

УДК 539.192

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕЛАМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР**

*А.А.Швед, Ю.Б.Высоцкий\**,  
Донецкий национальный технический университет

**Введение**

Большое количество биологических процессов основаны на законах биомолекулярного распознавания путем комплементарности водородных связей. В частности, молекулярные взаимодействия отвечают за стабилизацию ДНК и РНК [1]. Моделирование биологических мембран, в первую очередь, связано с изучением процессов на поверхности раздела фаз, простейшим из которых являются исследование поверхности раздела вода/пар [2]. 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.

Все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода PM3. Известно, что метод PM3 был получен репараметризацией метода AM1, в частности, приблизительно на 40% была увеличена точность расчета теплот образования. 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 димеризация ряда замещенных меламина с общей формулой  $2C_nH_{2n+1}-C_3N_6H_4$  ( $n=6-16$ ) на поверхности раздела фаз вода/пар.

**Обсуждение результатов. Мономеры**

Изучение термодинамических параметров димеризации предшествовало исследованию термодинамических характеристик соответствующих мономеров. Отметим, что в отличие от предыдущих работ этой серии [3-9], необходимости проведения конформационного анализа соответствующих мономеров нет. Это связано с тем, что нахождение дифильной молекулы на поверхности раздела фаз обеспечивает ее специфическую ориентацию: гидрофильная полярная триазинная группа переходит в жидкую фазу, а гидрофобные углеводородные радикалы выходят из воды и растягиваются. Таким образом, конфигурации углеводородных радикалов оказываются фиксированными, а плоская сопряженная система триазинной группы определяет единственную конформацию «головы» молекулы. Поэтому для исследуемых систем возможны следующие конформации, представленные на рис. 1, из которых первые четыре представляют собой конформации, обусловленные направлением связи у соответствующих амино-групп.

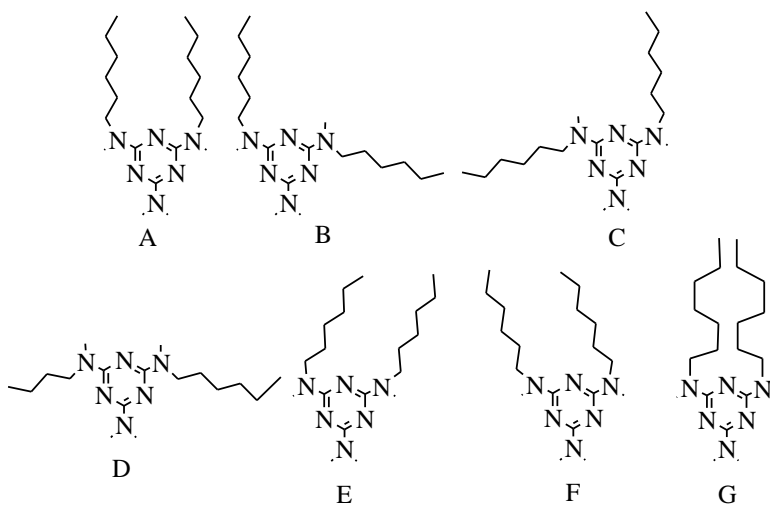


Рис. 1. Схематичное изображение возможных структур мономеров замещенных меламина

Оптимизация геометрии этих структур показывает, что двумерные бесконечные кластеры на основе этих мономеров не могут быть получены. В этой связи были построены мономеры E, F, G, которые

могут образовывать бесконечные двумерные кластеры. В мономерах Е и F жирные радикалы находятся в транс-конфигурации, а в мономере G – в цис-конфигурации. При этом возникает вопрос об относительной стабильности выше указанных мономеров.

Результаты расчета (энтальпии образования, энтропии образования и энергии Гиббса образования) представлены в табл. 1, а оптимизированная геометрия некоторых из рассчитанных структур приведена на рис. 2.

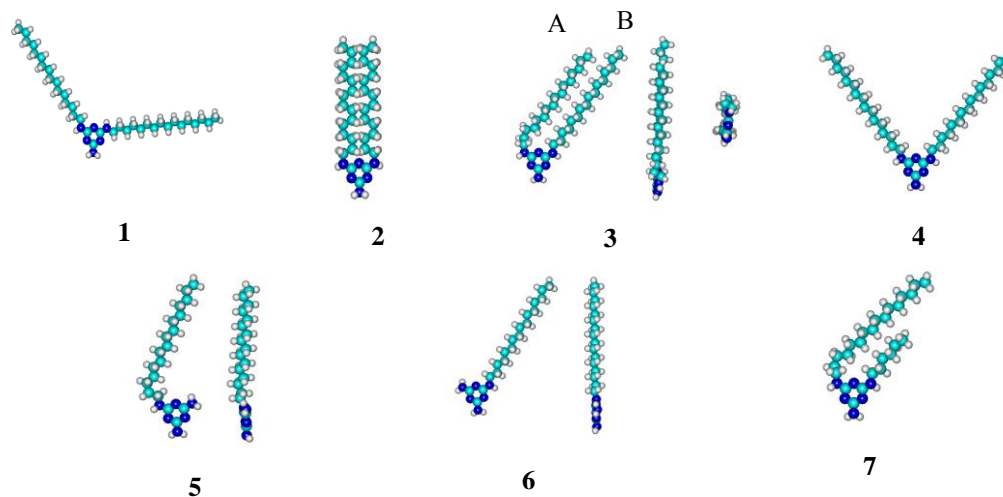


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры некоторых мономеров алканзамещенных меламина

