

Фомина Е.С., Беляева Е. А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ α -АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

В рамках полуэмпирического метода РМЗ был проведен конформационный анализ мономеров α -аминокислот с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ (где $n=5-15$). Для полученных конформаций мономеров были рассчитаны термодинамические характеристики их образования (энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса). На основе полученных шести оптимизированных структур мономеров (гидрофобный радикал молекул образует угол 81° к поверхности раздела фаз) были построены димеры с последовательным и параллельным расположением функциональных групп. Для данных структур димеров были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации. Показано, что данные величины ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.

Введение

Исследование поведения α -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/пар полезно для понимания механизмов образования новой фазы, что актуально при изучении поверхностной и биологической активности исследуемых веществ. Известно, что общее количество α -аминокислот, обнаруженных в природных соединениях животных, растений и микроорганизмов, уже превысило сто наименований [1]. Среди них находятся α -аминокислоты с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ с неразветвленным строением радикала, которые также являются базовой единицей синтеза белковых молекул. Кроме того, поскольку исследуемые α -аминокислоты проявляют оптическую активность, то на их основе возможно создание пленок и структур с заданными оптическими свойствами. Другой сферой применения α -аминокислот может быть получение твердых мембран, использующихся в качестве химических сенсоров [2]. Поэтому большой интерес представляет расчет термодинамических параметров кластеризации, на основе которых достаточно точно можно прогнозировать поведение соединений на границе раздела фаз. Данная работа является первым шагом в изучении структурных и энергетических характеристик процесса кластеризации α -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/пар.

Молекулы ПАВ обычно ориентируются перпендикулярно поверхности раздела фаз, однако также возможно и иное расположение их относительно поверхности раздела фаз [3]. В предыдущих работах [4–9] на примере спиртов, тиоспиртов, аминов, цианоалканов и карбоновых кислот было показано, что наиболее энергетически выгодным является образование монослоев ПАВ с ориентацией углеводородного радикала молекул под углом 81° к поверхности раздела фаз. В этой связи в настоящей работе была исследована димеризация α -аминокислот с углом наклона «хвостовой» части молекул к поверхности раздела фаз равным 81° .

Методы расчета

Расчеты проводились с использованием полуэмпирического метода PM3. Среди полуэмпирических методов MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 он наиболее точно описывает строение пленок ПАВ на поверхности раздела фаз (позволяет учитывать водород-водородные взаимодействия между углеводородными радикалами) и термодинамические параметры их образования [4-9]. Данный метод получен репараметризацией метода AM1 [10] и параметризован по теплотам образования [11]. Поэтому будет целесообразным применение метода PM3 для квантово-химических расчетов термодинамических параметров димеризации α -аминокислот.

Оптимизация геометрической структуры молекул исследуемых аминокислот проводилась в программном пакете Морас2000 по BFGS-алгоритму (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno procedure). Статистическую обработку полученных данных проводили в программной среде Microsoft Excel.

Мономеры

Первым этапом данной работы было проведение конформационного анализа мономеров α -аминокислот. Все исследуемые в данной работе α -аминокислоты содержат асимметрический атом углерода, и, следовательно, оптически активны. Поскольку термодинамические характеристики энантиомеров одинаковы, при проведении конформационного анализа мономеров в качестве исходных структур были взяты только α -аминокислоты S-ряда. Была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов функциональных групп:

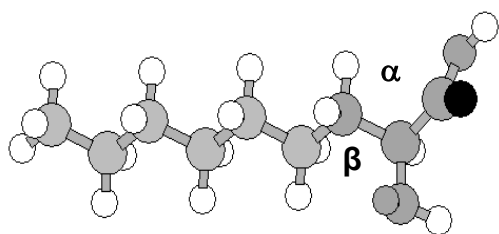


Рис. 1. Торсионные углы функциональных групп α -аминокислот

$\angle \alpha = \text{CH}_2\text{-CH-C-OH}$ и $\angle \beta = \text{CH}_2\text{-CH-N-H}$ карбоксильной группы и аминогруппы соответственно (см. рис. 1). Оба торсионные угла варьировали от 0° до 360° с шагом 15° . В качестве иллюстрации на рис. 2 приведен график полученной поверхности потенциальной энергии мономера α -гексадекановой аминокислоты от величин соответствующих торсионных углов.

На этой поверхности отчетливо видны 6 минимумов. Дополнительная оптимизация структуры мономеров в указанных точках минимумов подтвердила наличие шести устойчивых конформаций, соответствующих следующим значениям торсионных углов: -81° и -55° , -107° и 48° , 88° и -53° , 67° и 64° , -160° и 160° , 34° и 160° . Здесь первый угол — между карбоксильной группой и углеводородным радикалом, а второй — между аминогруппой и углеводородным радикалом.

Следует отметить, что теплоты образования всех шести конформеров достаточно близки между собой и среди них энергетически наиболее выгодным является первый мономер ($\alpha = -81^\circ$, $\beta = -55^\circ$), а наименее выгодный — шестой ($\alpha = 34^\circ$, $\beta = 160^\circ$).

Оптимизированные геометрические структуры полученных шести мономеров представлены на рис. 3.

