

5. Богомолов В.И., Минаев Х.М., Романов И.В. Сб. Молекулярная хроматография М.: Наука, 1964.
6. Темкин М.И. Вычисление величины поверхности по данным адсорбции паров // Ж.физ-химии, 1955. Т. 29 С. 1610–1613.
7. Волков В.И., Третьяков Ю.Д., Климов В.В. Кинетика спекания закиси никеля // Изв. АН СССР, Неорган.материалы, 1969, Т. 5 С. 1717–1723.

© Комаров В П Прилипко Ю С

УДК 539.192

Висоцький Ю.Б., Муратов Д.В. (ДонНТУ)

КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МОНОМЕРІВ ТА ДИМЕРІВ

КАРБОНОВИХ КИСЛОТ У РАМКАХ НАПІВЕМПІРИЧНОГО МЕТОДУ РМЗ

У рамках напівемпіричного методу РМ проведено конформаційний аналіз мономерів і димерів жирних кислот Побудовано поверхні потенційної енергії відповідних мономерів і димерів від двох торсійних кутів Виходячи з оптимізованих структур мономерів були побудовані потенційні поверхні димерів і розраховані термодинамічні параметри ентальпії ентропії і вільні енергії різних конформацій димерів що відповідають глобальним і локальним мінімумам Показано що ці величини лінійно залежать від довжини вуглеводневого ланцюга

Вивчення молекулярних кластерів (Ван-дер-ваальсових молекул) із слабкими нековалентними взаємодіями представляє безперечний інтерес для розуміння різноманітних явищ в конденсованій і рідкій фазі, при інтерпретації ряду біохімічних процесів і ін [1, 2]. На подібних системах, якщо є відповідні експериментальні дані, часто випробовується придатність того або іншого методу розрахунку для опису міжмолекулярних взаємодій. Якнайповніші вивченими за останні роки як теоретично, так і експериментально, є малі молекули, зокрема, зв'язані водневими зв'язками кластери води, низькомолекулярних аліфатичних спиртів, і їх іонів, а також їх гетерокомплексів з бензолом, індолом і різними біомолекулами. Дослідження методами ab initio з достатньо широкими базисами локальних і глобальних мінімумів, енергій міжмолекулярного зв'язку, коливальних частот і їх інтенсивностей невеликих молекулярних комплексів (води, метанолу, етанолу, т-бутилового спирту і ін. з числом молекул в кластері від 2 до 6) показало, що розрахунки достатньо непогано узгоджуються з експериментами даними, що є, по ЯМР, мікрохвильовій і ІК-спектроскопії [3, 4].

При істотному збільшенні розміру молекули або кластера витрати машинного часу примушують використовувати менш строгі наближення. Як такі, наприклад, виступають методи молекулярної динаміки і Монте-Карло, в основі яких, як правило, лежать емпірично підібрані атом-атомні потенціали. Ці методи іноді дають дивну згоду з експериментом, (див. [5]) але відбувається це далеко не завжди і знайдені параметри потенціалів часто нетрансферабельні.

Напівемпіричні методи квантової хімії, маючи на відміну від методів молекулярної механіки строгий квантово-механічний фундамент, також знайшли достатньо широку область додатків в області міжмолекулярних взаємодій і є найперспективнішими для розрахунку систем, що складаються з декількох

сотень або навіть тисяч атомів. У попередніх роботах [5–8] на прикладі жирних спиртів проведено зіставлення результатів квантово-хімічних розрахунків термодинамічних параметрів кластероутворення з експериментальними значеннями. При цьому розроблена методика дозволяє оцінювати ці величини не тільки для обмежених, але й нескінченних кластерів. Показано, що визначальну роль як у кінетичному, так і термодинамічному поведженні молекул у процесі кластероутворення і рекластерізації грає ентропійний фактор (див., наприклад, [6–9]). Відзначено, що у випадку жирних спиртів експериментальне підвищення стійкості кластерів з ростом довжини ланцюга обумовлено Н-Н взаємодіями вуглеводневих радикалів, що досить точно описується параметризацією методу РМЗ. У роботі [10] показано, що аналогічна ситуація має місце і для поліфторованих спиртів с загальною формулою $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ с $n=1-14$, 34. При цьому фторовані спирти мають характерну спіральну структуру, а підвищення стійкості кластерів з ростом n обумовлено F-F взаємодіями.

Молекулярні комплекси, в яких взаємодія між молекулами, в основному, обумовлена як водневими зв'язками, так і взаємодією алкільних груп теоретично вивчені в набагато меншому ступені. Тому, в продовження работ [6-10], ця робота присвячена квантово-хімічному дослідженню термодинамічних параметрів Ван-дер-ваальсових димерів різноманітної структури, побудованих на основі жирних карбонових кислот нормальної будови з загальною формулою: $C_nH_{2n+1}COOH$ для $n = 5-15$, з ціллю з'ясування природи процесу їх утворення на поверхні розділу фаз вода/пара, та прогнозування особливостей їх поведінки

