

Швед А. А., Высоцкий Ю. Б. (ДонНТУ)

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ТРИ- И ТЕТРАМЕРИЗАЦИИ
2C_nH_{2n+1}-МЕЛАНИНА НА ПОВЕРХНОСТИ РОЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

На основе полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров, димеров, тримеров, тетрамеров ряда замещенных меламина с общей формулой 2C_nH_{2n+1}-C₃N₆H₄ с длиной углеводородного радикала от 6 до 16 атомов углерода. Для полученных наиболее устойчивых конформаций мономеров, димеров, тримеров, тетрамеров были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования и кластеризации. Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов как для мономеров, так и для более сложных структур имеют линейный, ступенчатый и суперпозиционный характер, что связано количеством внутримолекулярных и межмолекулярных Н-Н взаимодействий. При длине цепи углеводородных радикалов больше, чем 11-12 атомов углерода в цепи, состав смеси меняется от преобладания мономеров без внутримолекулярных взаимодействий к преобладанию мономеров, содержащих такие взаимодействия. Самопроизвольная кластеризация замещенных меламина начинается при длине радикала больше 11-12-ти углеродных атомов.

Большое количество биологических процессов основано на законах биомолекулярного распознавания путем комплементарности водородных связей. Актуальность и перспективность исследования поведения органических молекул, в том числе замещенных меламина, на границе раздела фаз вода/пар обусловлена необходимостью четкого понимания механизма и закономерностей образования новой фазы [1]. Молекулы замещенных меламина относятся к веществам дифильного строения, которые проявляют поверхностно активные свойства в водных растворах. Они образуют пленки на поверхности раздела фаз. Изучение закономерностей образования адсорбционных слоев ПАВ на поверхности воды, процессов, протекающих в них, а также широкое их применение обуславливают необходимость и актуальность данных исследований.

Все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Оптимизация геометрических структур мономеров и димеров аминов проводилась с использованием программного комплекса Морас2000, с применением BFGS алгоритма, обычно применяемого для расчета молекулярных систем с межмолекулярными взаимодействиями.

В данной работе исследовалась кластеризация ряда замещенных меламина с общей формулой 2C_nH_{2n+1}-C₃N₆H₄ (n=6-16) на поверхности раздела фаз вода/пар.

Первым этапом работы стал расчет термодинамических параметров мономеров замещенных меламина. Отметим, что в отличие от предыдущих работ этой серии [2, 3] необходимости проведения конформационного анализа

соответствующих мономеров нет. Это связано с тем, что нахождение дифильной молекулы на поверхности разделения фаз обеспечивает ее специфическую ориентацию на поверхности: гидрофильная полярная триазиновая группа переходит в жидкую фазу, а гидрофобные углеводородные радикалы за счет сил отталкивания выталкиваются из воды и растягиваются. Таким образом, конформации углеводородных радикалов оказываются фиксированными, а плоская сопряженная система триазиновой группы определяет единственную конформацию «головы» молекулы. Поэтому для исследуемых систем возможны

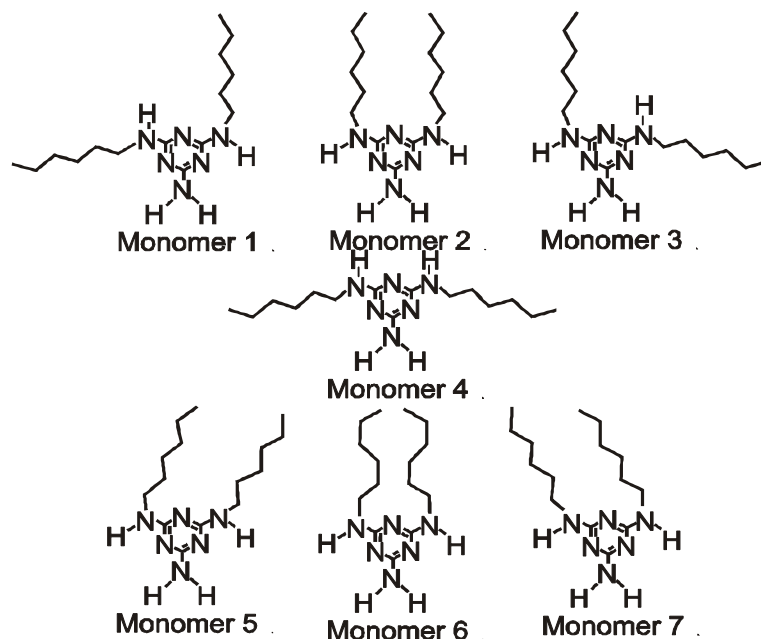


Рис. 1. Схематичное изображение возможных структур мономеров замещенных меламина

следующие конформации, представленные на рис.1.

