

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЛАСТЕРИЗАЦИИ
ДИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕЖФАЗНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ**

Монография

Донецк
ГВУЗ «ДонНТУ»
2013

УДК 544.18:544.77
ББК 24.53+24.58
В 93

Рекомендовано к печати ученым советом ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» (протокол № 8 от 22.11.13).

Авторы:

Ю. Б. Высоцкий, доктор химических наук, профессор, Донецкий национальный технический университет

Е. А. Беляева, кандидат химических наук, доцент, Донецкий национальный технический университет

Е. С. Фомина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Донецкий национальный технический университет

Рецензенты:

А. Ф. Дмитрук, доктор химических наук, профессор, Донецкий национальный технический экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского

В. В. Приседский, доктор химических наук, профессор, Донецкий национальный технический университет

Высоцкий Ю. Б.

В 93 Квантово-химический анализ кластеризации дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух: моногр. / Ю. Б. Высоцкий, Е. А. Беляева, Е. С. Фомина. – Донецк: ГВУЗ "ДонНТУ", 2013. – 282 с.

ISBN 978-966-377-177-9

В монографії розвита квантово-хімічна модель описання процесу кластеризації для неіоногенних ПАВ на поверхні розділа фаз вода/повітря. Розраховані термодинамічні (ентальпія, ентропія та енергія Гіббса) та структурні параметри утворення монослоїв для десяти класів заміщених алканів. Предложено шляхи протікання кластеризації. Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними.

Для наукових працівників, аспірантів та студентів, які займаються питаннями хімічної термодинаміки плівкоутворення.

УДК544.18:544.77
ББК 24.53+24.58

У монографії розглянута квантово-хімічна модель опису процесу кластеризації неіоногенних ПАВ на міжфазній поверхні вода/повітря. Розраховані термодинамічні (ентальпія, ентропія та енергія Гіббса) та структурні параметри утворення моносарів для десяти класів заміщених алканів. Запропоновані шляхи протікання кластеризації. Результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

Для наукових працівників, аспірантів та студентів, які займаються питаннями хімічної термодинаміки плівкоутворення.

ISBN 978-966-377-177-9

© Высоцкий Ю. Б., Беляева Е. А., Фомина Е. С., 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК ДИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ	8
1.1 Предпосылки формирования поверхностных пленок	8
1.2 Ориентация молекул ПАВ на границе раздела фаз	10
1.3 Характеристика межмолекулярных взаимодействий в монослоях ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух	14
1.4 Хиральные эффекты в монослоях оптически активных ПАВ	18
1.5 Экспериментальный анализ монослоев ПАВ	22
1.5.1 Структурные особенности монослоев ПАВ	22
1.5.2 Влияние внешних факторов на процесс кластеризации ПАВ	23
1.5.3 Особенности кластеризации спиртов на границе раздела фаз вода/воздух	25
1.5.4 Особенности кластеризации карбоновых кислот на границе раздела фаз вода/воздух	27
1.5.5 Кластеризация ненасыщенных карбоновых кислот	28
1.5.6 Кластеризация α -аминокислот нормального строения и их N-ацилпроизводных	30
1.5.7 Кластеризация α -гидроксикислот нормального строения	32
Глава 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ	35
2.1 Основные идеи развиваемой модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух ..	35
2.2 Обоснование выбора метода расчета	42
Глава 3 ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ	44
3.1 Мономеры	44
3.2 Структурные параметры	46
3.3 Малые ассоциаты	46
3.4 Большие и бесконечные кластеры	54
Глава 4 ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	59
4.1 «Наклонный» монослой	60
4.1.1 Мономеры	60
4.1.2 Димеры, тримеры и тетрамеры	64
4.1.3 Большие и бесконечные кластеры	72

4.2 «Вертикальный» монослой	78
Глава 5 ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	84
5.1 Мономеры	84
5.2 Димеры, тримеры и тетрамеры	89
5.3 Большие и бесконечные кластеры	100
Глава 6 ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ α -ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	109
6.1 α -Аминокислоты	109
6.1.1 Мономеры	109
6.1.2 Димеры, тетрамеры и гексамеры	124
6.1.3 Большие и бесконечные кластеры	129
6.2 α -Гидроксикарбоновые кислоты	134
6.2.1 Мономеры	134
6.2.2 Димеры и тетрамеры	142
6.2.3 Большие и бесконечные кластеры	150
Глава 7 КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ДРУГИХ КЛАССОВ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ	160
7.1 Тиоспирты	160
7.1.1 Мономеры	161
7.1.2 Димеры, тетрамеры и гексамеры	165
7.1.3 Большие и бесконечные кластеры	170
7.2 Амины	172
7.2.1 Мономеры	172
7.2.2 Димеры и тетрамеры	177
7.2.3 Большие и бесконечные кластеры	183
7.3 Замещенные меламина	186
7.3.1 Мономеры	186
7.3.2 Димеры, тримеры и тетрамеры	195
7.3.3 Большие и бесконечные кластеры	202
7.4 Ненасыщенные карбоновые кислоты	214
7.3.1 <i>Цис</i> -моноеновые кислоты	215
7.3.2 <i>Транс</i> -моноеновые кислоты	233
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	252
ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК	255