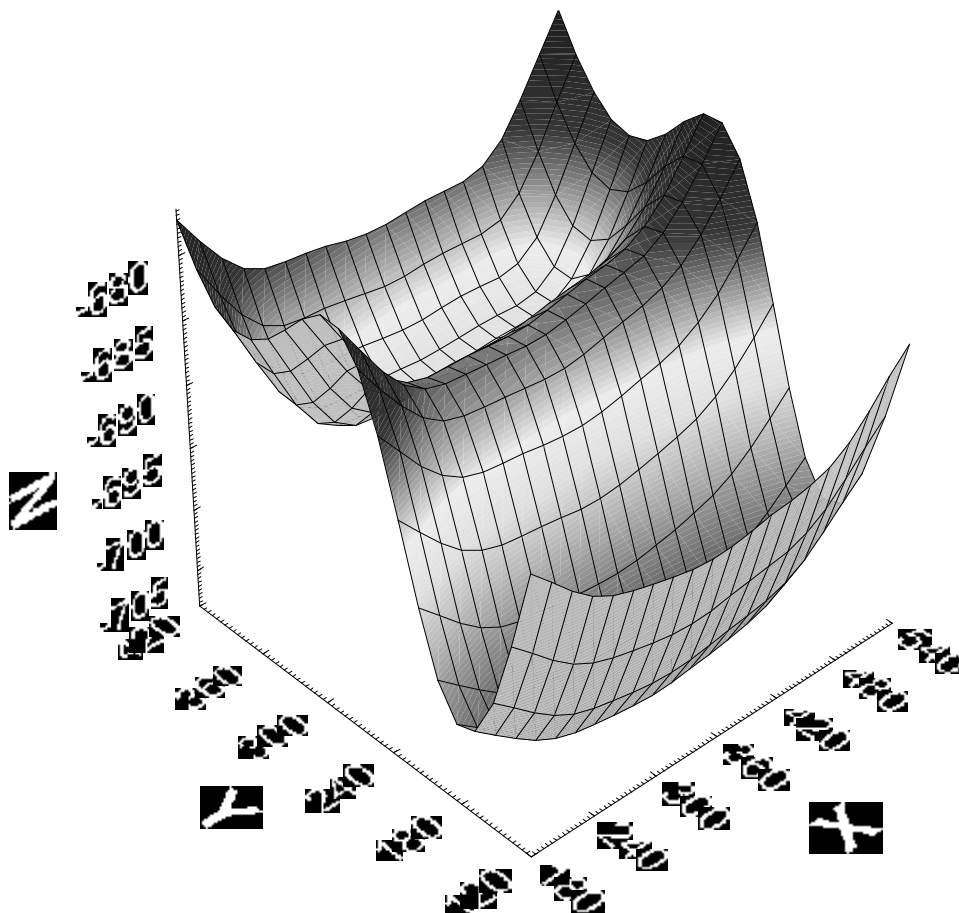


Рис. Поверхня потенційної енергії мономеру пальмітинової кислоти

при зміні довжини вуглеводневих радикалів (n) мономерів, з яких вони складаються.

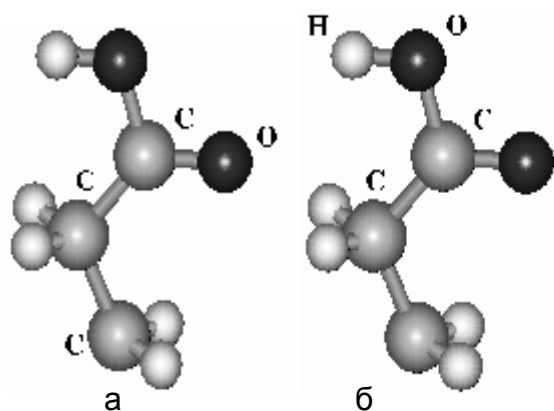


Рис. Торсові кути в карбоксильній групі: **a** — OCCC, **b** — HOCC

Торсові кути в карбоксильній групі: **a** — OCCC від 180 до 540 із кроком 15, а по осі Y: HOCC від 120 до 435 із кроком 15. У якості вихідної точки для побудови поверхні була узята молекулярна геометрія з величинами торсових кутів рівних після оптимізації відповідно OCCC = -0.85098 і HOCC = -0.02971. Побудова потенційної поверхні проводилася без оптимізації.

Як видно з рис. 1 поверхня містить два мінімуми. Глобальний мінімум з координатами OCCC = 0 HOCC = 180 і локальний мінімум OCCC = 0 HOCC = 0. При оптимізації в басейні глобального мінімуму була отримана структура мономеру 1 (див. рис. 3) стабілізована внутрімолекулярним водневим зв'язком між карбонільним атомом кисню і гідроксильним воднем карбоксильної групи. При оптимізації в басейні локального мінімуму були отримані ще три стійких конформації: мономери 2, 3 і 4, структура яких стабілізується внутрімолекулярними воден-водневими зв'язками виникаючими між гідроксильним воднем і α , β -водневими атомами вуглеводневого радикалу. Молекулярна геометрія цих стабільних конформерів приведена на рис. 3.

Значення стандартних термодинамічних характеристик утворення мономерів жирних кислот нормальної будови $C_nH_{2n+1}COOH$, ($n = 5-15$) із простих речовин Δ_{298}^0 , Δ_{298}^0 і Δ_{298}^0 розраховані в рамках напівемпіричного методу РМЗ і приведені в табл. 1, де вони зіставлені з експериментальними значеннями [11–16]. Як впливає з табл. 1, середньоквадратична похибка опису експериментальних даних Δ_{298}^0 складає від 5.9 до 10.3 кДж/моль, що менше, ніж аналогічна помилка (23 кДж/моль) для n -спиртів [6–9]. Що стосується розрахунку стандартних ентропій утворення Δ_{298}^0 , то похибка опису цих величин, як і у випадку спиртів більше, що можна приписати, як і раніше [7], неврахуванню вільного обертання алкілних груп у вуглеводневій радикалі. Врахування ентропійної поправки на вільне обертання алкілних груп веде до поліпшення згоди з експериментальними даними (середньоквадратична похибка опису експериментальних даних Δ_{298}^0 від 3 до 13 Дж/моль·К) і дає наступне значення для виправлення 6.1 Дж/моль·К на одну CH_2 -групу.

Ця величина практично збігається з уведеної для спиртів у роботі [7] 6.6 Дж/моль·К і у зв'язку із цим для уніфікації ми будемо використовувати останню. У табл.1 у дужках приведені скореговані значення ентропій і енергій Гібса. При цьому середньоквадратична похибка опису експериментальних значень

Таблиця . Результати розрахунку термодинамічних параметрів утворення мономерів карбонових кислот та їх співставлення з експериментально визначеними

