

8. Bethell D., Fessey R.E., Namwindwa E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2001. — № 2. — P. 1489–1491.
9. Lunkenheimer K., Fruhner H., Theil F. // Colloids Surfaces A, 1993. — V. 76. — P. 289–294.
10. Хилько С.Л., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И. // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія, 2009. — Вип. 13(152). — С. 8–13.
11. Файнерман В.Б. // Успехи химии, 1985. — Т. 54. — № 10. — С. 1613–1631.
12. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. — 312 с.

© Макарова Р.А., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 10.09.2009 г.

УДК 539.192

**Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)**

### **СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНЫЙ ПОДХОД В ОПИСАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ**

*В данной работе изучена возможность применения суперпозиционно-аддитивного подхода в расчетах термодинамических параметров (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) образования и димеризации алканов, жирных спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных и цис-моноеновых карбоновых кислот на поверхности раздела вода/воздух. Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного подхода является постулат о существовании атомов в молекулах. Основная идея этого подхода базируется на трансферабельности и аддитивности атомных свойств в молекуле и заключается в том, что при мысленном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция графов может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул (ионов, радикалов, кластеров) рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы (иона, радикала, кластера) без построения аддитивных схем. Показано, что возможно использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наиболее корректные результаты дают те схемы, которые характеризуются максимальным перекрытием молекулярных графов. Метод был апробирован для широкого круга замещенных алканов.*

*Ключевые слова:* суперпозиционно-аддитивный метод, термодинамические параметры, замещенные алканы, кластеры, монослои, поверхность раздела фаз вода/воздух.

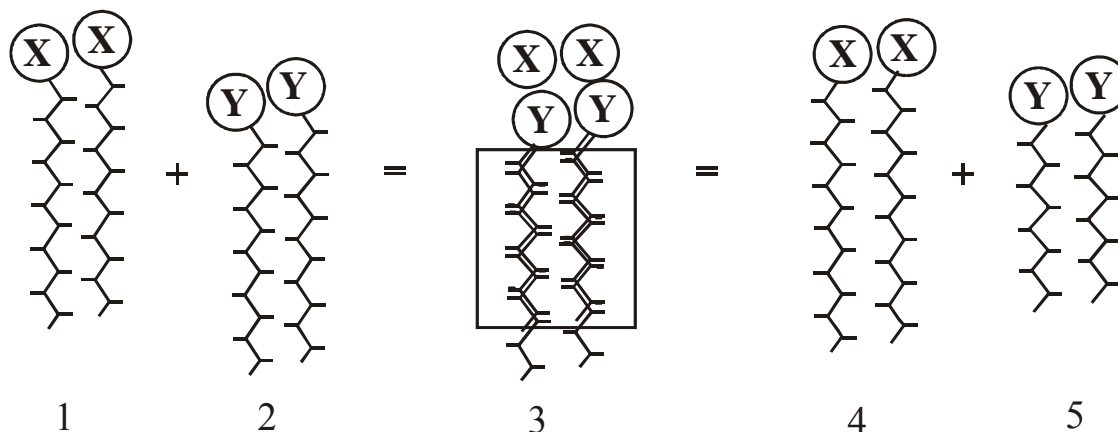
#### **Теоретические предпосылки суперпозиционно-аддитивного подхода**

В настоящее время разнообразные аддитивные схемы находят самое широкое применение при расчетах тех или иных молекулярных характеристик [1–6]. В то же время предлагаемый в данной работе суперпозиционно-аддитивный подход является принципиально новым инструментом для проведения подобных вычислений. Его теоретической основой является

постулат о существовании атомов в молекулах [7]. Каждый атом (или группировка атомов) в молекуле сохраняет свою индивидуальность. Причем эта индивидуальность сохраняется в различных химических комбинациях, то есть в различных молекулах. Это говорит о переносимости (трансферабельности) атомных свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами. Вместе с тем постулат о существовании атомов в молекулах дает возможность оценивать различные характеристики молекул, в том числе и термодинамические, без явного построения аддитивных схем. Такой подход, развиваемый нами ранее [8, 9], был назван суперпозиционно-аддитивным подходом, так как в его основе лежат принципы суперпозиции и аддитивности атомных свойств в молекулах.

Основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода базируется на трансферабельности и аддитивности атомных свойств в молекуле и заключается в том, что при мысленном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул (ионов, радикалов, кластеров) рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы (иона, радикала, кластера).

Более наглядно этот принцип проиллюстрирован на рис.1. Димеры (1), (2), (4) и (5) представляют собой структуры, содержащие углеводородный радикал и функциональные группы X и Y, которые могут быть как одинаковы, так и различны.



**Рис.1.** Суперпозиционно-аддитивная схема для расчета параметров димеров замещенных алканов

Структура (3) представляет собой результат взаимного наложения структур (1) и (2), и одновременно она же является результатом взаимного наложения структур (4) и (5). Так как результаты этих взаимных наложений тождественны, тогда свойства любой из приведенных четырех структур могут быть выражены как алгебраическая сумма соответствующих свойств трех оставшихся структур. Так, например, рассчитывая тот или иной термодинамический параметр кластера (4), необходимо сложить величины соответствующих параметров кластеров (1) и (2) и вычесть величину соответствующего параметра кластера (5).

Данный метод применим для расчетов самых различных молекулярных характеристик. При этом следует отметить, что он никогда не использовался для описания явлений, протекающих на поверхности раздела фаз. Поэтому, целью данной работы является распространение этого подхода для описания

термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух. В качестве объектов исследования использовались димеры насыщенных алканов, спиртов, тиоспиртов, аминов карбоновых кислот и *цис*-моноеновых карбоновых кислот.

### Обсуждение результатов

В нашей предыдущей работе [10] мы показали корректность применения суперпозиционно-аддитивного метода в расчетах термодинамических параметров образования мономеров замещенных алканов. Переходя к кластерам, следует отметить тот факт, что принципиальным их отличием от мономеров является наличие у первых межмолекулярных взаимодействий. Для описания кластеров, содержащих углеводородные радикалы, применение схем подобных суперпозиционно-аддитивной схеме 1 (с использованием двух  $n+1$ -х и одного  $n+2$ -го членов для расчета  $n$ -го) некорректно (см. [10]). Это связано с тем, что в расчет одновременно вовлекаются кластеры с четным и нечетным  $n$ , у которых при взаимном наложении не перекрываются межмолекулярные Н-Н-взаимодействия. Этот факт противоречит основной идеи суперпозиционно-аддитивного метода (не происходит взаимного наложения структур). Поэтому в случае кластеров необходимо использовать другие суперпозиционно-аддитивные схемы, которые обеспечат наложение молекулярных графов. Наложение графов при этом осуществляется, если для расчетов параметров использовать кластеры с четным (нечетным) числом метиленовых фрагментов использовать параметры кластеров с четным (нечетным) числом  $\text{CH}_2$ -групп. В этом случае при наложении молекул происходит перекрывание межмолекулярных Н-Н-взаимодействия.

### Расчет термодинамических параметров образования димеров

На рис.1 представлена суперпозиционно-аддитивная схема № 1 расчета термодинамических параметров образования димеров (и их димеризации), которая характеризуется максимальным перекрыванием молекулярных графов:

Схема № 1:

$$A(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X})_m/m = A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{X})_m/m + A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{Y})_m/m - A(\text{C}_{n+4}\text{H}_{2n+9}\text{Y})_m/m \quad (1)$$

где  $A$  – термодинамический параметр образования или димеризации димеров;  $m$  — число мономеров в кластере, для всех димеров  $m = 2$ ;  $n$  — число атомов углерода в углеводородной цепи мономера;  $X$  и  $Y$  — схематическое обозначение функциональных групп ( $X(Y) = \text{H}$  для алканов,  $X(Y) = \text{OH}$  для спиртов,  $X(Y) = \text{COOH}$  для карбоновых кислот,  $X(Y) = \text{SH}$  для тиоспиртов,  $X(Y) = \text{NH}_2$  для аминов).