ВВЕДЕНИЕ

Монослои поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности раздела фаз являются хорошими модельными системами для изучения процессов упорядочения двумерных систем [1], исследования слабых, нековалентных, дальнедействующих сил (например, таких как Ван-дер-ваальсовы и $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия, а также водородные связи), действующих между молекулами пленки [2, 3], а также для объяснения процессов, протекающих в клеточных мембранах [1, 4, 5]. Данные процессы, протекающие при образовании пленок дифильных соединений, представляют большой интерес, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Так, разработка моделей, позволяющих оценивать термодинамические характеристики кластеризации ПАВ на межфазной поверхности, дает возможность управлять процессом структурообразования в монослое в процессе роста пленки. Кроме того, изучение термодинамических и структурных особенностей образования монослоев оптически активных ПАВ (например, α -замещенных кислот), позволяет оценивать предпочтительность гомо- или гетерохиральных взаимодействий между энантиомерами в процессе молекулярного распознавания [6]. Например, α -замещенные кислоты и их производные могут найти широкое применение в химии при проведении направленной 3D-кристаллизации хиральных веществ, перерастворении и разделении энантиомеров [7-9].

Кроме того, на основе различных ПАВ возможно построение пленок Лэнгмюра-Блоджет, которые широко используются в электронике и оптике при создании тонкослойных покрытий с заданными оптическими, адсорбционными и фрикционными свойствами [1], а также в биотехнологии – при создании искусственных биомембран и биосенсоров [10-13]. Следует отметить, что пленки ПАВ, содержащие такие функциональные группы как $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, широко применяются для модифицирования поверхностей искусственно созданных наноструктур металлов в целях противокоррозионной защиты и полупроводниковой пассивации [12, 14-17]. Кроме того, исследования [18] показали возможность использования N-ацилпроизводных α -аминокислот и других классов ПАВ во флотационном обогащении руд, а также в качестве флокулянтов для очистки воды [19-21]. При этом авторами [22] доказана достаточно высокая степень биодegradации данных соединений, что позволяет использовать их в экологически чистых производствах.

Монослои дифильных соединений применяются также для предотвращения испарения жидкости из резервуаров, при изготовлении полислоевых покрытий для металлических изделий, в качестве прослойки, соединяющей два не взаимодействующих слоя (в том числе в биологических системах), при

изготовлении некоторых элементов микроэлектроники (таких как полупроводниковые платы) [10]. Кроме того, плёнки ПАВ используют для получения твёрдых наночастиц в процессе химической реакции или фотохимического восстановления солей металлов [23].

Все это обуславливает необходимость наиболее полного и детального исследования как структурных, так и термодинамических параметров образования 2D-плёнок. Совершенствование экспериментальных методик (рентгеновской, инфракрасной и спектроскопии Брюстера) и квантово-химических методов позволяет изучить монослои ПАВ более детально. При этом использование именно методов квантовой химии дает теоретическое обоснование процессов, протекающих в реальных системах. Так, квантово-химические расчеты позволяют выявить закономерности образования монослоев (и условий их коллапса [24, 25]) на поверхности раздела фаз, в частности, зависимость начала кластеризации того или иного класса ПАВ от длины углеводородной цепи, их структурные особенности [26-43], возможные пути образования плёнок, а также температурные особенности их образования [44-46].

В монографии предложена квантово-химическая модель описания термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух с использованием полуэмпирического метода PM3. Данная модель позволяет выделить вклады, вносимые межмолекулярными взаимодействиями в значения термодинамических параметров кластеризации агрегатов ПАВ. Попарная аддитивность данных взаимодействий, позволяет ограничиться расчетом лишь малых кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров, гексамеров). При этом пространственная ориентация мономеров в агрегате ПАВ существенно влияет на значения его термодинамических параметров образования и кластеризации. Реализующиеся в ассоциатах межмолекулярные взаимодействия можно разбить на вклады, вносимые $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями метиленовых фрагментов гидрофобных цепей, а также взаимодействием функциональных групп молекул, ориентированных тем или иным образом друг относительно друга. Поэтому значения термодинамических параметров кластеризации больших и бесконечных кластеров (2D-плёнок) могут быть описаны на основе аддитивной схемы, которая представляет искомые параметры как сумма вкладов соответствующих $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий функциональных групп между молекулами ПАВ.

