

10. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005 — 536 с.
11. Stone A. J. The theory of intermolecular forces. Oxford: Clarendon Press, 1996 — 260 p.
12. Dean J. Lange's handbook of chemistry. New-York: McGRAV-HILL, INC. — 1291 p.
13. Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации стеариламинов на поверхности раздела фаз вода/пар // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 119 (9). — С. 16–27.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Высоцкий Ю.Б., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ДонНУЭТ Дмитрук А.Ф.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Приседский В.В.

УДК 539.192

Швед А. А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

К ВОПРОСУ ОБ ОРИЕНТАЦИИ ДИМЕРОВ $2C_nH_{2n+1}$ -МЕЛАМИНА ОТНОСИТЕЛЬНО ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

На основе полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров и димеров ряда замещенных меламина с общей формулой $2C_nH_{2n+1}-C_3N_6H_4$ с длиной углеводородного радикала от 9 до 15 атомов углерода. Для них рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования и димеризации. Приведены частные регрессии энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от количества Н-Н межмолекулярных взаимодействий для каждого из случаев. Показано, что ориентация димеров обусловлена наличием Н-Н межмолекулярных взаимодействий «а»-типа между мономерами. При этом возможны два варианта ориентации алкильных радикалов в димере — под углом ~ 60 и $\sim 90^\circ$. Показано, что термодинамически выгоден угол $80-85^\circ$.

В основе таких биологических процессов, как биомолекулярное распознавание лежат законы комплементарности водородных связей. Дзамещенные меламины являются представителями тех органических молекул, которые используют для рассмотрения комплементарности водородных связей при образовании супрамолекулярных объединений на границе раздела фаз вода/пар [1, 2]. В этой связи изучение как экспериментальное, так и теоретическое поведения этого класса ПАВ на поверхности раздела фаз актуально.

В данной работе исследовалась димеризация ряда замещенных меламина с общей формулой $2C_nH_{2n+1}-C_3N_6H_4$ ($n=9-15$) на поверхности раздела фаз вода/пар. Все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Оптимизация геометрических структур мономеров и димеров замещенных меламинов проводилась с использованием программного комплекса Морас2000, с применением BFGS алгоритма, обычно применяемого для расчета молекулярных систем с межмолекулярными взаимодействиями.

Производные меламина, как и другие ПАВ, образуют на поверхности раздела фаз 2D-пленку, в которой молекулы производных меламина ориентируются таким образом, что «голова» молекулы погружена в конденсированную фазу, а гидрофобные радикалы выходят из нее в пар (рис.1) [3-6].

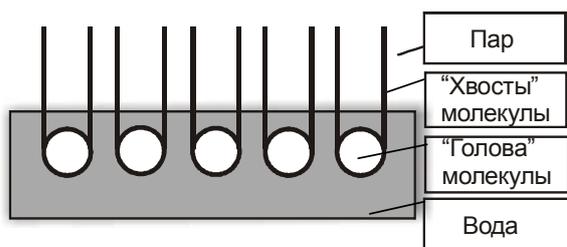


Рис. 1. Схематическое расположение диалканзамещенного меламина на границе раздела фаз вода/пар

связями (см. рис.2). Термодинамические характеристики, такие как энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса, для таких мономеров по сравнению с другими энергетически более выгодны.

Для мономера мы ввели схематическое обозначение двух углеводородных радикалов (рис.2). Так радикал, обозначенный как А, соответствует изогнутой цепи, а радикал В — не изогнутой.

На основе данного мономера могут образовываться димеры. Авторы статей [1, 6] приводят две элементарные ячейки монослоев замещенных меламина: в первом случае мономеры образуют «квадратную» ячейку, во втором — «ромбическую» (рис.3). Рассмотрим оба случая.

Кроме того, как было показано ранее [7], двумерные бесконечные кластеры могут быть получены на основе только одного типа мономера, в котором, радикалы расположены параллельно друг другу и фиксируются благодаря образованию Н-Н взаимодействиям «а»-типа. При этом в одной из цепей есть загиб, образованный водородными

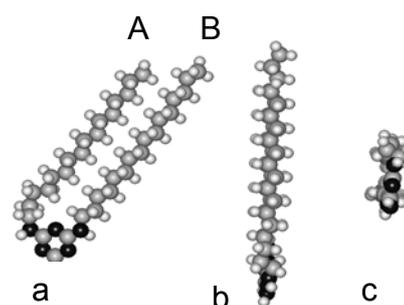


Рис. 2. Оптимизированная структура алканзамещенного меламина (a — фронтальный вид, b — вид сбоку, c — вид снизу)

