

УДК 539.192

**Е. А. Беляева**

Донецкий национальный технический университет,  
Кафедра «Физическая и органическая химия»  
пр. Богдана Хмельницкого, 106 (7 учебный корпус)  
г. Донецк, 83015, Украина  
+38(050)2276349, eabelyaeva@mail.ru

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ МЕЛАМИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В данной статье в рамках квантово-химического полуэмпирического программного комплекса Морас2012 (метод РМ3) рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) кластеризации димеров и тетрамеров алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламин ( $n = 6 - 16$ ). Проведено сравнение соответствующих термодинамических параметров данных структур с параметрами, полученными ранее для кластеров аналогичного строения, но построенных на основе другой конформации мономера. Показано, что предложенные в данной статье структуры, по сравнению с предыдущими, обладают более низкой энергией Гиббса кластеризации, что указывает на их энергетическую предпочтительность. Поэтому, уже на данном этапе, можно предполагать, что предложенная структура мономера лежит в основанослоев, образующихся на водной поверхности, данным классом веществ.

**Ключевые слова:** Монослои, термодинамические параметры, алкилзамещенные меламин, квантово-химический подход, метод РМ3.

Монослои поверхностно-активных веществ на межфазных поверхностях представляют собой хорошие модельные системы, позволяющие исследовать процессы упорядочения двумерных систем [1], закономерности образования новой фазы и, в дальнейшей перспективе, описывать процессы самоорганизации, в том числе в молекулярных мембранах [2-5]. В данной работе рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и кластеризации) алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламин ( $n = 6 - 16$ ), являющихся элементами монослоя, который образуется соединениями данного класса на поверхности раздела фаз вода/воздух.

Оптимизация геометрических структур мономеров и кластеров алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламин проводилась с помощью программного комплекса Морас2012 [6] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМ3. В расчетах межфазная поверхность вода/воздух учитывалась неявно, через ее ориентирующее и растягивающее действие. Известно, что межфазная поверхность ориентирует молекулы ПАВ относительно себя под некоторым углом, который для молекул данного монослоя составляет около  $85^\circ - 90^\circ$  [3]). Растягивающее действие поверхности заключается в том, что в монослое молекула ПАВ принимает линейную, максимально вытянутую конформацию, в которой атомы водорода при соседних атомах углерода находятся в *транс*-положении друг относительно друга.

Корреляционный анализ результатов прямого расчета проводился в рамках программного пакета Microsoft Office Excel.

Ранее [7] нами уже были рассчитаны структурные и термодинамические параметры кластеров алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламина и монослоя в целом, полученных на основе мономера, представленного на рис. 1 (Мономеры 1). Было показано, что термодинамические параметры такого монослоя отвечают имеющимся экспериментальным данным [3], в частности согласно проведенным расчетам самопроизвольная кластеризация при стандартных условиях возможна для соединений с радикалом, содержащим 11 и более атомов углерода в цепи [7], тогда как эксперимент говорит о 10 и более атомах углерода [3]. В данной работе предложена альтернативная конформация мономера (см. рис. 1 (Мономеры 2) и соответствующих ему кластеров, которые, возможно, лежат в основе отличного по структуре от предыдущего монослоя данного класса соединений.

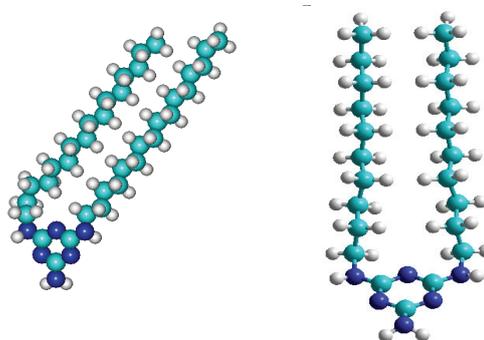


Рис.1. Геометрические структуры мономеров алкилзамещенного  $2C_{10}H_{21}$ -меламина.