Молекула	Конформер				Експеримент [11-16]
	1	2	3	4	
	Стандартна ентальпія утворення H_{298}^0 , кДж/моль				
$C_5H_{13}COOH$	-512.88	-501.95	-504.22	-504.77	-511.9
$C_6H_{15}COOH$	-535.52	-524.56	-526.86	-527.42	-536.2
$C_7H_{17}COOH$	-558.20	-547.25	-549.52	-550.07	-556.0
$C_8H_{19}COOH$	-580.86	-569.91	-572.18	-572.73	-577.3
$C_9H_{21}COOH$	-603.54	-592.59	-594.85	-595.40	-594.3
$C_{10}H_{23}COOH$	-626.22	-615.26	-617.53	-618.07	-614.6
$C_{11}H_{25}COOH$	-648.90	-637.94	-640.20	-640.75	-640.0
$C_{12}H_{27}COOH$	-671.58	-660.62	-662.88	-663.43	-660.2
$C_{13}H_{29}COOH$	-694.26	-683.31	-685.56	-686.10	-683.0
$C_{14}H_{31}COOH$	-716.94	-705.98	-708.24	-708.79	-699.0
$C_{15}H_{33}COOH$	-739.63	-728.66	-730.92	-731.47	-723.0

Продолжение табл.1

		Абсолютна ентропія утворення $_{298}$, Дж/моль·К				
$C_5H_{13}COOH$	426.31 (459.31)	420.98 (453.98)	416.05 (449.05)	409.94 (442.94)	441.0	
$C_6H_{15}COOH$	458.07 (497.67)	453.06 (492.66)	448.67 (488.27)	442.47 (482.07)	480.0	
$C_7H_{17}COOH$	489.10 (535.30)	485.01 (531.21)	480.56 (526.77)	474.42 (520.62)	520.0	
$C_8H_{19}COOH$	520.56 (573.36)	516.80 (569.60)	512.53 (565.33)	506.81 (559.61)	559.0	
$C_9H_{21}COOH$	552.80 (612.20)	549.14 (608.54)	544.61 (604.01)	538.52 (597.92)	599.0	
$C_{10}H_{23}COOH$	585.25 (651.25)	580.86 (646.86)	576.66 (642.66)	570.41 (636.41)	638.0	
$C_{11}H_{25}COOH$	616.28 (688.88)	612.72 (685.32)	608.25 (680.85)	602.29 (674.89)	677.4	
$C_{12}H_{27}COOH$	648.55 (727.75)	644.37 (723.57)	640.39 (719.59)	634.06 (713.26)	717.0	
$C_{13}H_{29}COOH$	679.60 (765.40)	676.05 (761.85)	671.31 (757.11)	665.70 (751.50)	754.0	
$C_{14}H_{31}COOH$	710.15 (802.55)	707.52 (799.92)	703.68 (796.08)	696.77 (789.17)	796.0	
$C_{15}H_{33}COOH$	742.22 (841.22)	738.91 (837.91)	734.79 (833.79)	728.04 (827.04)	833.0	
		Стандартна енергія Гібса утворення $_{298}^0$, кДж/моль				
$C_5H_{13}COOH$	-335.05 (-344.88)	-322.52 (-332.36)	-323.32 (-333.16)	-322.06 (-331.89)	-338.4	
$C_6H_{15}COOH$	-326.52 (-338.32)	-314.07 (-325.87)	-315.06 (-326.86)	-313.77 (-325.57)	-333.7	
$C_7H_{17}COOH$	-317.81 (-331.58)	-305.65 (-319.41)	-306.59 (-320.36)	-305.31 (-319.08)	-324.8	
$C_8H_{19}COOH$	-309.23 (-324.96)	-297.15 (-312.89)	-298.15 (-313.89)	-297.00 (-312.74)	-317.1	
$C_9H_{21}COOH$	-300.88 (-318.58)	-288.84 (-306.54)	-289.75 (-307.45)	-288.49 (-306.19)	-305.4	
$C_{10}H_{23}COOH$	-292.60 (-312.27)	-280.33 (-300.00)	-281.35 (-301.02)	-280.03 (-299.70)	-296.7	
$C_{11}H_{25}COOH$	-283.90 (-305.54)	-271.88 (-293.52)	-272.80 (-294.44)	-271.58 (-293.21)	-293.2	
$C_{12}H_{27}COOH$	-275.57 (-299.17)	-263.36 (-286.96)	-264.44 (-288.04)	-263.10 (-286.70)	-284.6	
$C_{13}H_{29}COOH$	-266.87 (-292.44)	-254.86 (-280.43)	-255.70 (-281.26)	-254.57 (-280.14)	-277.8	
$C_{14}H_{31}COOH$	-258.03 (-285.57)	-246.28 (-273.82)	-247.39 (-274.93)	-245.89 (-273.42)	-265.7	
$C_{15}H_{33}COOH$	-249.64 (-279.14)	-237.69 (-267.19)	-238.72 (-268.22)	-237.26 (-266.76)	-260.1	