Таблица 1. Термодинамические параметры образования мономеров

n	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5	Мономер 6	Мономер 7
Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль							
6	-127.57	-119.72	-132.50	-127.54	-11.38	-11.18	-132.50
7	-172.88	-170.40	-185.27	-172.89	-34.08	-33.85	-162.25
8	-218.23	-216.16	-229.63	-218.24	-56.76	-56.49	-184.57
9	-263.59	-262.11	-276.74	-263.60	-79.44	-79.20	-207.54
10	-308.99	-304.54	-330.56	-308.96	-102.12	-101.85	-232.97
11	-354.32	-375.37	-377.80	-354.33	-124.81	-124.56	-255.88
12	-399.63	-397.38	-431.71	-399.69	-147.49	-147.21	-278.86
13	-445.05	-447.98	-478.96	-445.02	-170.18	-169.90	-301.60
14	-490.37	-494.29	-532.84	-490.43	-192.86	-192.60	-324.29
15	-535.82	-547.07	-580.12	-535.79	-215.54	-215.26	-346.97
Стандартная энтропия образования $\Delta S_{298}^0$ , кДж/моль							
6	-1877.46	-1939.86	-1906.22	-1876.58	-1268.88	-1258.12	-1905.99
7	-2085.28	-2173.18	-2140.43	-2084.91	-1372.50	-1362.36	-2039.38
8	-2295.56	-2409.49	-2336.00	-2293.14	-1475.92	-1466.86	-2139.47
9	-2503.57	-2617.71	-2553.80	-2501.62	-1580.38	-1570.83	-2243.04
10	-2713.44	-2833.99	-2773.18	-2712.61	-1683.94	-1673.40	-2367.19
11	-2920.80	-3085.93	-2998.34	-2919.34	-1787.02	-1779.09	-2471.05
12	-3133.42	-3265.79	-3202.59	-3131.38	-1890.47	-1880.48	-2573.40
13	-3340.94	-3486.47	-3433.09	-3338.06	-1993.69	-1986.14	-2676.94
14	-3548.68	-3708.02	-3646.41	-3545.48	-2098.91	-2089.91	-2777.40
15	-3752.53	-3936.17	-3865.61	-3760.14	-2197.79	-2192.32	-2877.33
Стандартная энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль							
6	431.91	458.36	435.55	431.68	366.74	363.74	435.48
7	448.53	477.21	452.58	448.42	374.92	372.13	445.49
8	465.84	501.87	466.50	465.11	383.07	380.63	452.99
9	482.47	517.97	484.29	481.88	391.51	388.91	460.88
10	499.61	539.98	495.85	499.39	399.69	396.82	472.45
11	516.08	544.24	515.71	515.64	407.72	405.61	480.49
12	534.13	575.83	522.66	533.46	415.87	413.17	488.02
13	550.55	590.99	544.10	549.72	423.94	421.97	496.13
14	567.13	610.70	553.79	566.13	432.62	430.19	503.38

15	582.43	625.90	571.83	584.73	439.40	438.05	510.47
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Необходимо отметить, что оптимизированная геометрия мономера А (см. мономер 1 на рис.2) обладает разветвленными, а не параллельными углеводородными цепями, что приводит к невозможности построения кластеров большой размерности, эти обстоятельства не учитываются в работах [7-8]. Для мономеров А, В, С, D углеводородные цепи сильно удалены друг от друга и практически одинаково взаимодействуют с триазиновым кольцом, что приводит к одинаковости термодинамических характеристик этих мономеров. Для сравнения в табл. 1 приведены термодинамические параметры мономеров 1 и мономеров 4. Мономеры Е и F тоже обладают одинаковыми термодинамическими свойствами, так как являются энантиомерами.

В мономере 2 и 3 представлены два вида внутримолекулярных водород-водородных взаимодействий; с «а»-типом (мономер 3) и с «е»-типом (мономер 2) Н-Н-взаимодействий углеводородных остовов. Данные типы взаимодействий схематично представлены на рис.3.