Видно, что мономер 1 стабилизирован за счет образования взаимодействий между двумя атомами водорода аминогруппы и карбонильным кислородом COOH-группы. В мономере 2 наблюдается наличие внутримолекулярного водород-водородного взаимодействия между одним из

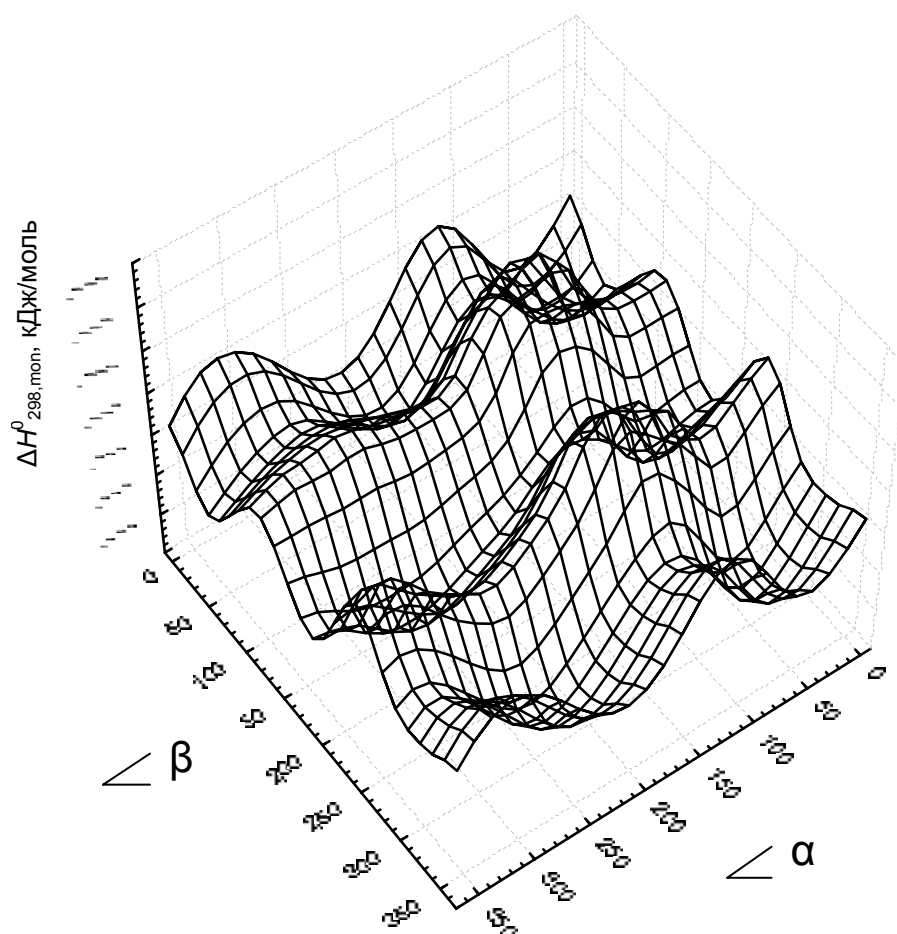


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии мономера α -гексадекановой аминокислоты

атомов аминогруппы и γ -водородом углеводородного остова молекулы. Мономер 3 стабилизирован за счет взаимодействия двух атомов водорода аминогруппы с гидроксильным водородом COOH -группы. Устойчивость мономера 4 обусловлена наличием взаимодействий между двумя атомами водорода аминогруппы с β - и γ -водородами углеводородного остова молекулы аминокислоты. В мономерах 5 и 6 реализуется водород-водородное взаимодействие между одним из атомов водорода аминогруппы и γ -водородом углеводородного радикала молекулы.

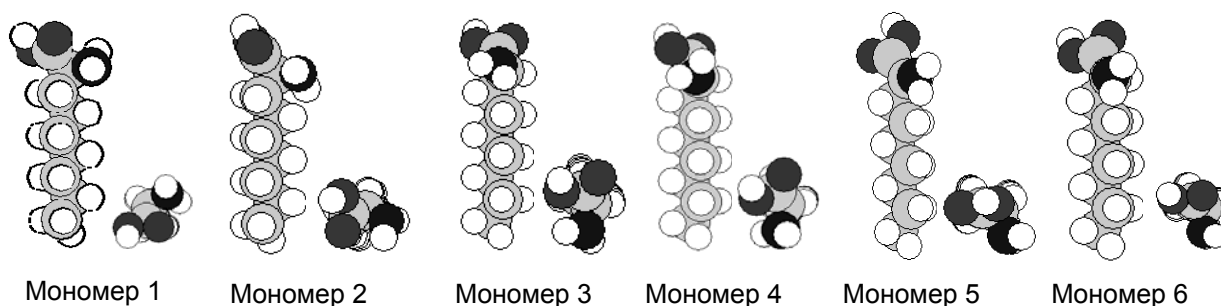


Рис. 3. Оптимизированные структуры мономеров α -аминокислот ($n=8$)

В табл.1 приведены рассчитанные стандартные термодинамические параметры образования (энтальпия и энергия Гиббса), а также абсолютная энтропия для полученных устойчивых конформаций мономеров.