Для адекватного описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ соответствующие расчеты должны быть проведены с учетом корреляции электронов. Квантово-химические полуэмпирические методы, как правило, базирующиеся на решении уравнения Хартри-Фока, не учитывают корреляцию

электронов, но содержат атом-атомные вклады, которые рассчитываются на основе атом-атомных потенциалов. Поэтому вышеупомянутая электронная корреляция в современных полуэмпирических методах некоторым эффективным образом учитывается. Поэтому можно говорить о том, что полуэмпирические методы в той или иной степени корректно, пусть и опосредовано, описывают межмолекулярные взаимодействия. Разные полуэмпирические методы содержат различные атом-атомные потенциалы, ранее нами было показано [26-43], что наиболее адекватно межмолекулярные взаимодействия в пленках описывает метод PM3.

Отметим также, что отличительной особенностью полуэмпирических методов является их параметризация, суть которой заключается в том, что вместо расчета части интегралов вводятся параметры, полученные из наилучшего согласия между рассчитанными и экспериментальными данными. Основным недостатком полуэмпирических методов заключается в том, что с высокой степенью точности воспроизводятся только те физико-химические свойства, по которым производилась параметризация. Ввиду того, что метод AM1 и его репараметризация PM3 метод параметризованы по энтальпиям образования, именно PM3 метод был выбран для проведения квантово-химических расчетов в данной работе.

Предлагаемая квантово-химическая модель была успешно апробирована на десяти классах неионогенных ПАВ, в частности, монозамещенных алканах: алифатических спиртах, карбоновых кислотах, амидах, а также дизамещенных: α -аминокислотах и α -гидроксикислотах [26-43]. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК ДИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

1.1 Предпосылки формирования поверхностных пленок

Отличительной особенностью молекул поверхностно-активных веществ является наличие в них как гидрофильного, так и гидрофобного участков. Гидрофильные свойства проявляет функциональная группа (спиртовая, кислотная и т.п.), а гидрофобные – углеводородная цепь [24, 25]. Благодаря такому строению молекулы ПАВ способны образовывать монослои (2D-пленки) на поверхности раздела полярной и неполярной фаз, например, вода/воздух. Полярная функциональная группа погружается в воду, а неполярная углеводородная цепь выталкивается в воздушную фазу.

Следует отметить, что не все дифильные соединения способны образовывать пленки на поверхности раздела фаз: определяющим фактором является длина углеводородной цепи [47]. Ранее считалось, что этот факт можно объяснить тем, что соединения с очень коротким углеводородным фрагментом обладают высокой растворимостью и переходят практически полностью в объем растворителя. Но так как растворенное вещество равномерно распределяется между объемом раствора и поверхностью, то можно достичь такой поверхностной концентрации, которая достаточна для протекания процесса кластеризации. Вместе с тем молекулы с малой длиной цепи даже в таких условиях не кластеризуются. Поэтому образование устойчивых монослоев молекулами с длинными углеводородными цепями можно объяснить скорее с точки зрения теории межмолекулярных взаимодействий, в нашей модели – $\text{CH}\cdots\text{HC}$: чем длиннее углеводородные цепи, тем больше $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между ними образуется, а значит тем устойчивее 2D-пленка. В общем случае оптимальная длина углеводородного фрагмента для формирования пленок ПАВ составляет 14-16 атомов углерода [48, 49]. Кроме того, от длины углеводородной цепи зависит, насколько конденсированной и структурированной будет образующаяся пленка. Соединения с меньшей длиной углеводородной цепи образуют более растянутые пленки, а с более длинными цепями – более плотные. Влияние на структуру монослоя оказывает также и функциональная группа. Чем выше полярность этой группы, тем более конденсирована образующаяся пленка [50].

Кроме того, влияние на структуру образующейся пленки оказывают и внешние условия – изменение температуры, давления и концентрации ПАВ [10,

51-57]. С ростом температуры интенсифицируется движение атомных группировок в молекулах ПАВ и движение молекул в целом, межмолекулярные взаимодействия ослабевают, вследствие чего образующиеся пленки слабо конденсированы. Очевидно и влияние концентрации ПАВ – чем она выше, тем более конденсирован монослой.