Оптимизация геометрии структур мономеров 1–4 замещенных меламина, представленных на рис. 2, показывает, что двумерные бесконечные кластеры на основе этих мономеров не могут быть получены из-за того, что образование межмолекулярных Н–Н взаимодействий, вносящих основной вклад в процесс кластерообразования, между подобными мономерами стерически затруднены.

Кроме того, оптимизированная структура мономера 2 характеризуется разветвленными, а не параллельными углеводородными цепями, что приводит к невозможности построения кластеров большой размерности, эти обстоятельства не учитываются в работах [1, 4, 5]. Благодаря отсутствию пространственных затруднений мономер 5, мономер 6 и мономер 7 способны образовывать бесконечные кластеры. При этом в мономере 5 и мономере 7 жирные радикалы находятся в транс-конфигурации, а в мономере 6 — в цис-конфигурации.

Для всех перечисленных соединений были рассчитаны энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса образования, длина углеводородного радикала менялась от 6 до 16 атомов углерода.

Для мономера 1, мономера 2, мономера 3 и мономера 4 углеводородные цепи сильно удалены друг от друга и практически одинаково взаимодействуют с триазиновым кольцом, что приводит к равным значениям термодинамических характеристик этих мономеров. Мономер 5 и мономер 7 также обладают

одинаковыми термодинамическими характеристиками, так как являются энантиомерами (см. рис. 2). К тому же отметим, что мономер 4 не рассматривался в данной работе, так как из-за особенностей своего строения он не полностью отвечает определению ПАВ (радикалы и функциональная группа лежат в одной фазе).

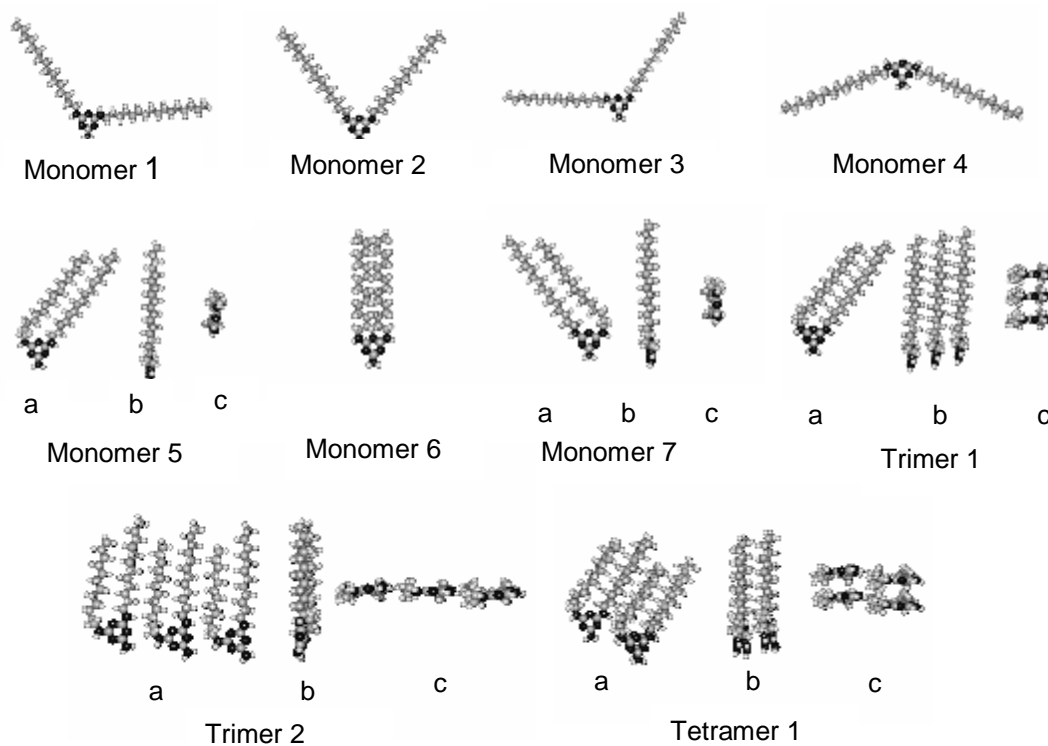


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры некоторых алканзамещенных меламина (а — фронтальный вид, b — вид сбоку, с — вид снизу)