Таблица 1. Термодинамические параметры образования мономеров α -аминокислот

Система	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5	Мономер 6
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
$C_3H_7NO_2$	-423,00	-421,20	-419,36	-418,68	-413,03	-410,97
$C_4H_9NO_2$	-441,65	-442,13	-438,07	-439,73	-433,59	-431,42
$C_5H_{11}NO_2$	-464,32	-463,99	-460,74	-462,07	-456,22	-453,30
$C_6H_{13}NO_2$	-486,87	-487,11	-483,29	-484,72	-478,94	-476,76
$C_7H_{15}NO_2$	-509,55	-509,29	-505,97	-507,35	-501,55	-499,37
$C_8H_{17}NO_2$	-532,21	-531,95	-528,63	-530,01	-524,23	-522,05
$C_9H_{19}NO_2$	-554,89	-554,61	-551,30	-552,67	-546,89	-544,71
$C_{10}H_{21}NO_2$	-577,56	-577,28	-573,98	-575,35	-569,57	-566,11
$C_{11}H_{23}NO_2$	-600,24	-599,96	-596,66	-598,01	-592,24	-590,06
$C_{12}H_{25}NO_2$	-622,92	-622,64	-619,34	-620,69	-614,92	-612,73
$C_{13}H_{27}NO_2$	-645,60	-645,31	-642,01	-643,38	-637,60	-635,42
$C_{14}H_{29}NO_2$	-668,29	-668,00	-664,70	-666,06	-660,29	-658,10
$C_{15}H_{31}NO_2$	-690,97	-690,68	-687,39	-688,74	-682,96	-680,78
$C_{16}H_{33}NO_2$	-713,65	-713,36	-710,07	-711,41	-705,65	-703,46
$C_{17}H_{35}NO_2$	-736,33	-736,04	-732,75	-734,10	-728,33	-726,12
$\Delta S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К						
$C_3H_7NO_2$	-432,25	-432,15	-430,95	-434,31	-429,45	-426,17
$C_4H_9NO_2$	-537,11	-537,15	-535,61	-539,48	-539,00	-524,72
$C_5H_{11}NO_2$	-641,26	-644,26	-639,54	-642,89	-645,33	-640,19
$C_6H_{13}NO_2$	-744,96	-744,37	-743,64	-746,79	-749,18	-746,32
$C_7H_{15}NO_2$	-849,01	-852,17	-847,22	-850,71	-853,36	-850,94
$C_8H_{17}NO_2$	-953,79	-956,68	-952,35	-955,13	-957,66	-955,00
$C_9H_{19}NO_2$	-1057,48	-1060,23	-1056,43	-1059,51	-1061,84	-1059,69
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1162,74	-1165,35	-1161,38	-1164,14	-1166,23	-1160,01
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1262,42	-1269,05	-1265,51	-1268,48	-1271,03	-1268,37
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1372,16	-1373,98	-1370,79	-1373,18	-1375,93	-1373,15
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1476,29	-1478,78	-1475,43	-1477,93	-1480,39	-1477,76
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1582,19	-1584,45	-1580,28	-1583,50	-1585,37	-1583,20
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1687,04	-1688,49	-1686,05	-1688,06	-1690,40	-1687,58
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1792,39	-1793,35	-1790,25	-1792,93	-1795,80	-1792,99
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1896,92	-1898,74	-1896,39	-1898,40	-1900,91	-1898,68
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
$C_3H_7NO_2$	-294,19	-292,42	-290,94	-289,25	-285,05	-283,97
$C_4H_9NO_2$	-281,59	-282,06	-278,46	-278,97	-272,97	-275,05
$C_5H_{11}NO_2$	-273,22	-272,00	-270,15	-270,49	-263,92	-262,53
$C_6H_{13}NO_2$	-264,87	-265,28	-261,68	-262,18	-255,69	-254,36
$C_7H_{15}NO_2$	-256,54	-255,34	-253,50	-253,84	-247,25	-245,79
$C_8H_{17}NO_2$	-247,98	-246,86	-244,83	-245,38	-238,85	-237,46
$C_9H_{19}NO_2$	-239,76	-238,66	-236,49	-236,94	-230,46	-228,92
$C_{10}H_{21}NO_2$	-231,07	-230,01	-227,89	-228,43	-222,03	-220,43
$C_{11}H_{23}NO_2$	-224,04	-221,78	-219,54	-220,01	-213,47	-212,08
$C_{12}H_{25}NO_2$	-214,01	-213,19	-210,84	-211,48	-204,90	-203,54
$C_{13}H_{27}NO_2$	-205,67	-204,63	-202,34	-202,95	-196,44	-195,04
$C_{14}H_{29}NO_2$	-196,79	-195,83	-193,78	-194,17	-187,85	-186,30
$C_{15}H_{31}NO_2$	-188,23	-187,51	-184,95	-185,69	-179,22	-177,88
$C_{16}H_{33}NO_2$	-179,52	-178,94	-176,58	-177,12	-170,50	-169,15
$C_{17}H_{35}NO_2$	-171,05	-170,22	-167,63	-168,38	-161,86	-160,31

Следует отметить, что экспериментальных данных по стандартным термодинамическим характеристикам образования α -аминокислот нормального строения крайне мало, поскольку наиболее изучены аминокислоты, входящие в состав живых организмов и ω -аминокислоты, применяемые в производстве синтетических волокон. Поэтому сравнить полученные расчетные результаты с экспериментом можно лишь по первому представителю исследуемого ряда аминокислот — S-аланину. Для S-аланина в газообразной форме стандартную теплоту образования можно рассчитать, зная его стандартную теплоту образования в кристаллической форме и теплоту сублимации, по формуле: $\Delta H_{298(\text{г})}^0 = \Delta H_{298(\text{кр})}^0 + \Delta H_{298(\text{суб})}^0$, где $\Delta H_{298(\text{кр})}^0$ — стандартная теплота образования кристаллической формы S-аланина, -561,2 кДж/моль [12], $\Delta H_{298(\text{суб})}^0$ — стандартная теплота сублимации S-аланина, 138,1 кДж/моль [12]. Тогда стандартная теплота образования газообразной формы S-аланина составляет -423,1 кДж/моль.