Экспериментальное исследование структуры монослоев ПАВ проводят с помощью ряда методов, таких как ИК-спектроскопия [58, 59], микроскопия Брюстера [58], атомно-силовая [60] и флуоресцентная микроскопия [61], рентгеноструктурный анализ [62]. Классическим методом изучения монослоев ПАВ является получение зависимости поверхностного давления монослоя от площади, приходящейся на одну молекулу, с помощью весов Лэнгмюра [63, 64]. В результате такого эксперимента получают так называемую П–А-изотерму (см. рис. 1.1), с помощью которой можно определить связь между характером образуемой пленки и строением исследуемого ПАВ, а также зависимость структуры монослоя от температуры [23].

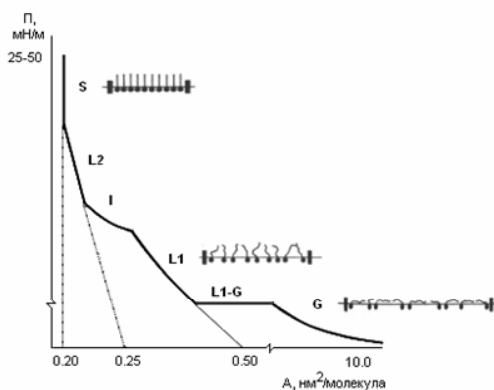


Рис. 1.1. Изотерма поверхностное давление – площадь на молекулу монослоя

Выделяют четыре основных области П–А-изотермы, которые характеризуются различной структурой исследуемого монослоя. Так, при очень малых концентрациях молекулы ПАВ ориентируются на поверхности раздела фаз на больших расстояниях друг от друга и образуют так называемую газообразную пленку (G). Поведение молекул можно описать 2D-аналогом уравнения состояния идеального газа. Такой монослой характеризуется большими площадями, приходящимися на одну молекулу, и, соответственно, низким поверхностным давлением. Сжатие газообразной пленки приводит к образованию

жидко-растянутой пленки (L1), характеризующейся наличием слабых межмолекулярных взаимодействий, которые все же недостаточны для образования крупных агрегатов. Фазовый переход газообразной пленки в жидко-растянутую на П–А-изотерме можно видеть на рис. 1.1 по горизонтальному участку (плато L1-G), который, однако, сливается с осью абсцисс в большинстве экспериментальных изотерм в рамках выбранного масштаба. Дальнейшее уменьшение площади на одну молекулу монослоя приводит к появлению второй точки перегиба и плато (I) на П–А-изотерме, что говорит о перегруппировке молекул жидко-растянутой фазы L1 и образованию регулярных доменов жидко-конденсированной фазы (L2), для которых характерен трансляционный порядок. Последующее сжатие такой жидкокристаллической пленки приводит к полному переходу монослоя в конденсированное состояние (S). Данный переход «жидкость-кристалл» в монослоях, по мнению авторов [65], не является аналогом фазового перехода в объеме. Он рассматривается как переход, в котором участвуют домены жидкокристаллической фазы, содержащие от 10 до 1000 молекул [65, 66]. Этим объясняется отклонение от горизонтали области плато (I) на П–А-изотерме. Как полагают авторы [66], структура твердой фазы в объеме определяется межмолекулярными взаимодействиями всех частей молекулы и отличается от таковой в монослое, поскольку на межфазной поверхности только взаимодействие углеводородных цепей способствует уплотнению и структурированию монослоя. Эти взаимодействия обуславливают достаточную жесткость монослоя, коллапс которого происходит при поверхностных давлениях в пределах 50-100 мН/м. Как отмечается в [67], молекулы ПАВ в твердокристаллической фазе, в отличие от слабо упорядоченных молекул жидко-растянутых пленок, находятся в линейной конформации и ориентированы практически перпендикулярно поверхности раздела фаз. Хотя возможна и иная, наклонная, ориентация молекул ПАВ в кристаллическом монослое относительно межфазной поверхности, что будет рассмотрено в последующих разделах, посвященных структурным характеристикам элементарных ячеек пленок ПАВ.

1.2 Ориентация молекул ПАВ на границе раздела фаз

Ориентация молекул ПАВ на поверхности раздела фаз полностью определяется их дифильным строением. Чаще всего исследователей интересуют монослои, адсорбирующиеся на поверхности металлов, а также пленки ПАВ на границе раздела фаз вода/воздух [68]. Здесь мы подробно рассмотрим второй случай.