На примере мономера 5 и мономера 6 были рассмотрены два вида внутримолекулярных водород-водородных взаимодействий: «а»-тип (мономеры 5) и «е»-тип (мономеры 6) [12].

Отметим, что мономер 6 характеризуется максимальными значениями энергии Гиббса образования, то есть эти мономеры являются наименее термодинамически выгодными. Более того, ранее на примере аминов [5] при рассмотрении димеров с «е»-типом межмолекулярного Н-Н взаимодействия было показано, что рост длины углеводородного радикала приводит в таких системах не к уменьшению энергии Гиббса димеризации, а напротив, к ее возрастанию. Это свидетельствует о невозможности образования бесконечномерных кластеров на основе мономера 6.

Еще раз подчеркнем, что из схематических рисунков (см. например, рис. 1), построенных на базе программного комплекса ChemOffice 9.0, нельзя делать заключение о стерических особенностях тех или иных молекулярных структур. Так, мономер 2 имеет не параллельную, а разветвленную конфигурацию жирных цепей. Что касается мономера 5 и мономера 7, то их оптимизированные структуры также существенно отличаются от представленных на рис. 1: в них образуется изгиб одного из углеводородных радикалов (см. рис. 2), что можно объяснить образованием водородных связей между двумя первыми метиленовыми группами изогнутого углеводородного радикала со свободными парами электронов первого и третьего атомов азота

триазина, что в свою очередь обуславливает выход двух углеродных атомов выше упомянутых метиленовых групп из плоскости молекулы. При этом образуется термодинамически выгодный «а»-тип внутримолекулярного водород-водородного взаимодействия.

Ранее на примере жирных спиртов [5, 6, 7, 8], карбоновых кислот [9], тиоспиртов [10] и аминов [11] было показано, что для мономеров можно использовать аддитивную схему расчета термодинамических параметров по числу $-CH_2-$ групп. На основе полученных данных были построены регрессионные зависимости термодинамических параметров от количества CH_2 -групп и числа внутримолекулярных Н-Н-взаимодействий. Параметры регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл. 2, коэффициент корреляции для ΔH_{298}° больше 0,9999, а для S_{298}° — 0,999. При этом отметим, для всех мономеров с «а»-типом Н-Н взаимодействия при длине радикала равной $n = 7$ характерно одно дополнительное Н-Н взаимодействие, что может объясняться наличием краевых эффектов в углеводородных радикалах мономера.

В качестве иллюстрации для гомологических рядов мономеров 1, мономеров 2, мономеров 5 и мономеров 6 с использованием регрессионных параметров был построен график зависимости энергии Гиббса образования соответствующих мономеров от числа CH_2 -групп (рис. 3). Зависимости для мономеров 1 и мономеров 2 имеют линейный характер и, как уже указывалось, практически совпадают, а для мономеров 5 и мономеров 6 это суперпозиция линейной и ступенчатой функции.