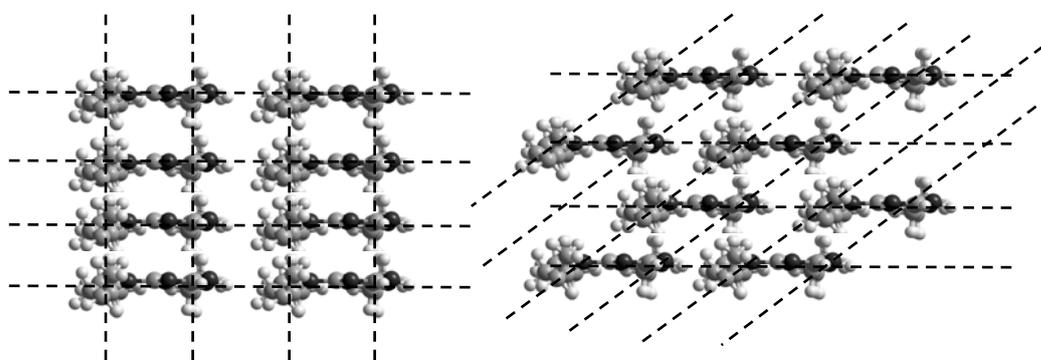


Рис. 3. Схема размещения мономеров диалканзамещенного меламина в кластере. Вид снизу (квадратная ячейка — слева; в виде ромба — справа)

Расчеты показали, что ячейки на основе ромба не выгодны, а 2D-пленка строится на основе квадратной ячейки. Причем сначала идет образование из мономеров «стопок», а потом идет «сшивание» стопок в кластеры любой размерности.

Рассмотрим более подробно образование элементарной ячейки. Элементарная ячейка состоит из двух димеров: «стопочного» и «линейного» (рис.4).

Для линейного димера ключевым моментом является количество межмолекулярных Н-Н взаимодействий в «хвостах», т.к. от этого зависит угол наклона к плоскости радикалов молекул. Для первого варианта число Н-Н межмолекулярных взаимодействий равно $\{(n-2)/2\}$, а для второго — $\{(n-3)/2\}$.

Здесь фигурная скобка обозначает целую часть соответствующего числа.

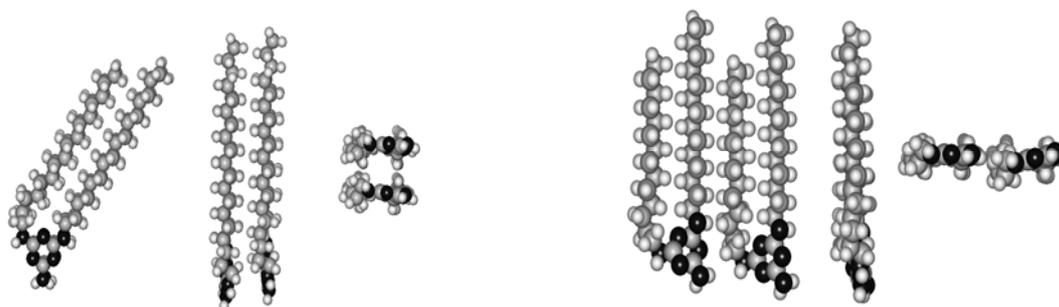


Рис. 4. Оптимизированные структуры «стопочного» и «линейного» димеров производных меламина

Для вариантов, представленных на рис. 5, были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. При вычислениях использовали следующие формулы:

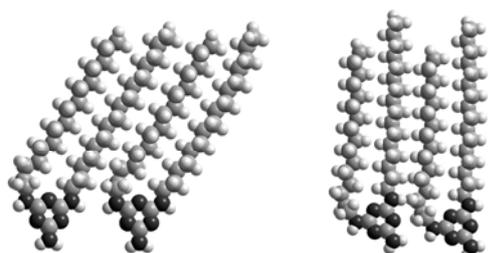


Рис. 5. Первый и второй вариант «линейного» димера производных меламина

$$\Delta H_{298}^{Cl} = \Delta H_{298}^0 - m \cdot \Delta H_{298}^{mon}$$

(энтальпия кластеризации);

$$\Delta S_{298}^{Cl} = S_{298}^0 - m \cdot S_{298}^{mon}$$

(энтропия кластеризации);

$$\Delta G_{298}^{Cl} = \Delta H_{298}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298}^{Cl}$$

(свободная энергия кластеризации); где n — число мономеров в кластере, ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих клас-