Одно из первых предположений, выдвинутых относительно ориентации молекул ПАВ на границе раздела фаз вода/воздух, принадлежит Харди и

Харкинсу [69]. Они являлись сторонниками идеи «силового поля». Согласно данной теории силовое поле, возникающее вокруг молекулы, во многом зависит от ее полярности и стерических особенностей. Молекулы ориентируются на поверхности раздела таким образом, чтобы наиболее легко переходить из одной фазы в другую. Кроме того, если заменить словосочетание «силовое поле» на «энергию взаимодействия», то данный принцип можно перефразировать – молекулы будут ориентироваться относительно поверхности таким образом, чтобы энергия их взаимодействия была максимальна по модулю [69]. Очевидно, что для соблюдения как первого, так и второго условия, угол наклона молекул адсорбата к поверхности должен быть близок к 90° (см. рис. 1.2) – таким образом молекулы занимают меньшую площадь, не затрудняя друг другу переход в ту или иную фазу, и образуя не только межмолекулярные водородные связи, но и более многочисленные межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия. Кроме того, о вертикальном расположении молекул ПАВ на поверхности раздела фаз указывают и другие исследования монослоев ПАВ. Так, Ленгмюр обнаружил, что молекула жирных карбоновых кислот независимо от длины ее углеводородной цепи всегда занимает площадь в монослое $20.5\text{--}21.0 \text{ \AA}$ [70], а значит, ориентирована вертикально.

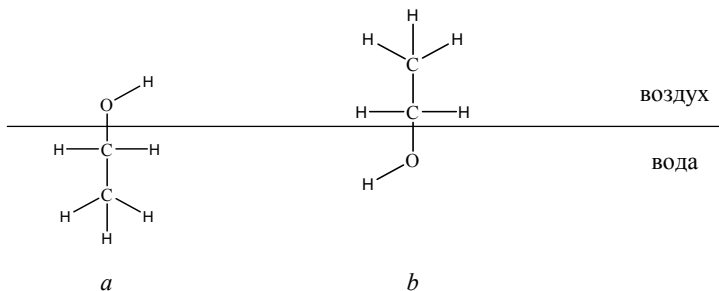


Рис. 1.2. Схематическое изображение ориентации молекул ПАВ (на примере этанола) на поверхности раздела фаз вода/воздух

Позже Ленгмюр предложил принцип «независимости поверхностного действия». Данный принцип основан на том, что каждая часть молекулы ПАВ обладает локальной поверхностной энергией Гиббса. Учитывая то, что молекулы ПАВ будут ориентироваться на поверхности вертикально, можно предположить два варианта их расположения: с погружением в воду полярной функциональной группы либо углеводородного радикала (см. рис. 1.2). В качестве примера он рассматривал молекулу этанола на поверхности раздела фаз. В случае ориентации молекулы, представленной на рис. 1.2а, ОН-группа находится

воздушной фазе, и ее поверхностная энергия составляет 190 эрг/см^2 [69, 70]. В случае, представленном на рис. 1.2b, в воздух выталкивается углеводородный участок, поверхностная энергия которого 50 эрг/см^2 [69, 70]. То есть второй случай более энергетически выгоден. Кроме того, полученный результат достаточно хорошо соответствует экспериментальным значениям – поверхностное натяжение этанола составляет 22 эрг/см^2 [69, 70]. Таким образом, был сделан вывод о том, что молекулы ПАВ ориентируются вертикально к поверхности раздела фаз, причем полярная функциональная группа погружена в воду, а неполярный фрагмент выталкивается в воздух. Дальнейшие исследования показали, что молекулы ПАВ погружены в воду примерно на 2-3 метиленовые группы углеводородной цепи [71].

Развитие рентгеноструктурных методов анализа позволило более подробно исследовать строение адсорбционных слоев на границе раздела жидкость/газ [25]. Молекулы ПАВ обычно ориентируются практически перпендикулярно относительно межфазной поверхности, однако возможно и иное их расположение относительно поверхности раздела фаз [1, 11, 23]. В работах [26, 33-35, 38], касающихся кластеризации спиртов, тиоспиртов, аминов, цианоалканов и карбоновых кислот, нами было показано, что значения термодинамических параметров кластеризации, рассчитанные для монослоев ПАВ с ориентацией углеводородного остова молекул под углом 9° относительно нормали к поверхности раздела фаз вода/воздух, хорошо согласуются с экспериментальными данными [72-76]. В [77] исследовали также структуру монослоев жирных спиртов на межфазной поверхности ртуть/воздух. При этом выявлено, что молекулы спиртов и карбоновых кислот в монослое расположены практически перпендикулярно межфазной поверхности. В то время как исследование монослоев алканов на поверхности ртути показало, что они не образуют вертикально расположенной фазы вообще. Это свидетельствует о существенной роли функциональной группы соединения в структуре образующегося монослоя. Существуют работы, в которых исследовали монослои алканов на твердой поверхности этих же алканов [78]. Было показано, что молекулы алканов в таких монослоях имеют гексагональную кристаллическую решетку и расположены перпендикулярно поверхности раздела фаз. Но описанная поверхностная группировка молекул значительно отличается от таковой для лэнгмюровских монослоев алканов на воде, поскольку в исследуемых системах существует свободный обмен молекул поверхностного слоя с остальными молекулами твердой фазы.