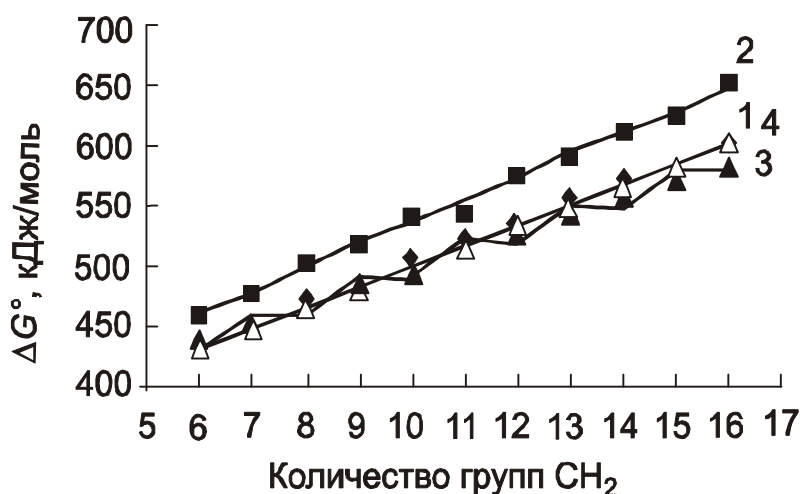


Рис. 3. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования мономеров от длины углеводородной цепи (линия 1 отвечает мономеру 1, кривая 2 — мономеру 6, кривая 3 — мономеру 5, линия 4 — мономеру 2)

Из рис. 3 видно, что при $n > 11$ по сравнению с остальными мономерами термодинамически выгодно образование мономеров с внутримолекулярными взаимодействиями «а»-типа.

Близость угловых коэффициентов в частных корреляциях (см. табл. 2) дают предпосылки для их объединения в общую корреляцию. В эту общую корреляцию не включен мономер 6 с «е»-типом как внутримолекулярных, так и межмолекулярных Н-Н взаимодействий, которые определяют

невозможность образования бесконечных кластеров на основе этого мономера.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики образования и димеризации димеров производных меламина

(ΔH_{298}° , $\Delta H_{298}^{\text{Cl}}$, $\Delta G_{298}^{\text{Cl}}$ в кДж/моль, а S_{298}° и $\Delta S_{298}^{\text{Cl}}$ — в Дж/моль·К).

n	ΔH_{298}°	$\Delta H_{298}^{\text{Cl}}$	S_{298}°	$\Delta S_{298}^{\text{Cl}}$	$\Delta G_{298}^{\text{Cl}}$
Мономер 5					
6	-132.50	-	-1906.22	-	435.55
7	-185.27	-	-2140.43	-	452.58
8	-229.63	-	-2336.00	-	466.50
9	-276.74	-	-2553.80	-	484.29
10	-330.56	-	-2773.18	-	495.85
11	-377.80	-	-2998.34	-	515.71
12	-431.71	-	-3202.59	-	522.66
13	-478.96	-	-3433.09	-	544.10
14	-532.84	-	-3646.41	-	553.79
15	-580.12	-	-3865.61	-	571.83
Тример 1					
6	-499.85	-102.34	1705.44	-506.70	48.66
7	-663,49	-107,68	1875,73	-451,35	26,82
8	-833.54	-144.66	1995.51	-562.41	22.94
9	-1000.36	-170.13	2073.93	-648.15	23.02
10	-1178.37	-186.70	2232.70	-648.80	6.64
11	-1339.28	-205.89	2361.69	-661.89	-8.64
Тетрамер 1					
6	-663.67	-133.66	2242.41	-707.10	77.05
7	-896.03	-154.94	2357.80	-744.95	67.05
8	-1123.86	-205.35	2506.30	-904.27	64.12
9	-1349.91	-242.94	2690.37	-939.07	36.90
10	-1590.83	-268.60	2861.87	-980.12	23.47
11	-1815.71	-304.52	3053.66	-977.79	-13.13

В данной работе мы выделяем четыре типа параметров, от которых зависят термодинамические параметры мономеров: n_{CH_2} — число CH_2 -групп в мономере; K_a — число Н–Н взаимодействий; n_1 — число, которое характеризует вклады триазина для мономера 1 и мономера 2; n_2 — число, которое характеризует вклады триазина для мономера 5 и мономера 10; n_3 — число, которое характеризует вклады триазина для мономера 8 и мономера 9. Отметим, что при учете дополнительного Н–Н взаимодействия, при $n = 7$ качество общей корреляции термодинамических характеристик мономеров от указанных выше параметров остается на том же уровне.