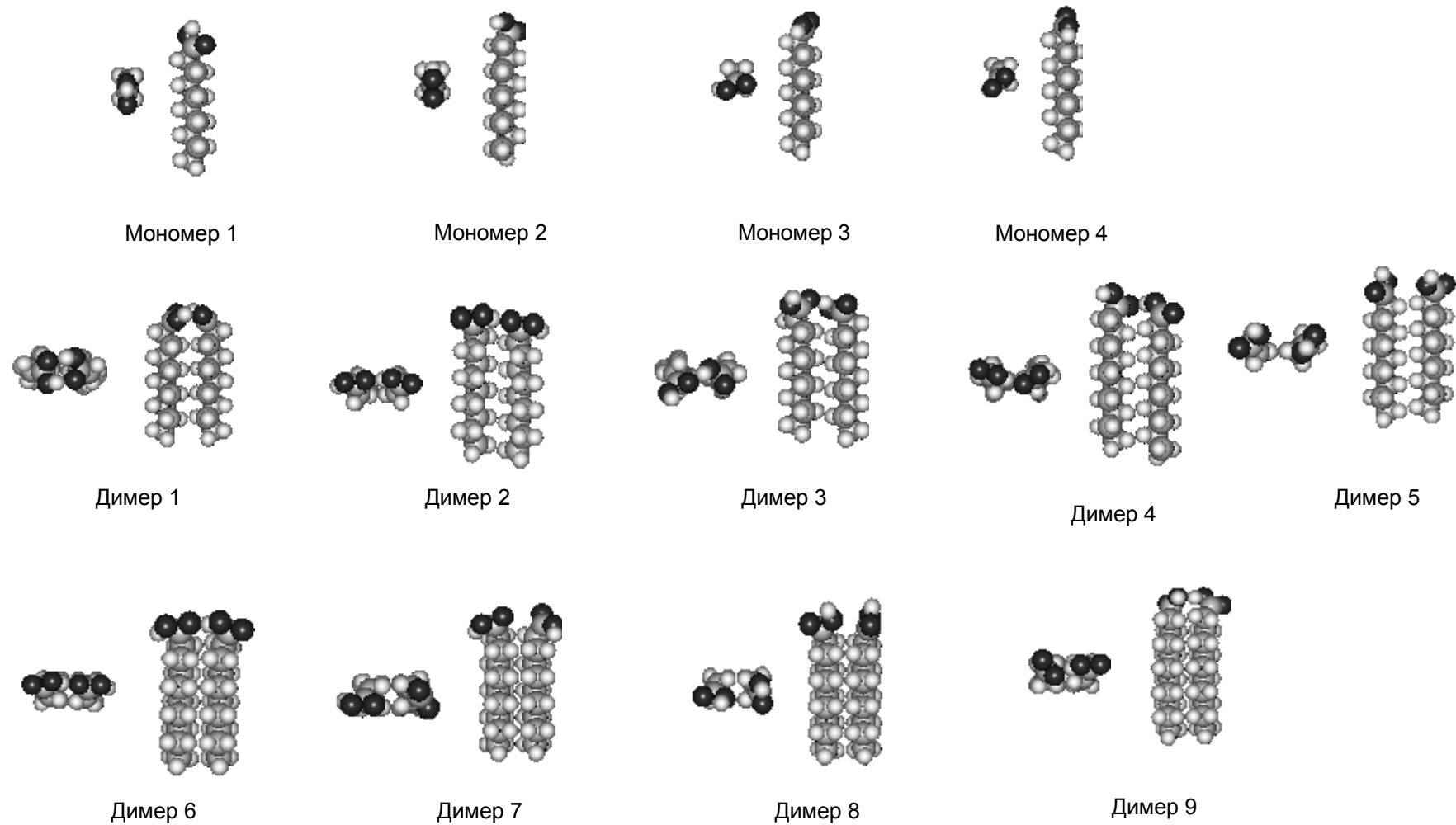


Рис. . Структури конформерів мономерів і димерів карбонічних кислот

стандартних енергій утворення Гібса складає від 5.1 до 13.2 кДж/моль для різних конформерів.

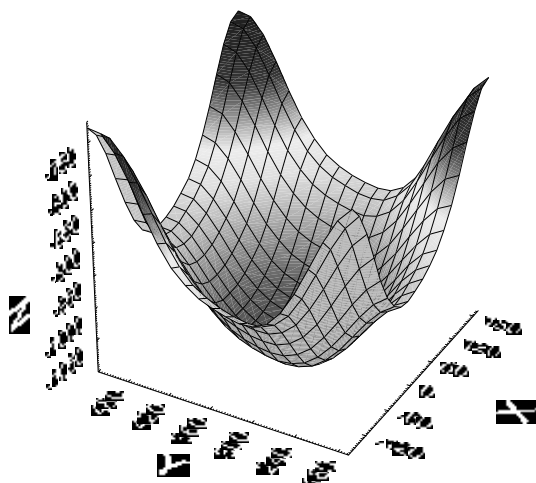


Рис. Поверхня потенційної енергії Димера 1 пальмітинової кислоти

Як і у випадку спиртів для всіх конформерів жирних кислот величини ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 і ΔG_{298}^0 лінійно залежать від довжини углеводородного радикала. У табл.2 приведені коефіцієнти відповідних регресій, стандартні квадратичні похибки (а на рисунках 4–6 відповідні залежності). Для порівняння в ній представлені аналогічні величини для спиртів [6–9]. Коефіцієнти кореляції всіх регресій більше, ніж 0.9999. Наявність таких кореляцій гарної якості дозволяє відокремити внески метиленових фрагментів алкільного радикалу і частини молекули, що залишилася, в описувані термодинамічні параметри.

Аналогічні кореляції мають місце і для експериментальних величин (див. табл.2). Звертає на себе увагу близькість кутових коефіцієнтів для кожної з відповідних термодинамічних характеристик для всіх розглянутих регресій, у тому числі і для спиртів. Це свідчить про те, що внески в термодинамічні властивості CH_2 -груп у всіх розглянутих конформерах (і в спиртах і в кислотах) однакові.

Таблиця . Кореляційні рівняння виду: $(y - S) = (a - \Delta a) \cdot n + (b - \Delta b)$ для мономерів жирних кислот і спиртів [7]

Конформер		a	Δa	b	Δb	S	n
1	ΔH_{298}^0 (k /mol)	-22.68	0.00	-399.47	0.01	0.01	11
	S_{298}^0 (/molK)	38.23	0.05	268.19	0.57	0.57	11
	ΔG_{298}^0 (k /mol)	6.56	0.02	-377.66	0.17	0.17	11
2	ΔH_{298}^0 (k /mol)	-22.67	0.00	-388.53	0.02	0.02	11
	S_{298}^0 (/molK)	38.41	0.04	262.37	0.38	0.38	11
	ΔG_{298}^0 (k /mol)	6.51	0.01	-364.99	0.10	0.10	11
3	ΔH_{298}^0 (k /mol)	-22.67	0.00	-390.82	0.02	0.02	11
	S_{298}^0 (/molK)	38.47	0.04	257.47	0.47	0.47	11
	ΔG_{298}^0 (k /mol)	6.49	0.01	-365.82	0.13	0.13	11
4	ΔH_{298}^0 (k /mol)	-22.67	0.00	-391.38	0.02	0.02	11
	S_{298}^0 (/molK)	38.42	0.06	251.78	0.60	0.60	11
	ΔG_{298}^0 (k /mol)	6.51	0.02	-364.68	0.16	0.16	11
Спирти	ΔH_{298}^0 (k /mol)	-22.68	0.00	-214.67	0.00	0.00	11
	S_{298}^0 (/molK)	38.61	0.05	247.48	0.55	0.55	11
	ΔG_{298}^0 (k /mol)	6.44	0.02	-178.32	0.16	0.16	11

3 мономерів 1, 2, 3, 4 були отримані димери різної будівлі зображені на рис.3, що є мінімумами потенційних поверхонь, побудованих шляхом обертання одного мономера щодо осі другого мономера. У точках мінімуму проводилася додаткова оптимізація геометричної структури досліджуваних кластерів.