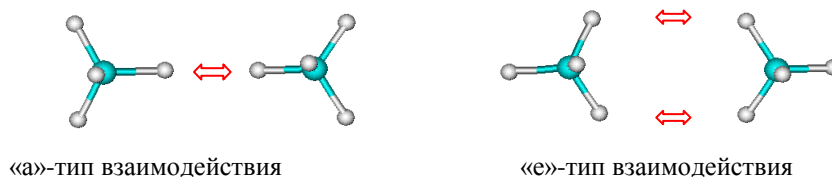


Рис.3. Типы водород-водородных взаимодействий

Сравнивая результаты расчета энергии Гиббса, представленные в табл.1, видим, что мономер 2 характеризуется максимальными значениями энергии Гиббса образования, то есть эти мономеры являются наименее термодинамически выгодными. Более того, ранее на примере аминов [8] при рассмотрении димеров с «е»-типом межмолекулярного Н-Н взаимодействия было показано, что рост длины углеводородного радикала приводит не к уменьшению энергии Гиббса димеризации, а напротив, к ее возрастанию. Это свидетельствует о невозможности образования бесконечных кластеров на основе мономера 2. В этой связи в дальнейших исследованиях, не будут изучаться структуры с «е»-типом Н-Н взаимодействия.

Еще раз подчеркнем, что из схематических рисунков (см. например, рис.1), построенных на базе программного комплексов ChemOffice9.0, нельзя делать заключение о стерических особенностях тех или иных молекулярных структур. Так, мономер А имеет не параллельную, а разветвленную конфигурацию жирных цепей (см. рис. 2 мономер 4). Что касается мономеров Е, F, то их оптимизированные структуры существенно отличаются от представленных на рис.2 мономеров 3. Это можно объяснить образованием водородных связей между двумя первыми группами СН<sub>2</sub> одного из двух углеводородных радикалов со свободными парами электронов первого и третьего атомов азота триазина, что обуславливает выход двух выше упомянутых атомов углерода радикала из плоскости молекулы, при этом образуется термодинамически выгодный «а»-тип внутримолекулярного водород-водородного взаимодействия.

Ранее на примере жирных спиртов [4,5], карбоновых кислот [10], тиоспиртов [8] и аминов [9] было показано, что для мономеров можно использовать аддитивную схему по числу – СН<sub>2</sub> – групп. При этом были получены линейные зависимости. Таким образом, для всех термодинамических параметров можно построить регрессионные зависимости от количества СН<sub>2</sub> – групп и числа внутримолекулярных Н-Н-взаимодействий. Параметры регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл.2, коэффициент корреляции для ΔН и S превосходный.

Таблица 2. Корреляционное уравнение виду:  $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)n_{CH_2} + (c \pm \Delta c)n_{H-H}$  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	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	144.64±0.04	-45.36±0.01	0	0.039
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	381.39±2.46	63.96±0.21	0	2.26
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	331.52±16.79	16.78±0.07	0	0.701
2	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	160,84 ± 6,85	-41,83 ± 2,89	-5,21 ± 2,83	6,27
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	382,71 ± 16,27	58,26 ± 6,87	-6,78 ± 6,72	14,90
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	347,32 ± 4,38	22,02 ± 1,85	-3,19 ± 1,81	4,02
3	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	156,56 ± 3,40	-46,53 ± 0,74	-7,58 ± 1,51	1,15
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	655,07 ± 14,22	-194,71 ± 3,11	-31,72 ± 6,31	4,81
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	326,27 ± 3,69	19,86 ± 0,81	-20,75 ± 1,64	1,25

Продолжение таблицы 2

4	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	144.65±0.22	-45.36±0.01	0	0.011
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	388.29±1.91	63.34±0.17	0	1.75
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	329.46±0.56	16.97±0.04	0	0.521
5	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	124,71 ± 0,01	-22,68 ± 0,01	0	0,00479
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	359,62 ± 1,49	32,82 ± 0,14	0	1,25
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	318,07 ± 0,45	8,14 ± 0,04	0	0,372
6	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	124,91 ± 0,02	-22,68 ± 0,01	0	0,0156
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	373,24 ± 0,96	32,37 ± 0,08	0	0,876
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	314,21 ± 0,28	8,28 ± 0,02	0	0,256
7	$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	151,78 ± 1,91	-23,12 ± 0,10	-6,75 ± 1,08	0,891
	$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	389,05 ± 20,01	31,79 ± 1,03	-32,86 ± 11,28	9,31
	$\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	336,38 ± 4,18	8,01 ± 0,21	3,04 ± 2,35	1,94

Для расчета термодинамических параметров образования мономеров с различными длинами радикалов А и В, кроме мономеров 1 и 4, представленных на рис.1, были рассчитаны термодинамические параметры мономеров с различным числом углеродных атомов в углеводородных радикалах (см. рис.2). Так, в мономере 5 отсутствует один из углеводородных радикал В (см. рис.2), а радикал А образует водородные связи между атомами водорода и азота. В мономере 6 отсутствует углеводородный радикал А, а радикал В не образует водородные связи между атомами водорода углеводородного радикала и атомами азота триазинового кольца. В мономере 7 длина углеводородного радикала В фиксирована шестью атомами углерода, тогда как в радикале А длина изменялась от 6 до 15 углеродных атомов.

В качестве иллюстраций для мономеров 1-4 с использованием регрессионных параметров, приведенных в табл. 2, были построены графики зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования от числа  $\text{CH}_2$ -групп (рис.4-6). Зависимости для мономеров 1 и 4 имеют линейный характер и практически совпадают, а для мономеров 2 и 3 – суперпозиция линейной и ступенчатой функции. Следует отметить, что для мономера 2 ступенчатый характер зависимости практически не проявляется.