Таблица 2. Корреляционное уравнение вида: $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)n_{\text{CH}_2} + (c \pm \Delta c)n_{\text{H-H}}$ мономеров производных меламина (количество точек 10), где n — количество метиленовых цепей

Мономер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$c \pm \Delta c$	S
1	ΔH_{298}° (кДж/моль)	144,64±0,04	-45,36±0,01	0	0,04
	S_{298}° (Дж/моль·К)	381,39±2,46	63,96±0,21	0	2,26
	ΔG_{298}° (кДж/моль)	331,52±16,79	16,78±0,07	0	0,70
2	ΔH_{298}° (кДж/моль)	144,65±0,22	-45,36±0,01	0	0,01
	S_{298}° (Дж/моль·К)	388,29±1,91	63,34±0,17	0	1,75
	ΔG_{298}° (кДж/моль)	329,46±0,56	16,97±0,04	0	0,52
5	ΔH_{298}° (кДж/моль)	156,56 ± 3,40	-46,53 ± 0,74	-7,58 ± 1,51	1,15
	S_{298}° (Дж/моль·К)	655,07 ± 14,22	-194,71 ± 3,11	-31,72 ± 6,31	4,81
	ΔG_{298}° (кДж/моль)	326,27 ± 3,69	19,86 ± 0,81	-20,75 ± 1,64	1,25
6	ΔH_{298}° (кДж/моль)	160,84 ± 6,85	-41,83 ± 2,89	-5,21 ± 2,83	6,27
	S_{298}° (Дж/моль·К)	382,71 ± 16,27	58,26 ± 6,87	-6,78 ± 6,72	14,90
	ΔG_{298}° (кДж/моль)	347,32 ± 4,38	22,02 ± 1,85	-3,19 ± 1,81	4,02

Ниже приведена корреляционная общая зависимость для мономеров с «а»-типом внутримолекулярных взаимодействий:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -(22,71 \pm 0,02) \cdot n_{\text{CH}_2} + (9,64 \pm 0,11) \cdot K_a + (145,25 \pm 0,55) \cdot n_1 + (150,79 \pm 0,34) \cdot n_2 + (125,12 \pm 0,25) \cdot n_3$$

(N=98; R = 0,9999; S = 0,782 кДж/моль) (1)

$$S_{298}^{\circ} = (31,82 \pm 0,14) \cdot n_{\text{CH}_2} - (15,24 \pm 0,96) \cdot K_a + (385,19 \pm 3,19) \cdot n_1 + (360,88 \pm 2,78) \cdot n_2 + (375,03 \pm 2,03) \cdot n_3$$

(N=98; R = 0,999; S = 6,31 Дж/моль·К) (2)

Определив возможные конформации мономеров и построив регрессионную зависимость их термодинамических параметров от длины цепи и числа внутримолекулярных Н-Н взаимодействий, можно на основе стандартных энергий Гиббса определить процентное содержание соответствующих мономеров в смеси.

Как было отмечено ранее и проиллюстрировано табл. 1, из-за отсутствия внутримолекулярных Н-Н взаимодействий в мономерах 1, мономерах 2, мономерах 3 и мономерах 4 их термодинамические параметры близки, следовательно, и равновесные концентрации одинаковы. С другой стороны, мономеры 5 и мономеры 7 является энантиомерами и их термодинамические параметры соответственно равны. Тогда из формулы, связывающей стандартные энергии Гиббса и равновесные концентрации, и из условия равенства суммы мольных долей мономеров единице получаем процентные соотношения мономеров в зависимости от длины жирной цепи [11]. Видим, что

концентрация мономеров 5 и 7 при длине углеводородных радикалов n больше 11 атомов углерода становится больше концентрации разветвленного мономера 2 [11].

Таким образом, изучив структурные и термодинамические особенности представленных на рис. 2 мономеров, приходим к заключению, что наиболее перспективным для дальнейшего изучения является мономер 5.

Для тримера 1 и тетрамера 1, представленных на рис. 2, полученных на основе оптимизированных структур мономера 5, были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. При вычислениях использовали следующие формулы:

$$\Delta H_{298}^{\text{Cl}} = \Delta H_{298}^{\circ} - m \cdot \Delta H_{298}^{\text{mon}} \quad (\text{энтальпия кластеризации}),$$

$$\Delta S_{298}^{\text{Cl}} = S_{298}^{\circ} - m \cdot S_{298}^{\text{mon}} \quad (\text{энтропия кластеризации}),$$

$$\Delta G_{298}^{\text{Cl}} = \Delta H_{298}^{\text{Cl}} - T \cdot \Delta S_{298}^{\text{Cl}} \quad (\text{свободная энергия кластеризации}),$$

где m $\frac{3}{4}$ число мономеров в кластере, ΔH_{298}° и S_{298}° — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих кластеров, а $\Delta H_{298}^{\text{mon}}$ и S_{298}^{mon} — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров. Полученные значения приведены в табл. 1.