Сравнение полученных расчетным путем значений энтальпий для S-аланина с экспериментальным значением показывает ухудшение сходимости в ряду мономеров от первого к шестому, что подтверждает наибольшую энергетическую выгодность структуры мономера 1. Для наиболее выгодной структуры $\Delta H_{298}^0 = -423,0$ кДж/моль.

На основе расчетных данных, приведенных в табл.1, были построены корреляционные зависимости значений стандартных термодинамических характеристик от длины углеводородного радикала аминокислот. Как и в случае других классов соединений (спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот, аминов), исследованных ранее в работах [4–9], данные зависимости имеют линейный характер:

$$y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b),$$

где n — число метиленовых групп углеводородного радикала. Параметры и стандартные ошибки соответствующих корреляционных зависимостей приведены в табл.2.

Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции (см. табл.2) позволяет объединить эти частные корреляции мономеров в общую:

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = - (22,60 \pm 0,01) \cdot n - (370,36 \pm 0,98) \quad (1)$$

(R = 0,999; S = 4,00 кДж/моль; N = 90)

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (31,54 \pm 0,06) \cdot n + (284,72 \pm 0,59) \quad (2)$$

(R = 0,9995; S = 2,4 Дж/моль·К; N = 90)

Следует отметить, что структурные различия функциональных групп мономеров в большей степени влияют на их энтальпию образования, чем энтропию. Рассчитанные значения угловых коэффициентов (см. (1), (2) и табл. 2), характеризующие вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов дифильных соединений (см. [4–9] и последние строки табл.2).

Таблица 2. Параметры корреляционных зависимостей стандартных термодинамических характеристик образования α -аминокислот от числа метиленовых групп углеводородного радикала (объем выборки N=15)

Конформер	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
1	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,57±0,06	-374,75± 0,59	0,99
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,67±0,11	284,64±1,07	1,80
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,60±0,06	-308,63±0,60	1,01
2	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,58±0,03	-374,33±0,35	0,58
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,59±0,06	283,27±0,63	1,05
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,61±0,04	-307,80±0,44	0,73
3	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,57±0,06	-371,16±0,58	0,98
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,63±0,06	286,03±0,60	1,00
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,61±0,05	-305,45±0,53	0,89
4	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,61±0,03	-372,02±0,28	0,47
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,73±0,06	282,26±0,60	1,00
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,54±0,02	-305,19±0,25	0,42
5	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,62±0,03	-366,16±0,31	0,52
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,48±0,09	282,72±0,87	1,45
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,60±0,06	-299,47±0,54	0,91
6	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,63± 0,04	-363,77±0,43	0,73
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	31,16±0,17	289,40±1,73	2,91
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	8,69±0,07	-299,07±0,69	1,15
Амины	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,68±0,01	-6,73±0,01	0,019
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	39,24±0,05	212,45±0,52	0,76
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	6,23±0,01	20,98±0,15	0,20
Насыщенные жирные кислоты	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,67±0,00	-392,55±0,02	0,02
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	38,38±0,05	368,29±0,51	0,51
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	6,52±0,02	259,95±0,14	0,14
Спирты	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22,68±0,00	-214,67±0,00	0,00
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/мольК	38,61±0,05	247,48±0,55	0,55
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	6,44±0,02	-178,32±0,16	0,16

Димеры

Исходные структуры димеров были построены из полученных ранее оптимизированных структур мономеров. Термодинамические параметры димеров, построенных на основе мономера 5 ($\alpha=-160^\circ$ и $\beta=160^\circ$) не рассчитывались, так как бесконечная регулярная пленка на основе данного мономера построена быть не может. Мономеры в димерах располагали друг относительно друга таким образом, чтобы получить «а»-тип Н–Н-взаимодействий, поскольку, как доказано в работах [4,

13], они более энергетически выгодны. На основе каждой конформации мономеров были построены два вида димеров: с последовательным и параллельным взаимным расположением функциональных групп, которые в качестве иллюстрации на основе мономера 1 представлены на рис. 4.

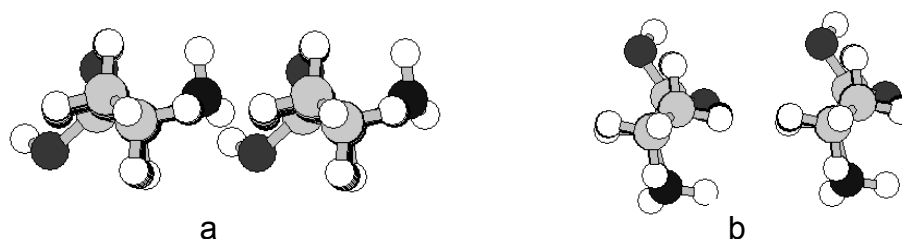


Рис. 4. Два типа взаимного расположения мономеров в димере:
а — последовательное; б — параллельное

В табл.3 приведены рассчитанные термодинамические параметры димеризации исследуемых α -аминокислот.