Следует отметить, что рентгеноструктурные исследования показали, что возможно различное расположение молекул монослоев ПАВ относительно межфазной поверхности. Так, в [79] было установлено, что молекулы α -

аминокислот располагаются наклонно под углом 36° относительно нормали к поверхности раздела фаз вода/воздух. Авторы [80] показали, что молекулы ПАВ могут располагаться под наклоном от 18° до 40° относительно нормали к межфазной поверхности вплоть до 49° для N-ацилпроизводных α -аминокислот [81]. В табл. 1.1 приведены параметры элементарных ячеек различных классов ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа. Здесь a и b – длины сторон элементарной ячейки монослоя, θ – угол между ними, t – угол наклона оси молекул монослоя относительно нормали к поверхности раздела фаз вода/воздух.

Таблица 1.1. Геометрические параметры элементарных ячеек мнослоев ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух

Система	T, °C	a, Å	b, Å	θ , °	t, °
Жирные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ (n=23, 30, 31) [76]	5	5.0	7.5	90	0
Насыщенные карбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ (n=20) [82]	5	5.0	7.5	90	0
Производные меламина [83-85]	20	4.4	4.9	117	2
Амиды карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}CONH_2$ (n=18) [86]	5-12	4.5	8.5	90	0-18
f-Гидроксикарбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}CHONCOOH$ (f=9, 11, 12, n=16) [87]	5	4.6-5.0	4.9-5.0	112-121	13-22
Гидроксиалкилэфиры наонадекановой кислоты $C_{19}H_{39}O_2(CH_2)_nOH$ (n=9, 10) [76]	5	5.7	7.5	90	29
N-гексадециласпарагиновая кислота (RS) [81]	20	5.0	5.2	116	30
N-гексадециласпарагиновая кислота (S) [81]	20	5.0	5.2	116	31
Предельные S- α -аминокислоты $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ (n=16) [79]	5	4.9	5.2	112	36
Предельные RS-аминокислоты $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ (n=16) [79]	5	4.8	9.7	90	37
N-гексадецилаланин (R) [81]	20	4.9	5.7	105	46
N-гексадецилаланин (RS) [81]	20	4.9	5.6	105	45
N-гексадецилсерина метиловый эфир (S) [81]	20	4.9	5.9	105	46
N-гексадецилсерина метиловый эфир (RS) [81]	18	4.9	5.9	105	47

Из данных табл. 1.1 видно, что для спиртов, карбоновых кислот их амидов характерно практически перпендикулярное ориентирование молекул относительно поверхности раздела фаз, в то время как для ПАВ, имеющих более объемную гидрофильную часть, присущи большие углы наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности. На наш взгляд, расположение молекул ПАВ относительно межфазной поверхности определяется ориентацией гидрофильных частей взаимодействующих молекул, а также реализующимися СН \cdots НС-взаимодействиями между гидрофобными заместителями [88]. Кроме того, можно заметить, что для спиртов, карбоновых кислот и их производных характерно образование гексагональной элементарной ячейки, тогда как в случае гидроксикислот, аминокислот и их производных (за исключением рацемических монослоев α -замещенных кислот) образуются косоугольные элементарные ячейки. Авторы [89], исследовавшие структуру монослоев хиральных ПАВ, также считают, что значение угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности во многом определяется величиной функциональных групп, находящихся возле хирального центра молекул, и может составлять от 15° до 49°. Некоторые авторы [48, 90] полагают, что наклонное расположение относительно поверхности раздела фаз присуще тем ПАВ, поперечное сечение гидрофильной части которых значительно больше поперечного сечения гидрофобной цепи. Например, молекулы замещенных меламин ориентируются в монослоях практически перпендикулярно межфазной поверхности, поскольку поперечное сечение двух алкильных заместителей соизмеримо с поперечным сечением гидрофильной части молекулы [91]. Авторы [92], исследовавшие монослои ПАВ на твердых поверхностях, считают, что угол наклона молекул во многом зависит от соизмеримости объема «головы» ПАВ и атомов твердой поверхности. Так, если «голова» молекулы ПАВ соизмерима с объемом атома твердой поверхности, то молекула ПАВ ориентируется перпендикулярно этой поверхности. В случае же значительных различий в размерах «головы» ПАВ и атомов твердой поверхности реализуется наклонная ориентация молекул ПАВ в монослое.