Показано, що оптимальна геометрія вуглеводневих радикалів збігається зі знайденої раніше для спиртів [6–9]. Це можна пояснити тим, що стабільність молекулярних кластерів кислот визначається тими ж типами Н-Н-взаємодій, що й у кластерах спиртів (див.[7]).

Оскільки потрійні і четвертні Н-Н-взаємодій дають менш стабільні кластери [7], то в данній роботі в основному розглядалися структури кластерів, що відповідають бінарним взаємодіям атомів водню.

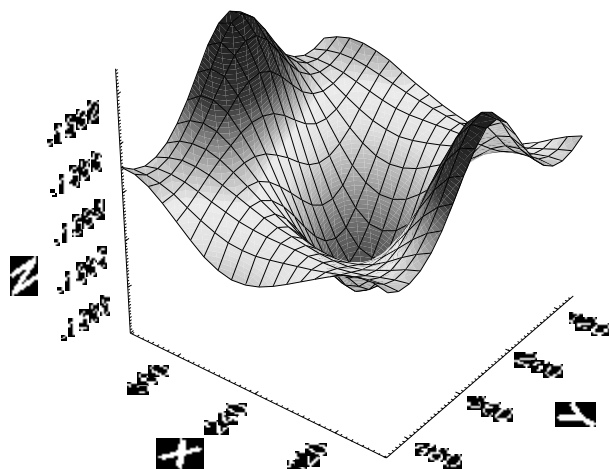


Рис. Поверхня потенційної енергії димера 2 пальмітинової кислоти

Поява в карбонових кислотах додаткового функціонального центру (кабонільного кисню) приводить до істотного розширення конформаційного простору і виникнення потреби у додатковому конформаційному аналізі з метою пошуку найбільш енергетично вигідної геометрії карбоксильних груп і їхнього

взаємного розташування в молекулярному кластері. При цьому геометрія карбоксильної групи в мономерах задавалася як оптимальна структура конформерів 1 і 2, що відповідають наявності і відсутності внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Оптимізувалася взаємне положення карбоксильних груп друг щодо друга й вуглеводневих радикалів при обертанні функціональних груп як цілого. Як ілюстрація на рис. 4–6 представлені поверхні потенційної енергії для різних димерів.

Вихідною геометрією для побудови потенційної поверхні зображеної на рис. 4 є оптимізована структура димер 2 з відсутністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, для якої торсові кути

ОССС для першого і другого мономерів відповідно рівні: -111.98° і -75.22° . Як видно з рис. 4, на поверхні розташований один мінімум, що відповідає утворенню міжмолекулярного водневого зв'язку по механізму: голова-хвіст із координатами $240^\circ, 285^\circ$. У точці цього мінімуму проведена повна оптимізація димеру. Його геометрична структура представлена на рис.3 (димер 2). Аналогічна процедура була проведена для всіх досліджуваних кластерів.

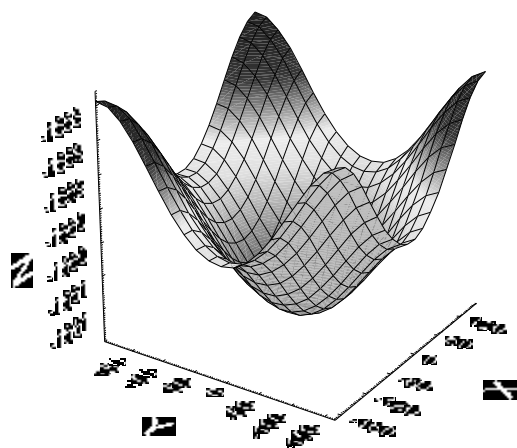


Рис. Поверхня потенційної енергії Димера 5 пальмітинової кислоти

У табл. 3 приведені стандартні ентальпії утворення Δ_m , абсолютні ентропії m , для димерів, жирних кислот нормальної будови $C_nH_{2n+1}COOH$, ($n = 5-15$), ентальпії $m^{cl} = m - 1$ і ентропії $m^{cl} = m - 1$ кластеризації, а також енергії Гібсса кластеризації $m^{cl} = m^{cl} - m^{cl}$. Тут і далі число мономерів у кластері. На рис.3 у якості ілюстрації наведені геометрії розрахованих структур при $n = 9$. Як вихідні структури для побудови кластерів використовувалися мономери з внутрішньомолекулярним водневим

зв'язком і без неї мономери 1 і 2. Мономери 3 і 4 близькі по енергетичним і структурним характеристикам до мономеру 2 і в цьому зв'язку в якості кластероутворюючих вони не розглядалися.

Для обчислення Δ_m^{cl} , Δ_m^{cl} у кожному конкретному випадку віднімалися термодинамічні характеристики тих мономерів, з яких даний кластер був отриманий. Так для димеру 1 використовувалися дані мономеру 2, для димеру 5 і димеру 8 мономер 1 і т.д.

Як і у випадку спиртів [7], для кожного з кластерів у залежності від типу взаємодії між вуглеводневими радикалами спостерігається лінійна або східчаста залежність значень Δ_m^{cl} і Δ_m^{cl} (а значить і Δ_m^{cl}) від числа і типу Н-Н-взаємодій у молекулі. Коефіцієнти кореляцій для Δ_m^{cl} регресій більше 0.994, для Δ_m^{cl} більше 0.98 стандартні відхилення відповідно лежать у межах 0.02-4.05 кДж/моль і 1.0-12.9 Дж/мольК (відповідні регресії наведені у табл. 4). У якості ілюстрації наведемо регресійні залежності для димеру 2:

$$\Delta_m^{dim} = -(12.60 \quad 0.33) - (5.14 \quad 0.03)(2 \quad n/2) \text{ k /mol}$$

$$(\quad = 0.9998 \quad = 0.32 \text{ k /mol}),$$

$$\Delta_m^{dim} = -(129.11 \quad 2.16) - (11.26 \quad 0.19)(2 \quad n/2) \text{ /mol K}$$

$$(\quad = 0.9986 \quad = 2.08 \text{ /mol K}), \tag{1}$$

де символ Δ_m^{dim} позначає цілу частину числа, n у даному випадку це число атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі.