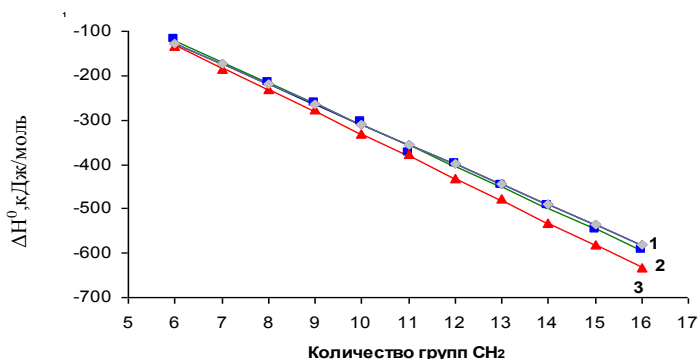


Рис. 4. Зависимость стандартной энтальпии образования мономеров от длины углеводородной цепи

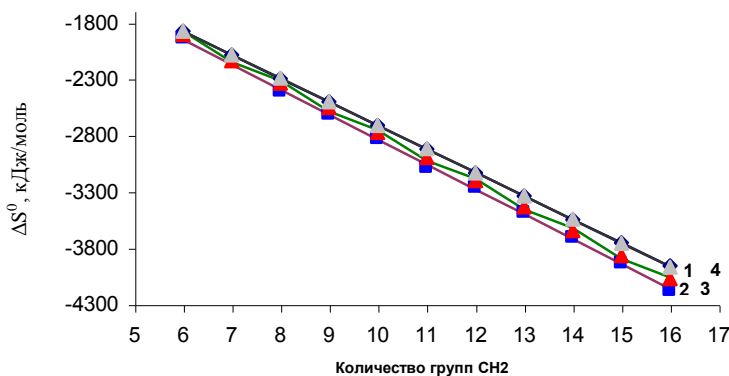


Рис. 5. Зависимость стандартной энтропии образования мономеров от длины углеводородной цепи

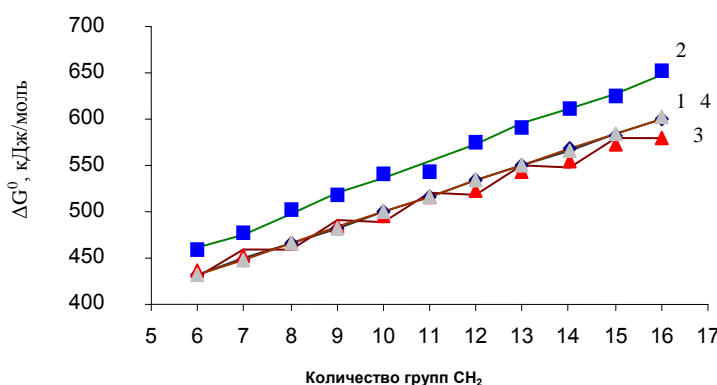


Рис. 6. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования мономеров от длины углеводородной цепи

Из рис.8 видно, что при  $n > 11$  энергетически выгодно образование мономеров с внутримолекулярными связями «а»-типа, по сравнению с остальными мономерами.

Близость угловых коэффициентов в частных корреляциях (см. табл. 2) дают предпосылки для их объединения в общую корреляцию. В эту общую корреляцию не включен мономер 2 с «е»-типом как внутри-, так и межмолекулярных Н-Н взаимодействий, которые определяют невозможность образования кластеров на основе этого мономера.

Ниже приведены соответствующие объединенные корреляционные зависимости:

$$\Delta H_{298}^0 = (22.72 \pm 0.02)n_1 + (9.51 \pm 0.16)n_2 + (145.54 \pm 0.55)n_3 + (150.56 \pm 0.45)n_4 + (125.25 \pm 0.31)n_5$$

(N=53; r = 0.9999; S = 0.821)

$$S_{298}^0 = (31.0 \pm 0.19)n_1 + (-15.01 \pm 1.36)n_2 + (384.10 \pm 4.58)n_3 + (357.82 \pm 3.74)n_4 + (374.50 \pm 2.50)n_5$$

(N=53; r = 0.999; S = 6.79)

где  $n_1$  – число  $\text{CH}_2$ - групп в мономере;  $n_2$  – число Н – Н взаимодействий;  $n_3$  – число, которое характеризует вклады триазина для мономеров 1,4;  $n_4$  – число, которое характеризует вклады триазина для мономеров 3,7;  $n_5$  – число, которое характеризует вклады триазина для мономеров 5,6.

Различие в коэффициентах при  $n_3$ ,  $n_4$  и  $n_5$  обусловлено различием во взаимодействиях триазинового кольца с заместителями.

Представляет интерес определение энергетики переходного состояния между различными конформерами. В качестве иллюстрации было рассмотрено переходное состояние превращения мономеров 1 в 4. При этом был произведен конформационный анализ в режиме координат внутреннего вращения, изменяя величину торсионного угла –N-C-N-H молекулярного фрагмента в диапазоне от 0 до 360 градусов с шагом 5 градусов. Построена зависимость стандартной энтальпии образования конформаций от величины торсионного угла –N-C-N-H фрагмента. На пути минимальной энергии обнаружено два минимума и две седловые точки (они эквивалентны) рис.7.