Энтальпия образования и абсолютная энтропия кластеров спиртов, тиоспиртов, аминов и *цис*-моноеновых карбоновых кислот рассчитаны с использованием приведенной суперпозиционно-аддитивной схемы. В качестве иллюстрации в табл. 1 приведены результаты расчетов для тиоспиртов. В этой таблице и далее в столбце «Схема №» представлены величины, рассчитанные по соответствующей суперпозиционно-аддитивной схеме, в столбце «Прямой расчет» — величины, рассчитанные в рамках полуэмпирического метода РМЗ ранее [11–14]. Когда схема обозначена «Схема № ( $X \neq Y$ )», это говорит о том, что расчеты проводили с использованием значений термодинамических параметров двух классов соединений. Если такое обозначение отсутствует, то

X=Y, а расчеты проводили с использованием значений термодинамических параметров одного класса соединений.

**Таблица 1.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (схема №1) энтальпий образования ( $\Delta H_m/m$ , кДж/моль) и абсолютных энтропий ( $S_m/m$ , Дж/моль·К), приходящихся на одну молекулу мономера, димеров тиоспиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

$\Delta H_m/m$ , кДж/моль		
Система	Схема № 1	Прямой расчет
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH		-147,86
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SH		-171,47
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH		-198,25
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SH		-222,01
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH	-248,64	-248,69
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> SH	-272,54	-272,55
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	-299,14	-299,21
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> SH	-323,09	-323,10
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SH	-349,72	-349,75
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SH	-373,65	-373,66
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	-400,29	-400,30
$S_m/m$ , Дж/моль·К		
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH		340,64
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SH		367,26
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH		392,79
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SH		420,62
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH	444,93	448,69
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> SH	473,98	473,75
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	504,60	502,23
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> SH	526,87	530,10
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SH	555,77	555,57
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SH	586,46	584,57
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	608,91	611,07

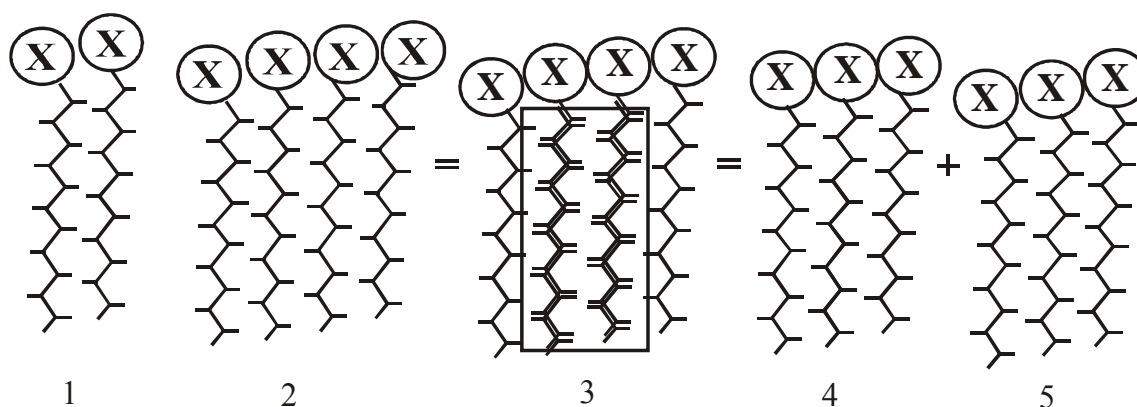
Стандартные отклонения рассчитанных по суперпозиционно-аддитивной схеме величин от результатов Прямого расчета для тиоспиртов составили 0,04 кДж/моль для энтальпии образования и 2,34 Дж/моль·К для энтропии. Аналогичные величины димеров спиртов, аминов и *цис*-моноеновых карбоновых кислот составили: 0,01 кДж/моль и 6,44 Дж/моль·К, 0,27 кДж/моль и 4,44 Дж/моль·К, 0,02 кДж/моль и 1,81 Дж/моль·К.