Таблиця . Стандартні термодинамічні характеристики утворення димерів карбонових кислот розраховані в рамках наближення РМЗ (Δ_m , Δ_m^{cl} і Δ_m^{dim} у кДж/моль, Δ_m^{dim} у Дж/моль К)

Система	Δ_m	Δ_m^{cl}	Δ_m^{dim}	Δ_m^{cl}	Δ_m^{dim}	Δ_m^{cl}
Димер 1						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1048.28	-44.39	635.22	-206.75	61.61	17.22
C ₆ H ₁₅ COOH	-1102.89	-53.76	681.72	-224.40	66.87	13.11
C ₇ H ₁₇ COOH	-1148.82	-54.33	746.24	-223.78	66.69	12.36
C ₈ H ₁₉ COOH	-1203.69	-63.88	792.36	-241.25	71.89	8.02
C ₉ H ₂₁ COOH	-1249.63	-64.45	856.61	-241.67	72.02	7.56
C ₁₀ H ₂₃ COOH	-1304.63	-74.11	904.10	-257.61	76.77	2.66
C ₁₁ H ₂₅ COOH	-1350.57	-74.68	968.08	-257.37	76.70	2.01
C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1405.61	-84.37	1017.14	-271.60	80.94	-3.43
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1451.56	-84.95	1086.24	-265.86	79.23	-5.72
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1506.64	-94.67	1129.54	-285.50	85.08	-9.60
C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1552.59	-95.26	1194.88	-282.94	84.32	-10.94
Димер 2						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1047.08	-43.19	647.91	-194.06	57.83	14.64
C ₆ H ₁₅ COOH	-1092.86	-43.73	710.65	-195.47	58.25	14.52
C ₇ H ₁₇ COOH	-1147.93	-53.44	749.42	-220.60	65.74	12.30
C ₈ H ₁₉ COOH	-1193.82	-54.00	814.49	-219.12	65.30	11.30

$C_9H_{21}COOH$	-1248.92	-63.74	853.14	-245.14	73.05	9.31
$C_{10}H_{23}COOH$	-1294.85	-64.33	919.67	-242.04	72.13	7.80
$C_{11}H_{25}COOH$	-1349.92	-74.04	959.05	-266.40	79.39	5.35
$C_{12}H_{27}COOH$	-1395.91	-74.67	1023.92	-264.82	78.92	4.24
$C_{13}H_{29}COOH$	-1450.99	-84.38	1064.12	-287.98	85.82	1.44
$C_{14}H_{31}COOH$	-1496.99	-85.02	1130.90	-284.14	84.67	-0.35
$C_{15}H_{33}COOH$	-1552.07	-94.74	1170.45	-307.38	91.60	-3.14

Димер 3

$C_5H_{13}COOH$	-1052.97	-38.14	662.26	-185.03	55.14	17.00
$C_6H_{15}COOH$	-1107.94	-47.86	701.36	-209.77	62.51	14.65
$C_7H_{17}COOH$	-1153.84	-48.40	765.24	-208.87	62.24	13.84
$C_8H_{19}COOH$	-1208.92	-58.14	804.90	-232.46	69.27	11.13
$C_9H_{21}COOH$	-1254.80	-58.67	870.35	-231.59	69.01	10.35
$C_{10}H_{23}COOH$	-1310.05	-68.57	908.25	-257.85	76.84	8.27
$C_{11}H_{25}COOH$	-1355.90	-69.05	973.52	-255.48	76.13	7.08
$C_{12}H_{27}COOH$	-1411.00	-78.80	1013.55	-279.37	83.25	4.45
$C_{13}H_{29}COOH$	-1456.97	-79.40	1075.70	-279.95	83.43	4.02
$C_{14}H_{31}COOH$	-1512.08	-89.15	1116.42	-301.25	89.77	0.62
$C_{15}H_{33}COOH$	-1558.04	-89.75	1183.15	-297.99	88.80	-0.95

Димер 4

$C_5H_{13}COOH$	-1041.33	-37.44	668.64	-173.33	51.65	14.21
$C_6H_{15}COOH$	-1094.65	-45.52	714.13	-191.98	57.21	11.69
$C_7H_{17}COOH$	-1140.64	-46.15	774.54	-195.48	58.25	12.11
$C_8H_{19}COOH$	-1193.66	-53.85	819.69	-213.92	63.75	9.90
$C_9H_{21}COOH$	-1241.64	-56.47	878.36	-219.92	65.54	9.07
$C_{10}H_{23}COOH$	-1294.56	-64.04	921.19	-240.52	71.67	7.63
$C_{11}H_{25}COOH$	-1342.50	-66.62	978.84	-246.61	73.49	6.87
$C_{12}H_{27}COOH$	-1395.61	-74.37	1025.08	-263.66	78.57	4.20
$C_{13}H_{29}COOH$	-1443.63	-77.02	1083.67	-268.43	79.99	2.97
$C_{14}H_{31}COOH$	-1496.70	-84.73	1126.24	-288.79	86.06	1.33
$C_{15}H_{33}COOH$	-1544.70	-87.37	1182.26	-295.57	88.08	0.71

Димер 5

$C_5H_{13}COOH$	-1054.64	-28.87	703.22	-149.40	44.52	15.65
$C_6H_{15}COOH$	-1100.50	-29.46	760.33	-155.81	46.43	16.97
$C_7H_{17}COOH$	-1155.52	-39.13	797.53	-180.66	53.84	14.71
$C_8H_{19}COOH$	-1201.41	-39.68	856.75	-184.37	54.94	15.26
$C_9H_{21}COOH$	-1256.52	-49.43	894.21	-211.39	62.99	13.56
$C_{10}H_{23}COOH$	-1302.44	-50.00	954.06	-216.44	64.50	14.50
$C_{11}H_{25}COOH$	-1357.55	-59.75	994.14	-238.42	71.05	11.30