Для новых структур (далее Мономеры 2) были рассчитаны энтальпия и энергия образования и абсолютная энтропия, а также проведено сравнение с соответствующими параметрами мономеров 1, рассчитанных ранее [7]. Результаты расчётов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Термодинамические параметры образования мономеров алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламина

| n  | Мономеры 1                                 |   |  | Мономеры 2                                 |   |  |
|----|--|---|--|--|---|--|
|    | $\Delta H_{298}^{\text{мон.}}$<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}^{\text{мон.}}$<br>Дж/моль·К | $\Delta G_{298}^{\text{мон.}}$<br>кДж/моль | $\Delta H_{298}^{\text{мон.}}$<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}^{\text{мон.}}$<br>Дж/моль·К | $\Delta G_{298}^{\text{мон.}}$<br>кДж/моль |
| 6  |  |   |  | -148,31                                    | -1936,82                                    | 428,87                                     |
| 7  |  |   |  | -195,31                                    | -2157,54                                    | 447,63                                     |
| 8  |  |   |  | -248,84                                    | -2388,34                                    | 462,88                                     |
| 9  | -276,74                                    | -2553,80                                    | 484,29                                     | -296,28                                    | -2606,36                                    | 480,41                                     |
| 10 | -330,56                                    | -2773,18                                    | 495,85                                     | -349,85                                    | -2838,52                                    | 496,03                                     |
| 11 | -377,80                                    | -2998,34                                    | 515,71                                     | -397,25                                    | -3057,61                                    | 513,91                                     |
| 12 | -431,71                                    | -3202,59                                    | 522,66                                     | -450,85                                    | -3289,10                                    | 529,31                                     |
| 13 | -478,96                                    | -3433,09                                    | 544,10                                     | -498,23                                    | -3503,08                                    | 545,68                                     |
| 14 | -532,84                                    | -3646,41                                    | 553,79                                     | -551,84                                    | -3736,77                                    | 561,72                                     |
| 15 | -580,12                                    | -3865,61                                    | 571,83                                     | -599,22                                    | -3955,40                                    | 579,49                                     |
| 16 | -633,96                                    | -4074,97                                    | 580,38                                     | -652,83                                    | -4185,23                                    | 594,37                                     |

Из табл. 1 видно, что соответствующие параметры Мономеров 1 и Мономеров 2 достаточно близки. На основе рассчитанных параметров для Мономеров 2 были получены их корреляционные зависимости энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа атомов углерода в цепи и числа внутримолекулярных контактов между метиленовыми группами двух углеводородных радикалов:

$$\Delta H_{298,mon}^0 = -(47,32 \pm 0,07) \cdot n - (6,31 \pm 1,14) \cdot K_a^{intra} + (148,48 \pm 0,22) \quad (1)$$

$$R = 0,99999, S = 0,12 \text{ кДж/моль}, N = 11.$$

$$\Delta S_{298,mon}^0 = (54,23 \pm 0,91) \cdot n - (12,93 \pm 1,80) \cdot K_a^{intra} + (388,15 \pm 2,75) \quad (2)$$

$$R = 0,99991, S = 1,49 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 11.$$

где  $n$  – число атомов углерода в одной из углеродных цепей мономера;

$K_a^{intra}$  – внутримолекулярных контактов между метиленовыми группами двух углеводородных радикалов;

$R$  – коэффициент корреляции;  $S$  – стандартное отклонение;  $N$  – объем выборки.

Свободные члены данных зависимостей характеризуют вклады триазинового кольца.