1.3 Характеристика межмолекулярных взаимодействий в монослоях ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух

Рассмотрим подробнее типы межмолекулярных взаимодействий, возникающих при образовании монослоев ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух. Среди них выделяют Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, сольватационные (гидратационные) и гидрофобные взаимодействия [93]. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия имеют электромагнитную природу и

обусловлены полярностью молекул, их способностью к поляризации и наличием в молекулах мгновенных дипольных моментов. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия подразделяются на дисперсионные (взаимодействия Лондона), ориентационные (взаимодействия Кeesома) и индукционные взаимодействия (взаимодействия Дебая) и характеризуются энергией менее 5 кДж/моль [9]. Важными особенностями дисперсионных сил являются ограниченность сферы их действия, их аддитивность и универсальность. Дисперсионные силы являются составляющей притяжения [94, 95], которое возникает при взаимодействии между флуктуирующими мультиполями соседних молекул. При этом энергия дисперсионного взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между взаимодействующими молекулами и вносит вклад в общую энергию взаимодействия. Ориентационные и индукционные составляющие Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий определяют форму молекул и на малом расстоянии уравнивают дисперсионные силы.

Именно дисперсионные взаимодействия между алкильными группами углеводородных цепей молекул ПАВ (СН \cdots НС-взаимодействия) в основном определяют возможность образования и структуру монослоя ПАВ с заданной длиной гидрофобного участка [96]. Кроме того, наличие внутримолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий определяет конформационные особенности молекул [97-99]. Отметим, что СН \cdots НС-взаимодействия (рис. 1.3а) являются слабыми стабилизирующими взаимодействиями между двумя атомами водорода, которые несут малый, как правило, одинаковый заряд и отличаются от диводородных [100] (рис. 1.3б, где X – донор протона, E – переходный металл). Различие между СН \cdots НС-взаимодействиями и диводородными взаимодействиями состоит в том, что первые не определяются электростатическим притяжением. В литературе существуют как экспериментальные [98, 99, 101, 102], так и теоретические подтверждения существования СН \cdots НС-взаимодействий [97, 103-107]. Но различий между водород-водородными и диводородными взаимодействиями [108], как правило, не проводится. В некоторых исследованиях [109] СН \cdots НС-взаимодействия рассматриваются как несвязывающие и отталкивающие, однако в [103, 110] выявлено стабилизирующее действие этих взаимодействий в пределах 0,4–10,4 ккал/моль.



Рис. 1.3. Межмолекулярные водород-водородные взаимодействия:
 а) СН \cdots НС-взаимодействия, б) диводородные взаимодействия

Наличие нескольких типов структурно и энергетически различающихся СН \cdots НС-взаимодействий, возникающих при различном взаимном ориентировании взаимодействующих молекул ПАВ [26, 35], говорит об анизотропности данных взаимодействий, что также подтверждается в [97]. Расчеты, проведенные в рамках методов *ab initio* [98], показали, что длина межмолекулярных СН \cdots НС-связей колеблется в пределах 2.167–2.992 Å, в то время как длина внутримолекулярных СН \cdots НС-связей составила 1.976–1.985 Å. Данные значения несколько выше, чем значения расстояний между атомами водорода метиленовых фрагментов алкильных цепей взаимодействующих молекул, полученных в рамках полуэмпирического метода РМЗ в пределах 1.7–1.8 Å [31]. При этом экспериментальное значение длины СН \cdots НС-связей колеблется в пределах 1.7–2.2 Å, что короче удвоенного Ван-дер-Ваальсовского радиуса атома водорода [98, 111] и отличается от длины водородной связи (2.5–2.8 Å) [9, 112]. Вышеприведенные отличия СН \cdots НС-взаимодействий, как по длине связи, так и по энергетике, позволяет выделить их в отдельный класс слабых взаимодействий.

Отметим, что для фторированных молекул ПАВ также характерно дисперсионное взаимодействие между фторуглеродными фрагментами цепи [113, 114]. При этом энергия CF \cdots FC-взаимодействий примерно в 3 раза выше, чем СН \cdots НС-взаимодействий, и CF \cdots FC-связи характеризуются большей жесткостью. Это обуславливает возможность протекания самопроизвольной кластеризации фторированных ПАВ с меньшей длиной фторуглеродной цепи, чем соответствующих углеводородных ПАВ, а также сказывается на лучшей структурной упорядоченности кристаллических монослоев [115–117].

Кроме взаимодействий между гидрофобными цепями, в процессе образования монослоев большую роль играют также и взаимодействия между гидрофильными «головами» ПАВ и растворителем [118], происходящие через образование водородных связей. Взаимодействия между «головой» ПАВ и молекулами жидкой фазы могут, как способствовать, так и препятствовать образованию монослоя [119], а также определять его структуру [120]. Данные взаимодействия играют особо важную роль в таутомерных переходах.