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики образования димеров α -аминокислот в методе РМЗ (ΔH_{298}^0 , $\Delta H_{298, \text{dim}}^0$, $\Delta G_{298, \text{dim}}^0$ в кДж/моль, а S_{298}^0 и $\Delta S_{298, \text{dim}}^0$ — в Дж/моль·К)

Система	ΔH_{298}^0	$\Delta H_{298, \text{dim}}^0$	S_{298}^0	$\Delta S_{298, \text{dim}}^0$	$\Delta G_{298, \text{dim}}^0$
Димер 1 ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$, а)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1040,80	-21,71	799,14	-150,97	23,28
$C_8H_{17}NO_2$	-1092,79	-28,37	843,06	-170,02	22,30
$C_9H_{19}NO_2$	-1140,58	-30,80	890,06	-188,16	25,27
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1193,14	-38,01	945,96	-194,26	19,88
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1241,19	-40,71	993,04	-220,34	24,95
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1293,85	-48,01	1049,27	-217,15	16,70
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1341,96	-50,75	1100,75	-229,94	17,77
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1394,70	-58,13	1153,15	-238,25	12,87
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1442,80	-60,86	1206,21	-248,01	13,05
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1495,64	-68,34	1255,88	-260,15	9,19
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1543,72	-71,05	1314,68	-264,83	7,87
Димер 2 ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$, б)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1045,30	-26,20	788,88	-161,24	21,84
$C_8H_{17}NO_2$	-1098,07	-33,66	839,42	-173,66	18,10
$C_9H_{19}NO_2$	-1145,99	-36,21	896,29	-181,92	18,00
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1199,03	-43,91	938,41	-201,80	16,23
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1246,99	-46,51	993,46	-219,91	19,02
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1300,12	-54,29	1040,92	-225,50	12,91
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1348,06	-56,86	1094,74	-235,94	13,46
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1401,21	-64,64	1139,79	-251,61	10,34
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1449,16	-67,22	1194,70	-259,52	10,12
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1502,30	-75,00	1242,04	-273,99	6,65
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1550,22	-77,55	1297,92	-281,59	6,36
Димер 3 ($\alpha=107^\circ$, $\beta=48^\circ$, а)					
$C_8H_{17}NO_2$	-1088,89	-31,64	835,37	-180,59	22,18
$C_9H_{19}NO_2$	-1137,19	-34,58	879,96	-200,37	25,13
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1189,56	-41,60	937,38	-205,56	19,66
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1237,51	-44,19	992,52	-214,69	19,79
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1290,62	-51,94	1037,42	-231,74	17,12
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1338,54	-54,51	1090,26	-242,14	17,65
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1391,72	-62,32	1136,79	-258,42	14,69
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1439,66	-64,88	1190,09	-266,12	14,43
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1492,86	-72,72	1239,57	-280,75	10,94

$C_{17}H_{35}NO_2$	-1540,78	-75,28	1288,62	-291,94	11,72
Димер 4 ($\alpha=107^\circ$, $\beta=48^\circ$, b)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1039,69	-27,76	776,09	-177,62	25,17
$C_8H_{17}NO_2$	-1094,07	-36,81	817,11	-198,86	22,45
$C_9H_{19}NO_2$	-1140,72	-38,12	879,62	-200,71	21,69
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1195,04	-47,07	922,48	-220,46	18,62
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1241,64	-48,33	983,82	-223,38	18,24
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1296,09	-57,42	1024,28	-244,88	15,55
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1342,88	-58,85	1083,53	-248,88	15,31
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1397,19	-67,78	1124,48	-270,74	12,89
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1443,98	-69,20	1186,27	-269,94	11,24
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1498,29	-78,15	1225,21	-295,10	9,79
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1545,09	-79,59	1292,87	-287,69	6,14
Димер 5 ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$, a)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1040,80	-28,87	799,14	-154,57	17,19
$C_8H_{17}NO_2$	-1092,79	-35,53	843,06	-172,90	15,99
$C_9H_{19}NO_2$	-1140,58	-37,97	890,06	-190,27	18,73
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1193,14	-45,17	945,96	-196,98	13,52
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1241,19	-47,87	993,04	-214,17	15,95
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1293,85	-55,17	1049,27	-219,89	10,35
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1341,96	-57,93	1100,75	-231,66	11,10
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1394,70	-65,29	1153,15	-242,07	6,85
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1442,80	-68,02	1206,21	-250,00	6,48
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1495,64	-75,50	1255,88	-264,43	3,30
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1543,72	-78,21	1314,68	-265,89	1,02
Димер 6 ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$, b)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1045,30	-33,37	788,88	-164,83	15,75
$C_8H_{17}NO_2$	-1098,07	-40,82	839,42	-176,54	11,79
$C_9H_{19}NO_2$	-1145,99	-43,38	896,29	-184,04	11,46
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1199,03	-51,07	938,41	-204,52	9,88
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1246,99	-53,67	993,46	-213,74	10,02
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1300,12	-61,45	1040,92	-228,24	6,57
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1348,06	-64,04	1094,74	-237,67	6,79
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1401,21	-71,80	1139,79	-255,42	4,31
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1449,16	-74,38	1194,70	-261,51	3,55
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1502,30	-82,16	1242,04	-278,28	0,76
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1550,22	-84,71	1297,92	-282,65	-0,49
Димер ($\alpha=67^\circ$, $\beta=64^\circ$, a)					
$C_8H_{17}NO_2$	-1083,12	-23,10	836,96	-173,44	28,59
$C_9H_{19}NO_2$	-1131,37	-26,02	885,89	-188,27	30,08
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1183,03	-32,34	939,51	-197,91	26,64
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1231,18	-35,15	988,14	-213,13	28,36
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1283,61	-42,22	1042,84	-221,54	23,80
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1331,71	-44,96	1088,33	-239,07	26,29
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1384,48	-52,37	1143,36	-245,41	20,76
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1432,47	-55,00	1201,31	-250,87	19,76
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1485,49	-62,66	1248,75	-266,21	16,67
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1533,49	-65,28	1297,90	-278,63	17,75
Димер 8 ($\alpha=67^\circ$, $\beta=64^\circ$, b)					
$C_7H_{15}NO_2$	-1040,28	-25,57	777,03	-169,69	25,00
$C_8H_{17}NO_2$	-1093,05	-33,03	826,42	-183,98	21,80
$C_9H_{19}NO_2$	-1140,43	-35,09	881,33	-192,83	22,38
$C_{10}H_{21}NO_2$	-1194,08	-43,39	927,83	-209,59	19,07
$C_{11}H_{23}NO_2$	-1241,23	-45,20	989,33	-211,94	17,96
$C_{12}H_{25}NO_2$	-1295,17	-53,78	1026,84	-237,54	17,00
$C_{13}H_{27}NO_2$	-1342,38	-55,62	1089,53	-237,87	15,26
$C_{14}H_{29}NO_2$	-1396,27	-64,16	1127,91	-260,86	13,57
$C_{15}H_{31}NO_2$	-1443,50	-66,02	1192,68	-259,50	11,31
$C_{16}H_{33}NO_2$	-1497,38	-74,55	1228,45	-286,50	10,82
$C_{17}H_{35}NO_2$	-1544,60	-76,40	1291,33	-285,21	8,60