Исходя из полученных данных, были построены корреляционные зависимости термодинамических параметров кластеризации от числа межмолекулярных Н–Н взаимодействий и от числа межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами.

Отметим, что для тримера 1 и тетрамера 1 при длине углеводородной цепи равной семи атомам углерода значения термодинамических параметров выпадают из совместной корреляции. Это обусловлено тем, что в силу стерических особенностей димера 1 и кластеров подобного строения минимальное количество метиленовых звеньев, при которых образуется внутримолекулярная водородная связь, равно шести. При минимальной длине цепи в случае нечетных n по сравнению с другими членами гомологического ряда возникает дополнительное внутримолекулярное взаимодействие [12]. В этой связи, значения термодинамических характеристик для вышеуказанных кластеров в общую корреляцию не включены. Отклонение значений, рассчитанных по корреляционным зависимостям, от прямого расчета составляет $\Delta H = 9,51$ кДж/моль и $\Delta S = 19,39$ Дж/моль·К, что в пределах погрешности отвечает величинам, приходящимся на одну водородную связь.

Угловые коэффициенты корреляций достаточно близки, что позволяет объединить эти корреляции. В качестве иллюстрации ниже представлены объединенные корреляционные зависимости термодинамических параметров кластеризации для кластеров, являющихся структурными элементами плоских бесконечномерных кластеров, представленных на рис. 2.

$$\Delta H_{298}^{\text{Cl}} = -(10,87 \pm 0,21) \cdot K_a + (4,65 \pm 1,95) \cdot n_{\uparrow\uparrow} - (5,42 \pm 1,09) \cdot n_{\rightarrow\rightarrow} \quad (7)$$

(N=32; R = 0,999; S = 4,73 кДж/моль);

$$\Delta S_{298}^{\text{Cl}} = -(21,17 \pm 1,66) \cdot K_a - (127,60 \pm 15,49) \cdot n_{\uparrow\uparrow} - (111,18 \pm 8,64) \cdot n_{\rightarrow\rightarrow} \quad (8)$$

(N = 32; R = 0.996; S = 37,52 Дж/моль·К).

где K_a — число Н–Н межмолекулярных взаимодействий; $n_{\uparrow\uparrow}$ — число взаимодействий между триазиновыми кольцами в кластере типа димер 1;

n_{\rightarrow} — число взаимодействий между триазиновыми кольцами в кластере типа димер 2;

Расчеты показали, что при длине углеводородной цепи меньше двенадцати атомов углерода кластеризация самопроизвольно не проходит. Это отвечает экспериментальным данным [1]. Кроме того следует отметить, что кластеризация идет путем образования структур на основе димера 1, которые затем сшиваются в более крупные кластеры типа тетрамера 1.

С использованием полученных данных построена зависимость свободной энергии кластеризации от длины углеводородного радикала (см. рис. 4). Как видно из рис. 4, тример 1 имеет линейный вид, тример 2 — ступенчатый, а тетрамер 1 — суперпозиция линейной и ступенчатой функции. Это можно объяснить тем, что в тримере 1 имеются межмолекулярные взаимодействия типа А-А и В-В (см. рис. 2; мономер 5); в тримере 2 взаимодействия типа А-В, а тетрамере 1 присутствуют и А-А, и А-В типы взаимодействий. Здесь А и В — соответственно загнутая и незагнутая жирные цепи в мономере. Поэтому кривая для тетрамера 1 (рис. 4) занимает промежуточное положение между кривой, соответствующей тримеру 1, и кривой тримера 2.