Геометрия исходного, конечного и переходного состояний представлена на рис. 8. Там же приведены рассчитанные термодинамические параметры этих состояний.

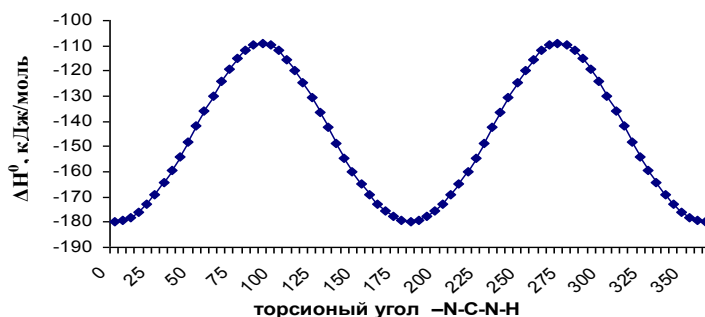
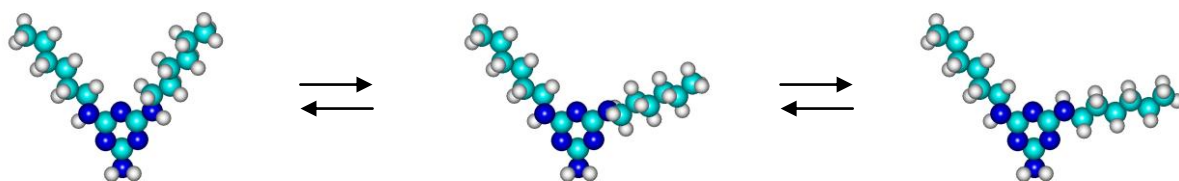


Рис.7. Зависимость изменения энтальпии образования мономеров от величины торсионного угла –N-C-N-H



Конформер 4	Перехідний стан	Конформер 1
$\Delta H_{298}^0 = -128.58$ (кДж/моль)	$\Delta H_{298}^0 = -98.19$ (кДж/моль)	$\Delta H_{298}^0 = -128.69$ (кДж/моль)
$S_{298}^0 = 545.11$ (Дж/К моль)	$S_{298}^0 = 548.10$ (Дж/К моль)	$S_{298}^0 = 547.19$ (Дж/К моль)
$\Delta G_{298}^0 = -290.99$ (кДж/моль)	$\Delta G_{298}^0 = -261.52$ (кДж/моль)	$\Delta G_{298}^0 = -291.75$ (кДж/моль)

Рис. 8. Термодинамические параметры переходного состояния

Из рис. 8 видно, что  $\Delta \Delta G^\ddagger = -29,9 \pm 0,4$  кДж/моль, что свидетельствует о существенной заторможенности вращения вокруг связи между азотом триазинного кольца и углеродом радикала.

Этот энергетический барьер не столь велик, чтобы полностью исключить переход мономеров, представленных на рис.1, друг в друга. В этой связи представляет интерес определить процентное содержание соответствующих мономеров. Состав системы может быть определен из стандартных энергий Гиббса каждого из сосуществующих мономеров [11]. Как было отмечено ранее и проиллюстрировано табл.1, из-за отсутствия внутримолекулярных Н-Н взаимодействий в мономеров А,В,С,Д их термодинамические параметры, следовательно, и равновесные концентрации (x) одинаковы. С другой стороны, мономеры Е и F является энантиомерами и их термодинамические параметры соответственно равны. Равновесные концентрации этих мономеров обозначим – у. Тогда из формулы, связывающей стандартные энергии Гиббса и равновесные концентрации, с учетом того, что энергии Гельмгольца и энергии Гиббса равны, например, для равновесия  $A \leftrightarrow E$  имеем:

$$y/x = \exp[-(\Delta G_E - \Delta G_A)/RT] = a_n \quad (1)$$

Здесь n – число атомов углерода в радикалах от которого зависят соответствующие энергии Гиббса.

Второе уравнение для неизвестных x и y получаем из условия равенства суммы мольных долей мономеров единице.

$$4y + 2x = 1 \quad (2)$$

Решая систему уравнений (1), (2), получим выражения для расчета концентраций x и y.

$$x = \frac{1}{4a_n + 2}; \quad y = \frac{a_n}{4a_n + 2} \quad (3)$$

Соответствующие значения концентраций мономеров, рассчитанные по формуле (3), приведены в табл.3.