РАЗДЕЛ

ХИМИЯ

C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1403.49	-60.32	1055.18	-241.91	72.09	11.76
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1458.59	-70.06	1093.77	-265.43	79.10	9.03
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1504.53	-70.64	1152.93	-267.37	79.68	9.04
C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1559.64	-80.38	1191.68	-292.75	87.24	6.86
Димер 6						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1049.35	-45.46	608.31	-233.66	69.63	24.17
C ₆ H ₁₅ COOH	-1100.79	-51.66	651.33	-254.78	75.93	24.26
C ₇ H ₁₇ COOH	-1152.28	-57.79	694.68	-275.34	82.05	24.27
C ₈ H ₁₉ COOH	-1203.74	-63.92	739.10	-294.50	87.76	23.84
C ₉ H ₂₁ COOH	-1255.25	-70.07	782.43	-315.85	94.12	24.05
C ₁₀ H ₂₃ COOH	-1306.74	-76.22	826.16	-335.55	99.99	23.77
C ₁₁ H ₂₅ COOH	-1358.27	-82.39	870.10	-355.35	105.89	23.51
C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1409.78	-88.54	913.21	-375.53	111.91	23.37
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1461.30	-94.68	957.87	-394.23	117.48	22.80
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1512.82	-100.86	1001.13	-413.91	123.34	22.49
C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1564.35	-107.02	1045.36	-432.46	128.87	21.85
Димер 7						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1034.44	-30.54	638.25	-203.72	60.71	30.16
C ₆ H ₁₅ COOH	-1085.62	-36.49	681.13	-224.99	67.05	30.56
C ₇ H ₁₇ COOH	-1137.01	-42.52	725.57	-244.45	72.85	30.32
C ₈ H ₁₉ COOH	-1188.27	-48.46	768.05	-265.55	79.13	30.68
C ₉ H ₂₁ COOH	-1239.68	-54.50	812.19	-286.09	85.26	30.75
C ₁₀ H ₂₃ COOH	-1290.88	-60.36	855.26	-306.46	91.32	30.96
C ₁₁ H ₂₅ COOH	-1342.53	-66.65	898.32	-327.12	97.48	30.84
C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1394.10	-72.86	943.14	-345.60	102.99	30.13
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1445.62	-79.01	986.73	-365.37	108.88	29.87
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1497.01	-85.04	1029.45	-385.58	114.90	29.86
C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1548.54	-91.21	1073.28	-404.54	120.55	29.35
Димер 8						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1056.47	-30.70	640.26	-212.36	63.28	32.58
C ₆ H ₁₅ COOH	-1107.92	-36.89	682.78	-233.35	69.54	32.65
C ₇ H ₁₇ COOH	-1159.44	-43.05	726.06	-252.14	75.14	32.09
C ₈ H ₁₉ COOH	-1210.92	-49.19	770.11	-271.01	80.76	31.57
C ₉ H ₂₁ COOH	-1262.45	-55.37	813.88	-291.71	86.93	31.56
C ₁₀ H ₂₃ COOH	-1313.95	-61.51	857.83	-312.68	93.18	31.67
C ₁₁ H ₂₅ COOH	-1365.49	-67.68	900.22	-332.35	99.04	31.35
C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1416.99	-73.83	942.67	-354.42	105.62	31.79
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1468.53	-80.00	986.62	-372.58	111.03	31.03
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1520.06	-86.17	1028.92	-391.38	116.63	30.46

C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1571.02	-91.77	1073.72	-410.71	122.39	30.62
Димер 9						
C ₅ H ₁₃ COOH	-1030.00	-26.11	601.70	-240.27	71.60	45.49
C ₆ H ₁₅ COOH	-1081.38	-32.25	645.44	-260.67	77.68	45.43
C ₇ H ₁₇ COOH	-1132.86	-38.36	689.65	-280.37	83.55	45.19
C ₈ H ₁₉ COOH	-1184.30	-44.48	733.58	-300.03	89.41	44.92
C ₉ H ₂₁ COOH	-1235.79	-50.61	777.41	-320.87	95.62	45.01
C ₁₀ H ₂₃ COOH	-1287.30	-56.78	820.84	-340.88	101.58	44.80
C ₁₁ H ₂₅ COOH	-1338.77	-62.89	865.32	-360.13	107.32	44.43
C ₁₂ H ₂₇ COOH	-1390.28	-69.04	910.64	-378.10	112.68	43.64
C ₁₃ H ₂₉ COOH	-1441.80	-75.19	954.85	-397.25	118.38	43.19
C ₁₄ H ₃₁ COOH	-1493.35	-81.39	997.01	-418.02	124.57	43.18
C ₁₅ H ₃₃ COOH	-1548.27	-90.94	1031.01	-446.81	133.15	42.21

Як видно з табл. 3, для димеру 1 негативні значення Δ_m^{cl} спостерігаються при найменшій довжині вуглеводневого радикалу серед димерів, тобто самодовільне утворення димеру з мономерів для цього кластера повинне відбуватися при найменшому $n = 12$.