Следует отметить, что полученные параметры корреляций отвечают как соответствующим параметрам, рассчитанным ранее для Мономеров 1 [7], так и вкладам от метиленовых звеньев других классов поверхностно-активных веществ (сравнивать вклады от внутримолекулярных взаимодействий между метиленовыми группами невозможно, т.к. другие рассмотренные классы соединений содержат лишь одну углеродную цепь). Так, например, вклады от метиленовых звеньев других классов для насыщенных карбоновых кислот, составили соответственно  $(-22,68 \pm 0,00)$  кДж/моль и  $(38,23 \pm 0,05)$  Дж/(моль·К) [8]; для цис-моноеновых карбоновых кислот они равны  $(-22,68 \pm 0,003)$  кДж/моль и  $(30,55 \pm 0,17)$  Дж/(моль·К) [9], а для транс-моноеновых  $(-22,68 \pm 0,001)$  кДж/моль и  $(30,53 \pm 0,048)$  Дж/(моль·К) [10].

На основе Мономеров 2 были получены структуры двух димеров и тетрамера, представленные на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что попарные различия между Димерами 1, Димерами 2, Тетрамерами 1 (параметры, которых рассчитаны в данной работе) и Димерами 1', Димерами 2', Тетрамерами 1' (параметры, которых рассчитаны ранее [7]) заключаются в структуре исходного мономера.

Для представленных на рис. 2 структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования (см. табл. 2).

На основе рассчитанных значений были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации, которые приведены в табл. 3. Для определения параметров кластеризации использовали следующие формулы:  $\Delta H_m^{cl} = \Delta H_{298,mon}^0 - m \cdot \Delta H_{298,mon}^0$ ,  $\Delta S_m^{cl} = S_{298}^0 - m \cdot S_{298,mon}^0$ ,  $\Delta G_m^{cl} = \Delta H_m^{cl} - T \cdot \Delta S_m^{cl}$ , где  $\Delta H_m^{cl}$ ,  $\Delta S_m^{cl}$  и  $\Delta G_m^{cl}$  – термодинамические параметры кластеризации;  $\Delta H_{m,298}^0$  – энтальпия образования кластера, кДж/моль;  $S_{m,298}^0$  – абсолютная энтропия кластера, Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура, К.

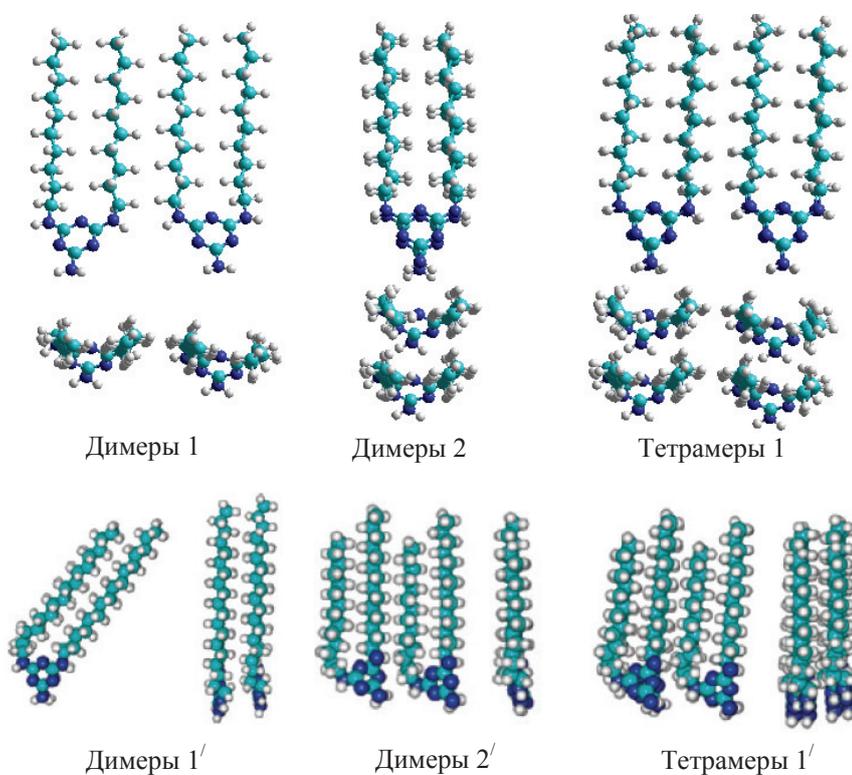


Рис. 2. Геометрические структуры димеровалкилзамещенных  $2C_{10}H_{21}$ -меламина.