Таблица 3. Процентного содержания мономеров в смеси

n	[A]=[B]=[C]=[D]=x	[E]=[F]=y
6	22.42 %	5.17 %
7	22.77 %	4.46 %
8	18.06 %	13.89 %
9	20.16 %	9.69 %
10	7.66 %	34.67 %
11	15.82 %	18.37 %
12	0.48 %	49.03 %
13	3.23 %	43.54 %
14	0.23 %	49.55 %
15	0.67 %	48.66 %

16	0.03 %	49.95 %
----	--------	---------

Таким образом, изучив структурные и термодинамические особенности представленных на рис.2 мономеров, пришли к заключению о том, что наиболее перспективным для дальнейшего изучения является мономер 3. Мономеры 1 и 4 не могут образовывать бесконечные структуры по двум причинам. Первая – пространственная геометрия мономеров позволяет образовывать только мицеллы формы шара или бесконечного цилиндра. Вторая заключается в том, что их образование менее выгодно с энергетической точки зрения (см. табл.1). Кроме того, при длине углеводородного радикала, равной 11-12 атомов углерода, происходит качественное изменение состава смеси (см. табл.3)

### Димеры

Используя оптимизированную структуру мономера 3, были построены исходные структуры димеров. В качестве исходных структур выбрали три типа взаимной ориентации мономеров в димере (см. структуры 1-3 на рис9). Кроме того, в продолжение изучения структур замещенного меламина с одной углеводородной ветвью (см. структура 4 на рис.9).

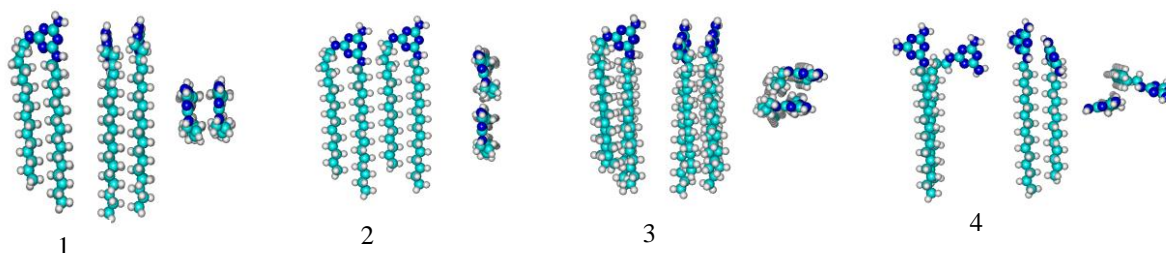


Рис. 9. Оптимизированные геометрические структуры некоторых мономеров алканзамещенных меламина

Для всех соединений, представленных на рис. 9, были рассчитаны термодинамические параметры их образования и димеризации. При вычислениях использовали следующие формулы:  $\Delta H_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^0 - 2 \cdot \Delta H_{298}^{mon}$  (энтальпия димеризации),  $\Delta S_{298}^{dim} = S_{298}^0 - 2 \cdot S_{298}^{mon}$  (энтропия димеризации),  $\Delta G_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^{dim} - T \cdot \Delta S_{298}^{dim}$  (свободная энергия димеризации), где  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  – энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих димеров, а  $\Delta H_{298}^{mon}$  и  $S_{298}^{mon}$  – образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров. Полученные значения приведены в табл.4.

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики образования и димеризации димеров производных меламина ( $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^{dim}$  в кДж/моль, а  $S_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^{dim}$  – в Дж/моль·К)

n	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta H_{298}^{dim}$	$S_{298}^0$	$\Delta S_{298}^{dim}$	$\Delta G_{298}^{dim}$
Димер 1					
6	-314.01	-49.00	1221.28	-253.48	26.54
7	-425.60	-55.06	1307.99	-243.38	17.47
8	-531.64	-72.39	1412.45	-292.84	14.88
9	-635.92	-82.43	1514.22	-300.50	7.12
10	-754.55	-93.44	1588.24	-332.75	5.72
11	-858.55	-102.95	1708.47	-307.25	-11.39
12	-977.70	-114.28	1774.64	-377.61	-1.75
13	-1081.79	-123.88	1890.54	-345.77	-20.84
14	-1200.87	-135.19	1960.35	-394.35	-17.67
15	-1305.02	-144.79	2080.33	-381.02	-31.24
Димер 2					
6	-280.91	-15.90	1319.05	-155.69	30.49
8	-489.64	-30.39	1520.65	-184.62	24.62
9	-592.01	-38.52	1613.11	-201.60	21.55
10	-701.99	-40.87	1717.50	-203.49	19.76
12	-914.17	-50.75	1922.77	-229.48	17.62
13	-1016.53	-58.60	1968.32	-267.98	21.25
14	-1124.94	-59.24	2081.82	-272.87	22.07
15	-1228.13	-67.90	2167.79	-293.55	19.57
16	-1337.42	-69.48	2230.84	-356.82	36.84
Димер 3					
6	-321.53	-56.52	1171.96	-302.78	33.70
7	-394.50	-23.96	1259.22	-292.15	63.09



8	-546.91	-87.66	1336.66	-368.62	22.18
---	---------	--------	---------	---------	-------

Продолжение таблицы 4.