Димер 9 ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$, a)					
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-1017,20	-18,45	786,06	-160,20	29,29
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-1068,26	-24,17	841,02	-169,63	26,38
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-1116,66	-27,25	884,93	-188,87	29,04
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-1169,06	-36,84	940,51	-205,18	24,30
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-1216,97	-36,85	997,37	-204,11	23,97
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-1270,15	-44,68	1041,13	-223,32	21,87
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-1314,82	-43,99	1104,18	-223,56	22,63
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-1371,27	-55,08	1139,88	-249,51	19,28
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-1419,18	-57,63	1195,20	-257,93	19,24
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-1472,41	-65,49	1241,15	-273,70	16,08
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-1520,31	-68,07	1294,04	-281,94	15,94
Димер 10 ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$, b)					
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-1027,77	-29,03	765,84	-180,43	24,74
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-1080,87	-36,77	812,04	-198,62	22,41
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-1128,76	-39,35	867,47	-206,33	22,14
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-1181,89	-49,68	914,31	-231,38	19,28
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-1229,82	-49,71	967,97	-233,50	19,88
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-1282,97	-57,50	1016,45	-248,00	16,40
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-1330,90	-60,07	1070,58	-257,16	16,57
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-1384,07	-67,87	1116,63	-272,76	13,41
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-1431,99	-70,44	1170,64	-282,49	13,74
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-1485,19	-78,27	1217,98	-296,87	10,20
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-1533,09	-80,86	1270,86	-305,11	10,06

Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_{298, \text{dim}}^0 = \Delta H_{298}^0 - 2 \cdot H_{298, \text{mon}}^0$; $\Delta S_{298, \text{dim}}^0 = \Delta S_{298}^0 - 2 \cdot S_{298, \text{mon}}^0$; $\Delta G_{298, \text{dim}}^0 = \Delta H_{298, \text{dim}}^0 - T \cdot \Delta S_{298, \text{dim}}^0$, где ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 — энтальпия и энтропия соответствующих димеров; $H_{298, \text{mon}}^0$ и $S_{298, \text{mon}}^0$ — энтальпия и энтропия соответствующих мономеров. Димеры с нечетным порядковым номером имеют последовательное расположение функциональных групп, а димеры с четным номером — с параллельным.

Значения термодинамических параметров для димеров 3 и димеров 7 C₇H₁₅NO₂ в табл.3 не приведены, поскольку в соответствующих оптимизированных структурах наблюдаются краевые эффекты, обусловленные малой длиной радикала. Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров димеризации (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных Н-Н-взаимодействий (K_a). Параметры данных корреляций приведены в табл.4. Как и для ранее изученных систем (аминов, спиртов, карбоновых кислот), эти зависимости, представленные на рис. 6–8 имеют ступенчатый характер.

Следует отметить, что угловые коэффициенты регрессий α -аминокислот близки к аналогичным коэффициентам, рассчитанным ранее для аминов и карбоновых кислот. Значения этих коэффициентов для энтальпий димеризации рассмотренных ранее систем [4–9] находились в пределах $-10,07 \div -10,36$ кДж/моль. Для энтропий они составили соответственно $-22,87 \div -26,89$ Дж/моль·К.