Для расчета термодинамических параметров образования димеров можно воспользоваться не только параметрами кластеров с одинаковой размерностью (только димеры), но также и кластерами с различной размерностью (димеры, тримеры, тетрамеры, т.е.  $m = 2-4$ ), в состав которых входят мономеры с той же длиной цепи, что и у рассчитываемого соединения ( $n = \text{const}$ ). Для проведения таких расчетов мы использовали суперпозиционно-аддитивную схему, представленную на рис. 2.

В рамках приведенной схемы рассматривали два случая, различающиеся взаимно налагающимися графами: в первом в качестве области пересечения графов выступает мономер, тогда как во втором — тример. Результаты проведенных расчетов для аминов приведены в табл. 2.

В первом случае стандартные отклонения для энтальпии и энтропии димера составили 3,65 кДж/моль и 12,30 Дж/моль·К, во втором — 1,95 кДж/моль

и 11,53 Дж/моль·К. Во втором случае стандартное отклонение меньше как для энтальпии, так и для энтропии.



**Рис.2.** Суперпозиционно-аддитивная схема для расчета параметров димеров замещенных алканов при постоянном  $n$ ,  $m = 2-4$

Это еще раз подтверждает тот факт, что для более корректного использования суперпозиционно-аддитивного метода, необходимо максимально возможное перекрытие молекулярных графов молекул, используемых в расчетах.

**Таблица 2.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (Схема № 2) энтальпий образования ( $\Delta H_m/m$ , кДж/моль) и абсолютных энтропий ( $S_m/m$ , Дж/моль·К), приходящихся на одну молекулу мономера, димеров аминов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

Система	Схема № 2		Прямой расчет
	Тетрамер+мономер-тример	Тример+тример-тетрамер	
$\Delta H_m/m$ , кДж/моль			
$C_6H_{13}NH_2$	-309,73	-303,94	-306,04
$C_7H_{15}NH_2$	-357,36	-351,79	-353,87
$C_8H_{17}NH_2$	-410,85	-405,07	-407,12
$C_9H_{19}NH_2$	-458,44	-452,92	-454,98
$C_{10}H_{21}NH_2$	-512,02	-506,16	-507,95
$C_{11}H_{23}NH_2$	-559,54	-554,14	-556,12
$C_{12}H_{25}NH_2$	-613,06	-607,44	-609,04
$C_{13}H_{27}NH_2$	-	-655,20	-657,25
$C_{14}H_{29}NH_2$	-	-708,41	-710,18
$C_{15}H_{31}NH_2$	-	-756,47	-756,98
$C_{16}H_{33}NH_2$	-	-809,57	-811,29
$S_m/m$ , Дж/моль·К			
$C_6H_{13}NH_2$	-	660,61	661,43
$C_7H_{15}NH_2$	706,15	716,55	713,87
$C_8H_{17}NH_2$	750,23	770,57	762,76
$C_9H_{19}NH_2$	805,81	822,05	816,24
$C_{10}H_{21}NH_2$	852,15	868,44	869,30
$C_{11}H_{23}NH_2$	900,92	944,49	917,56
$C_{12}H_{25}NH_2$	973,72	965,64	968,62
$C_{13}H_{27}NH_2$	-	1030,31	1019,94
$C_{14}H_{29}NH_2$	-	1085,18	1069,35
$C_{15}H_{31}NH_2$	-	1137,33	1143,85
$C_{16}H_{33}NH_2$	-	1231,94	1172,42

Следующим этапом стал расчет термодинамических параметров образования димеров с использованием термодинамических характеристик соединений двух разных классов (суперпозиционно-аддитивная схема № 1  $X \neq Y$ ). Рассчитанные значения для насыщенных спиртов приведены в табл.3. В расчетах кроме энтальпии и энтропии образования спиртов использовали соответствующие параметры аминов —  $X=OH$ ,  $Y=NH_2$ .