Таблица 2

**Стандартные термодинамические характеристики образования димеров и тетрамеровалкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламина**

| n  | Димеры 1                          |                          | Димеры 2                          |                          | Тетрамеры                         |                          |
|----|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
|    | $\Delta H_{n, 298}^0$<br>кДж/моль | $S_{298}^0$<br>Дж/моль·К | $\Delta H_{n, 298}^0$<br>кДж/моль | $S_{298}^0$<br>Дж/моль·К | $\Delta H_{n, 298}^0$<br>кДж/моль | $S_{298}^0$<br>Дж/моль·К |
| 6  | -319,65                           | 1184,39                  | -354,33                           | 1132,76                  | -753,63                           | 2019,23                  |
| 7  | -421,48                           | 1281,81                  | -448,79                           | 1253,60                  | -964,52                           | 2201,25                  |
| 8  | -532,04                           | 1357,69                  | -577,68                           | 1298,62                  | -1220,50                          | 2314,60                  |
| 9  | -633,89                           | 1455,39                  | -672,36                           | 1485,75                  | -1431,75                          | 2704,25                  |
| 10 | -744,69                           | 1533,40                  | -801,09                           | 1535,50                  | -1688,02                          | 2848,61                  |
| 11 | -846,55                           | 1628,99                  | -895,84                           | 1682,83                  | -1910,03                          | 3045,45                  |
| 12 | -957,46                           | 1705,79                  | -1024,52                          | 1729,60                  | -2169,11                          | 3149,25                  |
| 13 | -1059,35                          | 1802,61                  | -1119,29                          | 1870,13                  | -2378,14                          | 3406,09                  |
| 14 | -1170,32                          | 1877,67                  | -1247,96                          | 1925,75                  | -2637,25                          | 3520,48                  |
| 15 | -1272,21                          | 1972,49                  | -1342,75                          | 2055,01                  | -2846,32                          | 3753,55                  |
| 16 | -1383,24                          | 2048,18                  | -1471,48                          | 2105,65                  | -3105,52                          | 3893,06                  |

Таблица 3

Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров и тетрамеров алкилзамещенных  $2C_nH_{n+1}$ -меламина