Таблиця . Параметри регресивного аналізу димерів карбонових кислот

(b Δb)		Δ^{cl} , кДж/моль		n
-23.63	0.33	0.9998	0.35	11
-12.60	0.33	0.9998	0.32	11
-17.31	0.29	0.9999	0.31	11
-16.24	1.32	0.997	1.41	11
0.00	0.00	0.9994	0.59	11
-14.71	0.02	0.9999	0.02	11
0.00	0.00	0.9999	0.15	11
0.00	0.00	0.9999	0.15	11
5.87	0.96	0.9991	0.96	11
		Δ^{cl} , Дж/моль·К		
-179.1	2.3	0.996	2.4	11
-129.1	2.2	0.9986	2.1	11
-140.3	1.5	0.9992	1.6	11
-123.2	3.2	0.997	3.4	11
-70.2	3.2	0.998	3.1	11
-135.7	1.0	0.9999	1.0	11
-104.5	1.0	0.9999	1.0	11
-112.9	1.1	0.9999	1.1	11
-139.6	2.6	0.9993	2.6	11

Це зв'язано з тим, що в цьому димері мається найбільше число (два, див. рис. 3) міжмолекулярних водневих зв'язків. На рис. 3 і в табл. 3 кластери розташовані в порядку зростання числа мономерів у кластері (). У межах одного значення вони розташовані по зростанню мінімального значення n , при якому спостерігається самодовільне утворення кластерів з мономерів. Відзначимо, що у випадку димеру 1 взаємодія двох гідроксильних груп з утворенням восьмичленного напруженого циклу, приводить до перебудови вуглеводневого кістяка, тобто при заданій взаємодії між алкільними радикалами по 2b-типові Н-Н-взаємодії у процесі оптимізації відбувається реструктуризація взаємодії до 1a-типу, що можна приписати енергетичним ефектам напруження восьмичленного циклу й енергії взаємного відштовхування карбонільних атомів кисню (по 3c-типові), розташованих на досить близьких відстанях в 3.15 Å. Другим у ряді димерів стоїть димер 2, у якому має місце один міжмолекулярний водневий зв'язок і немає внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Відзначимо, що в цьому кластері водневі зв'язки 1a-типу (див. [4]) утворюються між однаковими номерами метиленових груп вуглеводневих радикалів різних молекул. Можливо утворення кластера (див. димер 4) з вертикальним зсувом на одну метиленову групу одного мономера щодо іншого. Це приводить до того, що димер 4 не перпендикулярний, як димер 2 до поверхні розділу фаз, а розташований до неї під кутом у 80° . Аналогічно організовані структури спостерігалися в кластерах жирних спиртів [17]. У димері 3 і димері 5 мають місце один і два, відповідно, внутрімолекулярні водневі зв'язки. У димерах 6–9 водні у вуглеводневих радикалах взаємодіють по 1b-типові [7] і розраховані для них енергії m^{cl} , як і у випадку спиртів, істотно більше, чим у інших димеров. Відзначимо також, що як і у випадку спиртів для останніх чотирьох димеров спостерігається не східчаста, а лінійна залежність m^{cl} , m^{cl} і m^{cl} від числа вуглецевих атомів у вуглеводневому радикалі.

Таким чином, у роботі показано, що метод РМЗ добре відтворює експериментальні значення стандартних ентальпій утворення Δ^0_{298} , абсолютних ентропій утворення $^0_{298}$ і вільних енергій Гібса утворення Δ^0_{298} мономерів карбонових кислот, що дає підстави для використання його при описі процесу кластеризації. Встановлено, що для всіх розглянутих кластерів термодинамічні параметри кластеризації лінійно або східчасто залежать від кількості метиленових фрагментів в вуглеводневих радикалах. Коефіцієнти відповідних кореляцій для m^{cl} регресій більше 0.994, для m^{cl} більше 0.98 стандартні відхилення лежать у межах 0.02–4.05 кДж/моль і 1.0–12.9 Дж/мольК. Аналіз отриманих кореляційних залежностей m^{cl} від довжини вуглеводневого радикалу показує, що при малих n термодинамічно вигідний самодовільний розпад молекулярних кластерів на мономери, а при великих n процес укрупнення кластерів, що відповідає наявним експериментальним даним. Знайдено, що кутові коефіцієнти відповідних кореляцій близькі до аналогічних коефіцієнтів для жирних спиртів. Це створює передумови для створення єдиної адитивної схеми опису термодинамічних характеристик кластеризації різних амфіфільних молекул жирного ряду на поверхні розділу фаз вода/пара.

ЛІТЕРАТУРА

1. **A.J. Stone.** The theory of Intermolecular Forces. Department of Chemistry. University of Cambridge, 1997. P. 264.
2. **Хобза П., Заграднік Р.** Міжмолекулярні комплекси. М.: "Мир", 1989. 376 с.
3. **Metzger, T.G. Ferguson, D.M. Glauser .A.** Ab initio account of complexes of small molecules // . Comput. Chem., 1997. V. 18. P. 70.
4. **Donaldson D.J.** Adsorption of atmospheric gases at the air-water interface. 1. NH₃ // Journal of Physical Chemistry, 1999. V. 103. P. 62–70.
5. **Корольов Г.В., Могилевич М. М., Ільїн А. А.** Асоціація рідких органічних сполук. М.: "Мир", 2002. 264 с.
6. **Vysotsky, Yu. B. Bryantsev, V. S. Fainerman, V. B. Vollhardt, D. Miller R. J.** 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.
7. **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. // . Phys. Chem. B, 2002. V. 106. P. 11285–11294.
8. **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.
9. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** 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.
10. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Boldyreva V.B., Fainerman V. B., Vollhardt D.** Quantum chemical semi-empirical approach to the structural and thermodynamic characteristics of fluoroalkanols at the water/air interface // . Phys. Chem., B, 2005. Vol. 109. № 1. P. 454–462.
11. **Daubert T. E., Danner R. P., Sibul . M., Stebbins C. C.** Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Part1 –Part5 Taylor Francis: Pennsylvania, 1998. 9860 p.
12. **Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P.** Thermochemical Data of Organic Compounds, Chapman and Hall, L., 1986.
13. **Cox J. D., Pilcher G.** Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Acad. Press, 1970. N 4.
14. **American Society of Testing Materials,** "CHETAH The ASTM chemical Thermodynamics Energy Release Evaluation Program", Philadelphia 1974 (1982).
15. **Benson S.** . Thermochemical Kinetics 2nd ed John Wiley Sons, 1976. N. 4.
16. **agman D.D., Evans . ., Parker V.B., alo I., Baily S. M., Schumm R. .** Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Technical Note 270-3, Washington D. C. (1968).
17. **Vysotski Yu.B., Bryantsev V.S., Miller R.** The 9-th International Conference on organized molecular films. Program and abstracts Potsdam, 2000. Vol. 2. P. 143.

© Висоцький Ю Б Муратов Д В