные схемы, базирующиеся на выделении в рассматриваемой молекуле неких стандартизованных фрагментов, которым приписываются соответствующие инкременты [4–7]. Поскольку взаимодействие этих фрагментов между собой при этом не учитывается, то для достижения приемлемого согласия с экспериментом