| n  | $\Delta H_m^{\circ cl}$ , кДж/моль |           | $\Delta S_m^{\circ cl}$ , Дж/моль·К |           | $\Delta G_m^{\circ cl}$ , кДж/моль |           |
|----|------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|
|    | Димеры 1' [7]                      | Димеры 1  | Димеры 1' [7]                       | Димеры 1  | Димеры 1' [7]                      | Димеры 1  |
| 6  |                                    | -23,03    |                                     | -194,73   |                                    | 35,00     |
| 7  |                                    | -30,86    |                                     | -200,91   |                                    | 29,01     |
| 8  |                                    | -34,36    |                                     | -208,47   |                                    | 27,77     |
| 9  | -38,52                             | -41,33    | -201,60                             | -219,77   | 21,55                              | 24,16     |
| 10 | -40,87                             | -44,99    | -203,49                             | -222,48   | 19,76                              | 21,31     |
| 11 | -48,30                             | -52,05    | -186,33                             | -233,75   | 7,23                               | 17,61     |
| 12 | -50,75                             | -55,76    | -229,48                             | -239,01   | 17,62                              | 15,46     |
| 13 | -58,60                             | -62,89    | -267,98                             | -259,27   | 21,25                              | 14,38     |
| 14 | -59,24                             | -66,64    | -272,87                             | -261,87   | 22,07                              | 11,40     |
| 15 | -67,90                             | -73,77    | -293,55                             | -274,83   | 19,57                              | 8,13      |
| 16 |                                    | -77,58    |                                     | -284,52   |                                    | 7,21      |
|    | Димеры 2' [7]                      | Димеры 2  | Димеры 2' [7]                       | Димеры 2  | Димеры 2' [7]                      | Димеры 2  |
| 6  |                                    | -57,71    |                                     | -246,36   |                                    | 16,02     |
| 7  |                                    | -58,17    |                                     | -229,12   |                                    | 10,1      |
| 8  |                                    | -80,00    |                                     | -267,54   |                                    | -0,23     |
| 9  | -82,43                             | -79,80    | -300,5                              | -189,41   | 7,12                               | -23,36    |
| 10 | -93,44                             | -101,39   | -332,8                              | -220,38   | 5,72                               | -35,72    |
| 11 | -102,95                            | -101,35   | -307,3                              | -179,91   | -1,39                              | -47,73    |
| 12 | -114,28                            | -122,82   | -345,8                              | -215,20   | -1,75                              | -57,51    |
| 13 | -123,88                            | -122,83   | -377,6                              | -191,75   | -20,87                             | -65,69    |
| 14 | -135,19                            | -144,28   | -381                                | -213,79   | -17,67                             | -80,44    |
| 15 | -144,79                            | -144,31   | -394,4                              | -192,31   | -31,24                             | -87       |
| 16 | -156,11                            | -165,82   | -482,48                             | -227,05   | -12,33                             | -98,62    |
|    | Тетрамеры 1'[7]                    | Тетрамеры | Тетрамеры 1'[7]                     | Тетрамеры | Тетрамеры 1'[7]                    | Тетрамеры |
| 6  |                                    | -160,39   |                                     | -739,01   |                                    | 59,84     |
| 7  |                                    | -183,28   |                                     | -764,19   |                                    | 44,45     |
| 8  |                                    | -225,14   |                                     | -817,72   |                                    | 18,54     |
| 9  | -242,94                            | -246,63   | -939,07                             | -646,07   | 36,90                              | -54,10    |
| 10 | -268,60                            | -288,62   | -980,12                             | -663,15   | 23,47                              | -91,00    |
| 11 | -304,52                            | -321,03   | -978,74                             | -680,03   | -12,85                             | -118,38   |
| 12 | -330,95                            | -365,71   | -1095,38                            | -740,35   | -                                  | -145,09   |
| 13 | -367,03                            | -385,22   | 1095,59                             | -717,67   | -40,58                             | -171,35   |
| 14 | -393,62                            | -429,89   | -1179,64                            | -758,60   | -42,08                             | -203,82   |
| 15 |                                    | -449,44   |                                     | -741,09   |                                    | -228,60   |
| 16 |                                    | -494,20   |                                     | -772,34   |                                    | -264,04   |

Из табл. 3 видно, что энергия Гиббса кластеризации для димеров и тетрамеров, полученных на основе Мономеров 2, ниже, чем у кластеров аналогичного строения, полученных ранее на основе Мономеров 1 [7]. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что формирования монослоя на основе Мономеров 2 будет энергетически более выгодным, нежели на основе Мономеров 1. Согласно имеющимся данным можно предположить, что формирование монослоя на основе Мономеров 2 будет происходить при длине углеводородного радикала 10 атомов углерода и выше, что соответствует имеющимся экспериментальным данным [3]. Полноценные выводы о структурных и термодинамических параметрах монослоя алкилзамещенных меланина на основе Мономеров 2 можно будет сделать после дополнения массива расчетных данных термодинамическими параметрами для других возможных кластеров и построения общей аддитивной схемы.