9	-651.96	-98.47	1433.11	-381.61	15.24
10	-774.15	-113.03	1502.84	-418.15	11.57
11	-878.69	-123.10	1600.67	-415.04	0.58
12	-1001.31	-137.89	1669.11	-483.14	6.07
13	-1105.82	-147.90	1770.03	-466.27	-8.95
14	-1228.41	-162.72	1838.47	-516.22	-8.88
15	-1332.99	-172.75	1937.29	-524.05	-16.58
Димер 4					
6	-46.26	-23.71	974.57	-150.51	21.15
7	-92.87	-24.94	1038.87	-150.87	20.02
8	-147.16	-33.91	1080.85	-173.49	17.79
9	-193.91	-35.27	1140.54	-177.88	17.74
10	-248.19	-44.22	1181.97	-202.85	16.23
11	-294.93	-45.56	1240.45	-208.12	16.46
12	-349.24	-54.54	1283.33	-232.91	14.87
13	-396.04	-55.96	1345.41	-234.48	13.91
14	-450.33	-64.87	1387.77	-255.65	11.31
15	-497.17	-66.37	1445.73	-268.93	13.77
16	-551.39	-75.48	1492.92	-291.80	11.47

Как и ранее [4-10], были построены корреляционные зависимости термодинамических параметров димеризации от числа межмолекулярных Н-Н взаимодействий. Параметры этих корреляций представлены в табл.5.

Таблица 5. Корреляционное уравнение вида:  $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)n_{\text{Н-Н}}$  димеров производных меламина (количество точек 11), где n количество метиленовых цепей

Димер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
1	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	-5.36±1.92	-10.82±0.21	1.95
	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ (Дж/моль·К)	-185.09±19.77	-16.21±2.00	20.0
	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	49.79±4.90	-5.99±0.55	4.97
2	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	-8.48±1.41	-10.15±0.33	1.66
	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ (Дж/моль·К)	-109.30±17.72	-33.78±4.10	20.90
	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	24.09±5.57	-0.08±1.31	6.57
3	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	7.60±8.23	-8.85±0.54	6.41
	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ (Дж/моль·К)	-175.19±11.85	-17.42±0.78	9.23
	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	59.80±7.72	-3.66±0.51	6.02
4	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	-3.76±0.62	-10.28±0.14	0.73
	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ (Дж/моль·К)	-92.48±3.21	-26.30±0.71	3.73
	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ (кДж/моль)	23.79±0.67	-1.85±0.15	0.78

Как видно из табл.5, угловые коэффициенты корреляций достаточно близки, что позволяет объединить эти корреляции:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = (9,37 \pm 0,20)n_1 + (-19,36 \pm 2,17)n_2 + (-11,24 \pm 1,33)n_3 + (20,47 \pm 3,57)n_4 + (-7,80 \pm 1,39)n_5;$$

(N= 42; r = 0,981; S = 6,77);

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = (-20,72 \pm 1,36)n_1 + (-151,98 \pm 14,63)n_2 + (-145,74 \pm 8,98)n_3 + (-120,52 \pm 24,05)n_4 + (-126,40 \pm 9,37)n_5;$$

(N= 42; r = 0,973; S = 20,67).

где  $n_1$  – число Н – Н взаимодействий;  $n_2, n_3, n_4, n_5$  — числа, которые характеризуют вклады триазинов для димеров 1,2,3,4 соответственно.

Используя полученные корреляции, были построены зависимости энтропии, энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала.



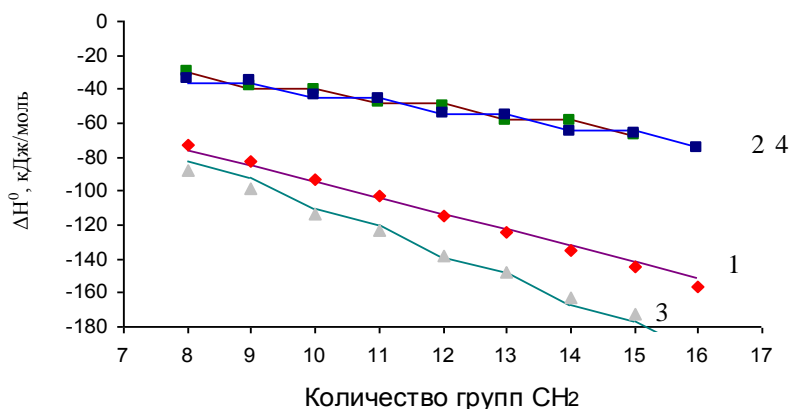


Рис. 10. Зависимость стандартной энтальпии образования димеров от длины углеводородной цепи

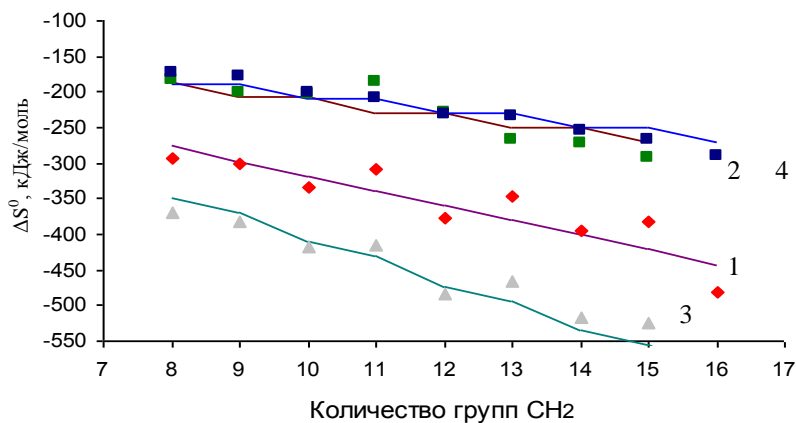


Рис. 11. Зависимость стандартной энтальпии образования димеров от длины углеводородной цепи