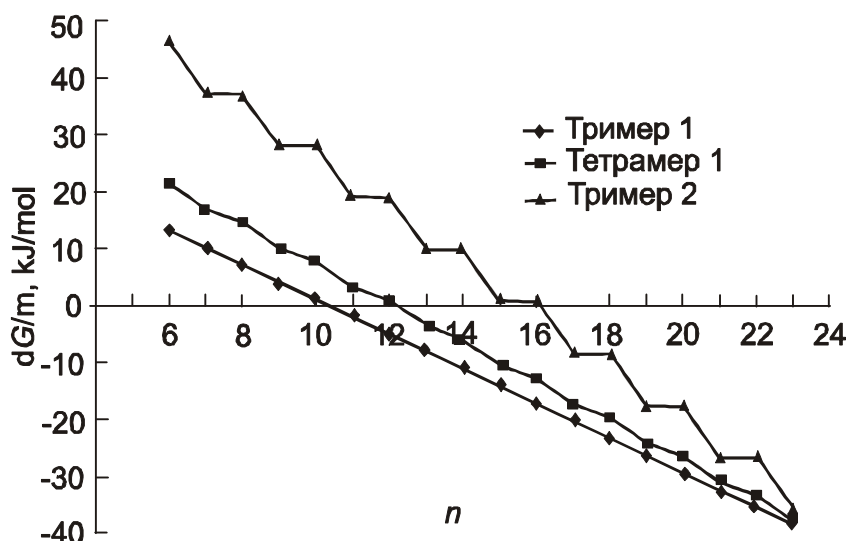


Рис.4. Зависимость изменения свободной энергии кластеризации на один мономер от длины углеводородного радикала для соединений производных меламина

Зависимости имеют линейный и суперпозиционный характер. Это связано с наличием для всех структур межмолекулярных Н-Н взаимодействий, их количества и взаимной ориентации в пространстве.

В данной работе дана квантово-химическая трактовка кластеризации замещенных меламинов на поверхности раздела фаз вода/пар. В рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры данного процесса. Особенностью данного класса соединений является то, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов как для мономеров, так и для кластеров [12] могут иметь линейный и суперпозиционный характер, что связано с количеством внутримолекулярных и межмолекулярных Н-Н взаимодействий. Показано, что как и в случае межмолекулярных Н-Н взаимодействий «е»-типа (см. [11]), внутримолекулярные Н-Н взаимодействия «е»-типа приводят к структурам термодинамически менее выгодным, чем с водород-водородными связями

«а»-типа. Рассчитан процентный состав смеси мономеров, из которого видно, что при переходе рубежа в 11–12 атомов углерода в цепи состав смеси меняется от преобладания мономеров без внутримолекулярных взаимодействий к мономерам, содержащим такие взаимодействия. Самопроизвольная тримеризация и тетрамеризация замещенных меламина начинается при длине радикала меньше 12-ти углеродных атомов.

Литература

1. **Vollhardt D.** / Adv Colloid Interface Sci. — 2005. — V. 116. — P. 63–80.
2. **Fainerman V.B.; Vollhardt D.; Miller R.** / J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. — P. 4717.
3. **Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Fainerman V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R.** / J.Phys. Chem., B, 2007. — V. 111. — P. 5374.
4. **Koyano H., Bissel P., Yoshihara K., Ariga K., Kunitake T.** / Chem. Eur. J., 1997. — V. 3. — No.7. — P. 24–30.
5. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** J.Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121.
6. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** / J.Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 11285.
7. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** / Colloids Surf. A, 2002. — V. 209. — P. 1.
8. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B.** / Progr. Colloid. Polym. Sci., 2002. — V. —121. — P. 72.
9. **Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.** / J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. P. 4717.
10. **Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** / J.Phys. Chem. B, 2007 in print.
11. **Stromberg A.G.** / Physical chemistry Press: Moscow, 2003 (in Russian).
12. **Швед А.А., Высоцкий Ю.Б.** / Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природничі науки, 2007. — Вип. 2. — С. 245–254.

О Швед А.А., Высоцкий Ю.Б., 2008

УДК 531.19

Дмитрук А. Ф. (Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского), **Заречная О. М.** (Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины)

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

Рассмотрены результаты моделирования взаимодействия фрагмента поверхности углеродсодержащего материала, содержащего отрицательно заряженные активные центры, с разбавленным раствором электролита, содержащего катионы металлов различной заряженности (Ca^{2+} , Zn^{2+} , K^{+}) методом молекулярной динамики (силовое поле MM+).

Введение

Ионообменная адсорбция с использованием углеродсодержащих сорбентов имеет широкое применение в различных областях науки и техники. Основные области использования — системы адсорбционной очистки и