теров, а ΔH_{298}^{mon} и S_{298}^{mon} — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров. Полученные значения приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики кластеров производных меламина (ΔH_{298}^0 — энтальпия образования кластера, S_{298}^0 — абсолютная энтропия кластера, ΔH_{298}^{Cl} , ΔS_{298}^{Cl} , ΔG_{298}^{Cl} — энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации соответственно)

n	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^{Cl} , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔS_{298}^{Cl} , Дж/моль·К	ΔG_{298}^{Cl} , кДж/моль
Первый вариант (60°)					
9	-590,65	-37,16	1576,84	-237,88	33,73
10	-707,34	-46,23	1667,67	-253,33	29,26
11	-801,92	-46,33	1797,92	-217,80	18,58
12	-919,39	-55,97	1869,85	-282,40	28,18
13	-1018,34	-60,43	1950,76	-285,55	24,67
14	-1134,90	-69,21	2028,67	-326,03	27,94
15	-1230,84	-70,61	2145,15	-316,19	23,61
Второй вариант (90°)					
9	-592,01	-38,52	1613,12	-201,60	21,56
10	-701,99	-40,88	1717,50	-203,49	19,76
11	-803,89	-48,30	1829,39	-186,33	7,23
12	-914,17	-50,76	1922,77	-229,48	17,63
13	-1016,53	-58,61	1968,32	-267,99	21,25
14	-1124,94	-59,25	2081,82	-272,88	22,07
15	-1228,13	-67,90	2167,79	-293,56	19,58

Как видно из табл. 1, с термодинамической точки зрения вариант 2 более выгодный по энергии образования, чем первый вариант.

Ниже представлены частные корреляции для первого и второго варианта.

Таблица 2. Параметры частных корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot K_a$ от числа межмолекулярных Н-Н взаимодействий (в выборках представлены кластеры, приведенные в табл.1)

Кластер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
60°	ΔH_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$8,88 \pm 3,59$	$-11,20 \pm 0,61$	1,68
	ΔS_{298}^{Cl} (Дж/моль·К)	$-86,73 \pm 37,98$	$-32,80 \pm 6,54$	17,82
	ΔG_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$34,72 \pm 10,61$	$-1,43 \pm 1,83$	4,98
90°	ΔH_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$-11,53 \pm 1,81$	$-9,44 \pm 0,41$	1,12
	ΔS_{298}^{Cl} (Дж/моль·К)	$-92,29 \pm 32,63$	$-33,64 \pm 7,40$	20,14
	ΔG_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$15,97 \pm 9,08$	$0,58 \pm 2,06$	5,62

Таким образом, можно сказать, что 2D-пленка вероятней всего будет построена на основе квадратной элементарной ячейки, в которой все радикалы будут ориентированы под 85–90°.

Литература

1. **Vollhardt D.** Effect of interfacial molecular recognition of non-surface-active species on the main characteristics of monolayers // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005. — V. 116. — P. 63–80.
2. **Fainerman V. B., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Liu F.** Molecular Recognition Kinetics of Nonsurface Active Pyrimidine Derivatives Dissolved in the Aqueous Subphase by an Amphiphilic Melamine Type Monolayer: A Theoretical Approach // *J. Phys. Chem. B*, 2005. — V. 109. — P. 14137–14143.
3. **Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** 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.
4. **Atkins P.W., Paula J.** *Physical chemistry*. Oxford, 2006. — 1032 p.
5. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** *Физическая химия*. — М.: Высш. шк., 2001. — 527 с.
6. **Koyano H., Bissel P., Yoshihara K., Agira K., Kunitake T.** Effect of melamine-amphiphile structure on the extent of two-dimensional hydrogen-bonded networks incorporating barbituric acid // *Chem. Eur. J.*, 1997. — V. 3. — № 7. — P. 1077–1082.
7. **Швед А.А., Высоцкий Ю.Б.** Квантово-химический анализ термодинамики димеризации замещенных меламинов на поверхности раздела фаз вода/пар // *Вісник донецького університету, Сер. А: Природничі науки*, 2007. — Вип. 2. — С. 245–254.

© Швед А. А., Высоцкий Ю.Б., 2009
Рецензенты д.х.н., профессор ДонНУЭТ Дмитрук А.Ф.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Приседский В.В.

УДК 531.19

Заречная О. М., Медведева Е. Л., Дмитрук А. Ф. (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАНУ, ДонГУЭТ им.Туган-Барановского)

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ЕЕ КАРБОНИЗАЦИИ

Представлены результаты квантово-химического моделирования основных стадий термодеструкции целлюлозы и возможной структуры образующегося твердого структурированного остатка.

Несмотря на огромное количество работ по термодеструкции целлюлозы, до сих пор остается не выясненным окончательно механизм пиролиза и структура образующегося коксового остатка. Современное представление о механизме термодеструкции целлюлозы может быть сформулировано следующим образом: при нагревании целлюлоза претерпевает несколько отчетливых стадий превращений, основные из которых приведены на рис.1 [1].