**Таблица 3.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (схема 1  $X \neq Y$ ) энтальпии образования димеров спиртов, а также их абсолютные энтропии, приходящихся на одну молекулу мономера, с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

Система	$\Delta H_m/m$ , кДж/моль	
	Схема 1 $X \neq Y$	Прямой расчет
$C_6H_{13}OH$		-351,85
$C_7H_{15}OH$		-375,74
$C_8H_{17}OH$		-402,38
$C_9H_{19}OH$		-426,30
$C_{10}H_{21}OH$	-452,92	-452,92
$C_{11}H_{23}OH$	-476,85	-476,86
$C_{12}H_{25}OH$	-503,34	-503,48
$C_{13}H_{27}OH$	-527,43	-527,42
$C_{14}H_{29}OH$	-554,02	-554,04
$C_{15}H_{31}OH$	-577,99	-577,99
$C_{16}H_{33}OH$	-604,61	-604,60
$S_m/m$ , Дж/моль·К		
$C_6H_{13}OH$		329,07
$C_7H_{15}OH$		360,79
$C_8H_{17}OH$		389,86
$C_9H_{19}OH$		415,27
$C_{10}H_{21}OH$	440,52	440,08
$C_{11}H_{23}OH$	466,45	472,93
$C_{12}H_{25}OH$	493,35	498,86
$C_{13}H_{27}OH$	523,59	526,82
$C_{14}H_{29}OH$	548,52	550,39
$C_{15}H_{31}OH$	578,01	579,92
$C_{16}H_{33}OH$	600,76	607,14

Стандартные отклонения для энтальпии и энтропии димеризации спиртов составили соответственно 0,06 кДж/моль и 4,67 Дж/(моль·К). Для остальных изученных классов соединений величины стандартных отклонений для энтальпии и энтропии находятся в интервалах 0,06–0,29 кДж/моль и 3,09–6,44 Дж/(моль·К). Видим, что стандартные отклонения соизмеримы с соответствующими величинами отклонений для термодинамических характеристик, рассчитанных по схеме № 1 (где  $X=Y$ ). Это еще раз подтверждает тот факт, что основной вклад в термодинамические параметры вносят межмолекулярные водород-водородные взаимодействия, а не взаимодействия функциональных групп, так как энергетические характеристики Н-Н взаимодействий одинаковы для различных классов соединений, содержащих углеводородные радикалы.

### Описание термодинамических параметров димеризации димеров в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода

Расчет энергий кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономеров, для спиртов, тиоспиртов, аминов, карбоновых кислот и *цис*-моноеновых кислот проводился по схеме № 1. Результаты проведенных расчетов для насыщенных карбоновых кислот приведены в табл. 4. Для всех изученных классов ПАВ, в рамках суперпозиционно-аддитивного метода описаны термодинамические параметры, хорошо согласующиеся с соответствующими характеристиками, рассчитанными ранее в рамках Прямого расчета. Стандартные отклонения для димеров карбоновых кислот составили 0,16 кДж/моль, 1,54 Дж/моль·К, 0,44 кДж/моль для энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации соответственно. Для остальных рассмотренных классов соединений аналогичные величины составили 0,01–1,41 кДж/моль, 2,25–6,60 Дж/моль·К, 0,96–2,74 кДж/моль.

**Таблица 4.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (схема 1) энтальпий ( $\Delta H_m^{cl}/m$ , кДж/моль), энтропий ( $\Delta S_m^{cl}/m$ , Дж/моль·К) и энергий Гиббса ( $\Delta G_m^{cl}/m$ , кДж/моль) кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономера, димеров карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