Автор выражает свою признательность проф. Высоцкому Ю.Б. за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

### Литература

1. *Kaganer V.M.* Structure and phase transition in Langmuir monolayers // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V. 71, № 3. – P. 779-817.
2. *Kovalchuk N.M., Vollhardt D., Fainerman V.B., Aksenenko E.V.* Recognition and Dissociation Kinetics in the Interfacial Molecular Recognition of Barbituric Acid by Amphiphilic Melamine-Type Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V.111. – P. 283-8289
3. *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.
4. *Fainerman V.B., Vollhardt D.* Surface Pressure Isotherm for the Fluid State of Langmuir Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P.10436-10440.
5. *Vollhardt D., Liu F., Rudert R., He W.* Interfacial Molecular Recognition of Dissolved Thymine by Medium Chain DialkylMelamine-Type Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P.10849-10857.
6. *James J.P. Stewar.* Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net)
7. *Vysotsky Yu.B., Shved A.A., Belyaeva E.A., Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.* Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V.113. – P.13235–13248.
8. *Vysotsky Yu.B., Muratov D.V., Boldyreva F.L., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.* Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P. 4717-4730.
9. *Vysotsky Yu.B., Belyaeva E.A., Fainerman V.B., Vollhardt D., Aksenenko E.V., Miller R.* Thermodynamics of the Clusterization Process of *Cis* Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 4347–4359.
10. *Vysotsky Yu.B., Belyaeva E.A., Fomina E.S., Vollhardt D., Fainerman V.B., Miller R.* Thermodynamics of the Clusterization Process of *trans*-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2173–2182.

Стаття надійшла до редакції 15.06.14

**О. О. Беляева**

Донецкий национальный технический университет,  
Кафедра «Фізична і органічна хімія»  
пр. Богдана Хмельницького, 106 (7 учбовий корпус)  
г. Донецьк, 83015, Україна  
eabelyaeva@mail.ru

**РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ  
КЛАСТЕРИЗАЦІЇ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ МЕЛАМІНАНА  
МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ В РАМКАХ  
КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО ПІДХОДУ**

У даній статті в рамках квантово-хімічного напівемпіричного програмного комплексу Mopac2012 (метод РМ3) було розраховано термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гіббса) кластеризації димерів і тетрамерів алкілзаміщених  $2C_nH_{n+1}$ -меламіну ( $n = 6 - 16$ ). Проведено порівняння відповідних термодинамічних параметрів даних структур з параметрами структур, отриманих раніше для кластерів аналогічної будови, але побудованих на основі іншої конформації мономера. Показано, що запропоновані в даній статті структури, в порівнянні з попередніми, мають нижчу енергію Гіббса кластеризації, що вказує на їх енергетичну перевагу. Тому, вже на даному етапі, можна передбачати, що запропонована структура мономера лежить в основі моношарів, що утворюються на водній поверхні, даним класом речовин.

**Ключові слова:** Моношари, термодинамічні параметри, алкілзаміщені меламіну, квантово-хімічний підхід, метод РМ3.

**E. A. Belyaeva**

Donetsk national technical university  
Department «Physical and Organic Chemistry»  
BohdanKhmelnitsky av., 106 (7<sup>th</sup> Building)  
Donetsk, 83015, Ukraine  
eabelyaeva@mail.ru

**CALCULATIONS OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS  
OF CLUSTERIZATION OF ALKYL-SUBSTITUTED MELAMINE  
AT WATER / AIR INTERFACE IN THE FRAMEWORKS  
OF QUANTUM-CHEMICAL APPROACH**

**Summary.**

In this article, within the semi-empirical quantum chemical software package Mopac2012 (PM3) thermodynamic parameters (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of dimers and tetramers clustering of alkyl-substituted melamine  $2C_nH_{n+1}$  ( $n = 6 - 16$ ) were calculated. A comparison of the corresponding thermodynamic parameters of these structures with the parameters obtained previously for clusters of similar structure, but built on the basis of the other monomer conformation were carried out. It was shown that structures proposed in this article, in comparison with the previous ones, has a lower Gibbs energy of clustering that indicates their energetic preference. Therefore, at this stage, we can assume that the proposed monomer structure underlies the monolayers formed on the water surface by this class of substances.

**Keywords:** monolayers, thermodynamic parameters, alkyl-substituted melamine, quantum-chemical approach, the PM3.