Близость рассчитанных параметров корреляции позволяет объединить частные корреляции в общую:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{dim}}^0 = & - (10,20 \pm 0,09) \cdot K_a - (5,19 \pm 0,55) \cdot n_1 - (8,04 \pm 0,61) \cdot n_2 + (1,51 \pm 0,61) \cdot n_3 - \\ & - (4,57 \pm 0,61) \cdot n_4 - (5,65 \pm 0,61) \cdot n_5 - (12,55 \pm 0,55) \cdot n_7 - (7,12 \pm 0,54) \cdot (n_6 + n_8) - \\ & - (3,10 \pm 0,55) \cdot n_9 - (3,71 \pm 0,61) \cdot n_{10} \\ & (N=100; R = 0.9998; S = 1,29 \text{ кДж/моль}); \end{aligned} \quad (3)$$

$$\Delta S_{298, \text{dim}}^0 = -(23,21 \pm 0,44) \cdot K_a - (134,95 \pm 2,66) \cdot n_1 - (137,19 \pm 2,97) \cdot n_2 - (107,08 \pm 2,97) \cdot n_3 - (114,52 \pm 2,97) \cdot n_4 - (108,79 \pm 2,97) \cdot n_5 - (144,41 \pm 2,66) \cdot n_7 - (130,03 \pm 2,62) \cdot (n_6 + n_8) - (134,62 \pm 2,66) \cdot n_9 - (120,55 \pm 2,97) \cdot n_{10}$$

$$(N=100; R = 0.9997; S = 6,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}), \quad (4)$$

где K_a — число Н–Н-взаимодействий; n_i — идентификатор взаимодействия «голов» в димере; i отвечает номеру соответствующего димера. Если $n_i=1$, то данное взаимодействие реализуется в димере, если $n_i=0$, то нет.

Таблица 4. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации α -аминокислот
 $y = (a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b)$ (число точек 11)

Система	Структурные параметры		$\Delta H_{298, \text{dim}}^0$, кДж/моль			
	α	β	$(a \pm \Delta a)$	$(b \pm \Delta b)$	R	S
Димер 1	-81°	-55°	-9,81±0,29	-0,59±1,45	0,996	1,54
Димер 2	-81°	-55°	-10,18±0,27	-4,78±1,34	0,996	1,43
Димер 3	107°	48°	-10,25±0,33	-12,37±1,41	0,996	1,49
Димер 4	107°	48°	-10,29±0,14	-6,71±0,70	0,999	0,75
Димер 5	88°	-53°	-9,81±0,29	-7,76±1,45	0,996	1,54
Димер 6	88°	-53°	-10,18±0,27	-11,95±1,34	0,997	1,43
Димер 7	67°	64°	-9,87±0,35	-4,40±1,49	0,995	1,57
Димер 8	67°	64°	-10,18±0,21	-3,97±1,05	0,998	1,12
Димер 9	34°	160°	-9,88±0,32	-6,67±1,28	0,995	1,67
Димер 10	34°	160°	-10,18±0,25	-8,21±1,25	0,997	1,33
$\Delta S_{298, \text{dim}}^0$, Дж/моль·К						
Димер 1	-81°	-55°	-21,36±1,77	-115,57±8084	0,971	9,39
Димер 2	-81°	-55°	-24,07±1,26	110,44±6,31	0,988	6,71
Димер 3	107°	48°	-24,39±1,60	-139,68±6,77	0,983	7,14
Димер 4	107°	48°	-23,06±0,44	-130,82±2,22	0,999	2,35
Димер 5	88°	-53°	-21,53±1,34	-116,65±6,70	0,983	7,12
Димер 6	88°	-53°	-24,24±0,90	-111,52±4,48	0,993	4,76
Димер 7	67°	64°	-22,57±1,77	-137,15±7,50	0,976	7,91
Димер 8	67°	64°	-23,81±0,56	-117,94±2,79	0,999	2,97
Димер 9	34°	160°	-24,01±1,14	-132,13±4,61	0,990	6,04
Димер 10	34°	160°	-24,23±0,87	-132,04±4,34	0,994	4,61
$\Delta G_{298, \text{dim}}^0$, кДж/моль						
Димер 1	-81°	-55°	-3,45±0,43	33,84±2,15	0,936	2,29
Димер 2	-81°	-55°	-3,01±0,22	28,13±1,07	0,978	1,15
Димер 3	107°	48°	-2,98±0,19	29,25±0,81	0,984	0,87
Димер 4	107°	48°	-3,42±0,19	32,27±0,95	0,986	1,01
Димер 5	88°	-53°	-3,39±0,32	27,00±1,60	0,962	1,70
Димер 6	88°	-53°	-2,96±0,12	21,28±0,61	0,992	0,65
Димер 7	67°	64°	-3,15±0,27	36,47±1,17	0,971	1,23
Димер 8	67°	64°	-3,07±0,18	31,17±0,89	0,985	0,94
Димер 9	34°	160°	-2,72±0,15	32,70±0,61	0,986	0,80
Димер 10	34°	160°	-2,96±0,06	31,14±0,31	0,999	0,33

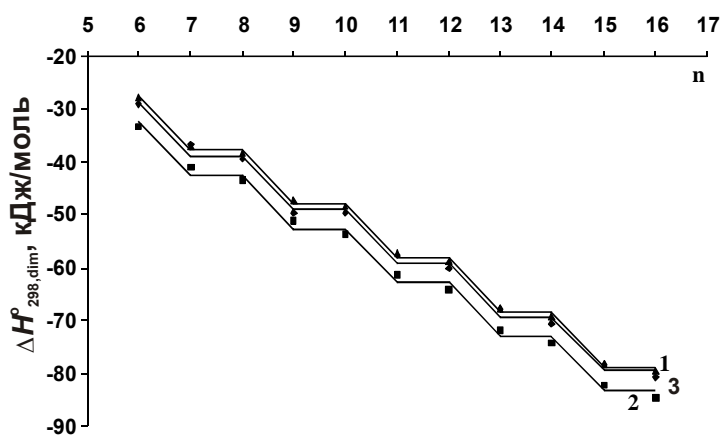


Рис.5. Зависимость изменения энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала: 1 — димер 10; 2 — димер 6; 3 — димер 4