Система	$\Delta H_m^{cl}/m$ , кДж/моль		$\Delta S_m^{cl}/m$ , Дж/моль·К		$\Delta G_m^{cl}/m$ , кДж/моль	
	Схема № 1	Прямой расчет	Схема № 1	Прямой расчет	Схема № 1	Прямой расчет
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH		-15,10		-80,81		8,99
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH		-16,44		-91,71		10,89
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH		-20,19		-94,28		7,91
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH		-21,47		-100,18		8,38
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOH	-25,28	-25,34	-107,75	-107,93	6,83	6,82
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	-26,50	-26,73	-108,64	-112,13	5,87	6,68
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOH	-30,49	-30,52	-121,58	-121,04	5,74	5,55
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	-31,99	-31,76	-124,08	-124,97	4,98	5,48
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOH	-35,70	-35,71	-134,15	-133,58	4,28	4,09
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	-36,79	-36,99	-137,81	-136,99	4,27	3,83

Расчеты термодинамических параметров кластеризации мы завершили рассмотрением возможности применения суперпозиционно-аддитивного метода в расчетах параметров кластеризации одного класса ПАВ с использованием параметров другого. Результаты расчетов, проведенных по схеме № 1 (X≠Y) на примере тиоспиртов показаны в табл.5. Стандартные отклонения рассчитанных по схеме № 1 (X≠Y) параметров димеризации от результатов Прямого расчета составили 0,69 кДж/моль, 2,91 Дж/моль·К и 0,82 кДж/моль для энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации соответственно. Аналогичные величины для других классов замещенных алканов, рассмотренных в данной работе, составили 0,06–0,69 кДж/моль для энтальпии, 1,98–5,00 Дж/моль·К для энтропии и 0,95–1,41 кДж/моль для энергии Гиббса димеризации. Эти величины соизмеримы с соответствующими отклонениями для энергий образования кластеров, рассчитанными по той же суперпозиционно-аддитивной схеме (см. выше) и несколько превышают отклонения для мономеров [10].

**Таблица 5.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (схема № 1: X=SH, Y=OH) энтальпий ( $\Delta H_m^{cl}/m$ , кДж/моль), энтропий ( $\Delta S_m^{cl}/m$ , Дж/моль·К) и энергий Гиббса ( $\Delta G_m^{cl}/m$ , кДж/моль) димеризации, приходящихся на одну молекулу мономера, димеров тиоспиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

Система	$\Delta H_m^{cl}/m$ , кДж/моль		$\Delta S_m^{cl}/m$ , Дж/моль·К		$\Delta G_m^{cl}/m$ , кДж/моль	
	Схема № 1 (X≠Y)	Прямой расчет	Схема № 1 (X≠Y)	Прямой расчет	Схема № 1 (X≠Y)	Прямой расчет
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH		-16,06		-83,72		8,89
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SH		-16,99		-89,30		9,62
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH		-21,10		-96,11		7,54
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SH		-22,18		-100,66		7,82
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH	-26,28	-26,18	-100,29	-104,08	3,61	4,83
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> SH	-27,38	-28,65	-110,80	-111,12	5,63	4,47
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	-31,37	-31,34	-118,24	-115,23	3,86	3,00
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> SH	-33,85	-32,55	-117,60	-118,55	1,20	2,78
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SH	-36,53	-36,52	-125,03	-124,93	0,72	0,71
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SH	-37,75	-37,75	-128,17	-127,00	0,44	0,09
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH	-41,71	-41,71	-134,14	-132,88	-1,73	-2,11

### Выводы

Таким образом, суперпозиционно-аддитивный подход корректно описывает не только термодинамические параметры образования мономеров замещенных алканов, но и параметры димеризации небольших кластеров — димеров. Показано, что возможно применение различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшим образом результатам прямого квантово-химического расчета отвечают величины, рассчитанные с помощью схем с максимальным перекрытием молекулярных графов, а вклады от краевых эффектов отсекаются.

Исходя из этого, можно ожидать, что предложенные схемы можно будет корректно использовать при описании термодинамических параметров образования и кластеризации более крупных кластеров — тримеров, тетрамеров, гексамеров и т.д. вплоть до пленок.