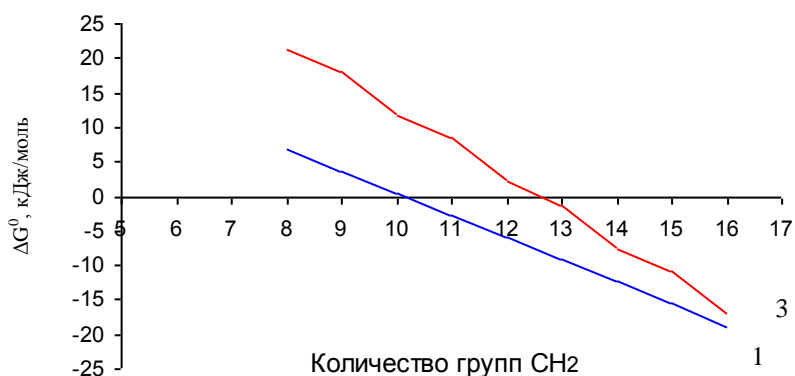


Рис. 12. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования димеров от длины углеводородной цепи

Зависимости имеют ступенчатый характер. Сплошными линиями обозначены корреляционные зависимости, а точками – прямой расчет. Из графиков видно, что точки хорошо лежат на соответствующих кривых.

Расчеты показали, что при длине углеводородной цепи меньше двенадцати атомов углерода димеризация самопроизвольно не проходит. Это отвечает экспериментальным данным [2].

**Выводы**

Таким образом, в данной работе дана квантово-химическая трактовка димеризации замещенных меламинов на поверхности раздела фаз вода/пар. В рамках полумпирического метода PM3 были рассчитаны термодинамические параметры данного процесса. Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов для мономеров 1 и 4 – линейны, а для мономеров 2 и 3 – ступенчатые, что связано с наличием или отсутствием внутримолекулярных Н-Н взаимодействий; коэффициенты соответствующих корреляций превышают 0,999. Аналогичные зависимости для димеров 2 и 4 имеют ступенчатый характер, для димера 1 – линейный, а для димера 3 – суперпозиционный (сумма линейной и ступенчатой функций), что, в свою очередь, связано с наличием для всех структур межмолекулярных Н-Н взаимодействий. 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 преобладания мономеров, содержащих такие взаимодействия.

Самопроизвольная димеризация замещенных меламина начинается при длине радикала равного 10-ти углеродных атомов. Кроме того, было показано, что энергетически выгодным расположением в пространстве мономеров в димере являются структуры типа 1 и 3 (см. рис. 11). В дальнейшем полученные данные будут использованы при изучении термодинамических закономерностей процесса кластеризации замещенных меламинов.

**РЕЗЮМЕ**

У рамках напівемпіричного методу PM3 були розраховані термодинамічні параметри утворення мономерів заміщених меламіну і відсотковий вміст їх суміші. На основі термодинамічно вигідного мономера були побудовані структури димерів. Для отриманих структур були розраховані термодинамічні параметри (ентальпії, ентропії та енергії Гіббса) димеризації.

**SUMMARY**

In frameworks semiempirical method PM3 the thermodynamic parameters of formation monomers replaced melamine were designed and their percentage of their mix is designed. On a basis thermodynamic favourable a monomeasure the structures dimers were constructed. For the received structures the thermodynamic parameters enthalpy, entropy and energy of the Gibbs were calculated.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Kaplan I.G. Intermolecular interactions. Physical picture, computation methods and model potentials, Wiley, 2006, P.380-2006.
2. Vollhardt D. // Adv Colloid Interface Sci 2005; 116:63-80.
3. Швед О.О., Тицький Г.Б. Висоцький Ю.Б. Перехідний стан ізомеризації 2С6Н13-меламіну // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. 2007, в.119(9), с. 187.
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 semiempirical 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. Высоцкий Ю.Б., Брянцев В.С., Болдырева Ф.Л. Конформационный анализ мономеров и димеров фторспиртов  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$  в рамках полумпирического метода PM3 // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. 2006, в.108, с. 34-46.
7. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Boldyreva F.L., Fainerman V.B., and Vollhardt D. Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2005. – V. 109. – P. 454-462.
8. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V.B., Vollhardt D., and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-thioalcohols at the Air/Water Interface // in print.
9. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Single Chain Fatty Amines at the Air/Water Interface // in print.
10. 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.
11. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 527 с.

*Надійшла до редакції 04.04.2007 р.*