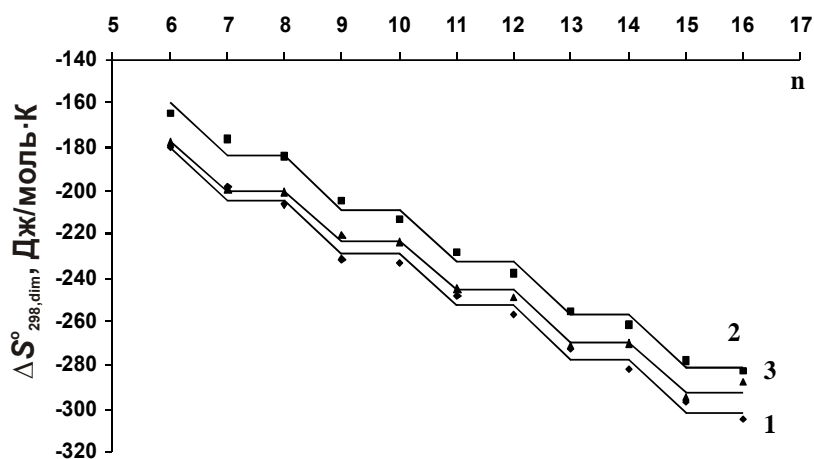


Рис.6. Зависимость изменения энтропии димеризации от длины углеводородного радикала: 1 — димер 10; 2 — димер 6; 3 — димер 4

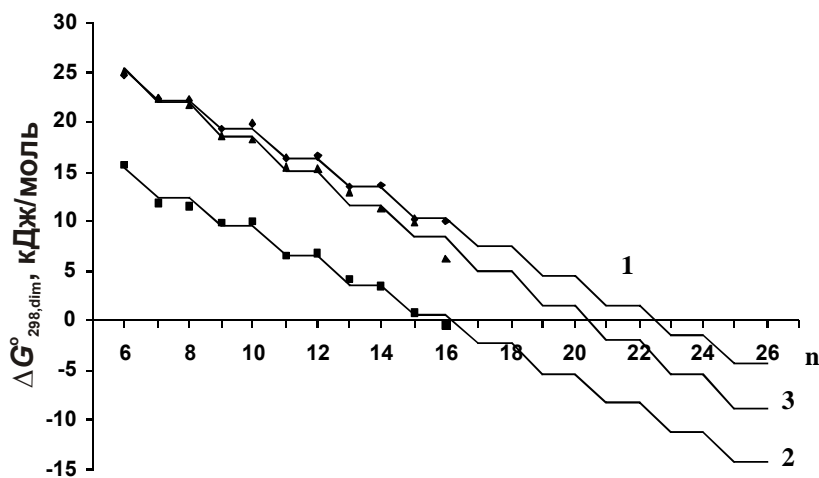


Рис.7. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала: 1 — димер 10; 2 — димер 6; 3 — димер 4

Как видно из результатов, приведенных в таблице 3, для димеров 6 самопроизвольная димеризация начинается при длине радикала 16 атомов углерода в цепи, для всех остальных конформаций этот процесс будет протекать при больших длинах радикала.

Графики зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала на приведены рис. 5–7.

На представленных рисунках сплошными линиями представлены регрессионные зависимости, а точками — результаты прямого расчета. Видно, что результаты прямого расчета хорошо согласуются со значениями, полученными на основе корреляционных зависимостей.

Выводы

Таким образом, в данной работе на основе полуэмпирического метода РМЗ была изучена термодинамика процесса димеризации α -аминокислот нормального строения на поверхности раздела фаз вода/пар (молекулы димеров расположены под углом 81° к поверхности раздела фаз). Показано, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов для мономеров линейны; соответствующие коэффициенты корреляции составляют 0,999. Аналогичные зависимости для димеров имеют ступенчатый характер, как и в случае изученных ранее спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот и аминов. Коэффициенты корреляции для ΔH^{dim} находятся в пределах 0,995–0,999, для ΔS^{dim} — 0,971–0,999, а для ΔG^{dim} — 0,936–0,999. Выявлено, что самопроизвольная димеризация для димера 6 ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$) с параллельным расположением функциональных групп в димере начинается при длине углеводородной цепи в 16 атомов углерода, в то время как для остальных димеров она начинается при больших длинах углеводородных радикалов.

Литература

1. **Comprehensive organic chemistry**. Vol. 2. Carboxylic acids. Phosphorus compounds. Ed. D. Barton, W. D. Ollis. N.-Y.: Pergamon Press, 1982. — 728 с.
2. **Somasundaran P.** Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Vol. 1–8. Taylor & Francis: Pennsylvania, 2006. — 6665 p.
3. **Воюцкий С. С.** Курс коллоидной химии. Изд 2-е, пере раб. и доп. — М.: «Химия», 1976, — 512 с.
4. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface // Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121–131.
5. **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.
6. **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.
7. **Vysotsky Y.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B.** 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.
8. **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.
9. **Высоцкий Ю.Б., Беляева Е.А., Муратов Д.В.** Квантово-химический анализ димеризации n-тиоспиртов на поверхности раздела фаз вода/пар // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2006. — Вип. 108(8). — С. 23–34.

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].