### Литература

1. Татевский В.М. Строение молекул. — М.: Химия, 1977. — 512 с.
2. Allen T.L. Bond energies and the Interactions between Next-Nearest Neighbors. 1. Saturated Hydrocarbons, Diamond, Sulfates, S<sub>3</sub>, and Organic Sulfur Compounds.// J. Chem. Phys., 1959. — 31. — № 4. — P. 1039–1049.
3. Bernstein H.J. The Physical Properties of Molecules in Relation to their Structure. 1. Relations between Additive Molecular Properties in Several Homologous Series.// J. Chem. Phys., 1952. — 20. — № 2. — P. 263–269.
4. Skinner H.A. An Examination of Allen's Empirical Bond-Energy Scheme, and its Application to Paraffines and Cycloalkanes, Olofins, Alkyl Alcohols and Bromids, and Amines.// J. Chem. Soc., 1962. — 11. — № 11. — P. 4396–4408.
5. Wiener H. Relation of the physical properties of the isomeric alkanes to molecular structure; surface tension, specific dispersion, and critical solution temperature in aniline.// J. Phys. Coll. Chem., 1948. — 52. — P. 1082–1089.
6. Bader R. F. W. Atoms in molecules. A quantum theory. Oxford: Clarendon Press, 2001. — 532 p.
7. Высоцкий Ю. Б., Зайковская Я. В., Солонский И. Н. Квантово-химическая трактовка реакций циклизации и рециклизации. XXIV. Суперпозиционно-аддитивный подход // Журнал органической химии, 2001. — Т. 37. — С. 111–118.



8. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S. Calculation of thermo-chemical properties of conjugated systems // International Journal of Quantum Chemistry, 2004. — V. 96(2). — P. 123–141.

9. Беляева Е.А., Фомина Е.С., Высоцкий Ю.Б. Термодинамические характеристики замещенных алканов в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки, 2008. — Т. 2. — С. 263–269.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. Vysotsky Yu.B., Belyaeva E. A., V. B. Fainerman D., Vollhardt R. Miller. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.

14. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., V.B. Fainerman D., Aksenenko E.V, Vollhardt R. Miller. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111(42). — P. 15342–15349.

© Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2010

Поступила в редакцию 23.10.2009 г.

УДК 547.678.3

**Мисик Д. Д., Висоцький Ю. Б., Борисенко Р. Є. (ДонНТУ)**

### **НІТРОЗАМІЩЕНІ 9-ПІРИДИНІЙ- ТА 9-ТРИЕТИЛАМОНІЙ-9Н-ФЛУОРЕНІЛІДИ**

*Нітруванням 9-амоній-9Н-флуорен перхлоратів синтезовані нітрозаміщені 9-піридиній- та 9-триетиламоній-9Н-флуореніліди. Особливість електронних спектрів нітрозаміщених флуоренілідів - наявність неселективного поглинання в області 450–670 нм. Квантово-хімічні розрахунки розподілу електронної густини в ілідах виявили її суттєве зменшення в фрагменті піридинію і положенні 9 фрагменту флуорена при введенні нітрогруп, збільшення її в місцях їх знаходження і за рахунок цього підвищення стійкості ілідів.*

*Ключові слова: іліди, флуорен, нітрування, УФ-спектроскопія, нітросполуки.*

9-Амоній-9Н-флуореніліди належать до мало вивчених сполук. Були спроби отримати флуореніліди дією основ на 9-амоній-9Н-флуорен галогеніди (1) [1–3]. Відомо [2], що флуорен-9-ілід піридинію (2) є вкрай нестійкою сполукою і у вільному стані виділений не був. Більш стійким виявився 9-триметил-9Н-флуоренілід (3), який вдалося синтезувати Віттігу обробкою солі **1** феніллітієм в етері [3]. Але цей ілід є дуже сильним нуклеофільним реагентом і легко приєднує воду, перетворюючись в 9-триметиламоній-9-Н-флуорен гідроксид (**4**). Ця ж сполука утворюється і при дії гідроксиду срібла на 9-триметиламоній-9Н-флуорен бромід [1]. При підвищеній температурі вона розкладається на триметиламін і полімери, із яких був виділений біфлуореніліден [1, 3].