Немаловажную роль в процессе образования монослоев ПАВ играет так называемый гидрофобный эффект [9, 93, 121]. Этот эффект проявляется в несмешиваемости масел и воды и заключается в том, что молекулы воды притягиваются друг к другу, приводя к ассоциации молекул масла при реализации сильных взаимодействий внутри раствора (рис. 1.4). Данный эффект играет важную роль не только в образовании монослоев ПАВ, но и в супрамолекулярной химии при взаимодействии «ключ-замок» [122, 123]. При этом в энтропии гидрофобного эффекта можно выделить две составляющие:

вклад, вносимый собственно при агрегации гидрофобных молекул, и вклад, вносимый при разрушении гидратной оболочки вокруг них (так называемая «айсбергоподобная» структура [124-126]). Выигрыш в энтропии происходит за счет разрушения гидратной оболочки вокруг неполярной молекулы и перехода молекул воды в объем, что приводит к меньшему нарушению структуры растворителя (воды). Потеря энтропии происходит за счет агрегирования неполярных молекул и увеличения степени их структурированности в пространстве. В целом, выигрыш в энтропии перекрывает ее потерю, что способствует протеканию процесса.

Исследования термодинамических параметров ассоциации двух молекул метана в различных растворителях [127, 128] показали, что энтальпийный вклад в энергию Гиббса гидрофобного взаимодействия в воде положителен в отличие от других рассмотренных органических растворителей. Положительный энтальпийный вклад компенсируется значительным энтропийным вкладом, в то время как для органических растворителей он практически равен нулю [9, 93, 127, 128]. В итоге, наименьшей энергией Гиббса гидрофобного взаимодействия обладает димер метана в воде (-1.99 ккал/моль), для других растворителей энергия Гиббса находится в пределах -(1.28-1.49) ккал/моль.



Рис. 1.4. Схематическое представление гидрофобного эффекта [93]

Ионные взаимодействия в монослоях реализуются между заряженными «головками» молекул ПАВ и молекулами жидкой фазы и/или растворенными в ней веществами. Благодаря наличию ионных взаимодействий происходит формирование монослоя растворенных катионов металлов с элементарной ячейкой, параметры которой зависят от параметров элементарной ячейки

образованного на данном растворе монослоя ПАВ [129-132]. Такие монослои могут служить матрицами для ориентированной кристаллизации [133].

1.4 Хиральные эффекты в монослоях оптически активных ПАВ

Хиральные эффекты в монослоях вызваны различиями в структуре монослоев в зависимости от их энантиомерного состава. Предполагается, что хиральные эффекты можно наблюдать в оптически активных пленках, находящихся в кристаллической фазе, где ориентационные взаимодействия и взаимодействия, зависящие от расстояния, между хиральными молекулами ПАВ становятся значительными. Изучение процесса разделения энантиомеров в монослоях из рацемических смесей приняло все более широкие масштабы в последние два десятилетия. Интерес к хиральным эффектам в монослоях продиктован ускоренным развитием супрамолекулярной химии [123, 134, 135] и химии самоорганизующихся систем [93]. Кроме того, явление гомохиральности жизни на Земле всегда интересовало человечество [136, 137]. Вопрос хирального разделения (распознавания) энантиомеров в монослоях, как правило, заключается в сравнении как термодинамических, так и структурных параметров энантиомерно чистых и рацемических монослоев. Большинство работ сфокусировано на исследовании поведения монослоев ПАВ с одним хиральным центром, к которым относятся α -аминокислоты, их N-ацилпроизводные и α -гидроксикислоты. Для таких систем выделяют два случая: гомо- и гетерохиральное распознавание. В случае гомохирального разделения энантиомеров более предпочтительными являются взаимодействия между одноименными энантиомерами, а в случае гетерохирального – между разноименными [6, 138, 139].

Существует несколько континуумных теорий к описанию хиральных монослоев: теория Ландау, теория двумерного кристаллического газа Блума-Эмери-Гриффитса. Отличительной чертой континуумных теорий является то, что микроскопические характеристики, присущие исследуемым системам на молекулярном уровне, не учитываются. В основном, в расчет свободной энергии Франка из теории жидких кристаллов принимаются во внимание члены, характеризующие искажение, сдвиг и изгиб, а также один дополнительный член, характеризующий хиральную симметрию. Последний зависит от размерности исследуемой системы. Параметр хирального порядка задается таким образом, чтобы охарактеризовать типичные хиральные свойства для всей системы. В таких расчетах вводится единственный параметр, характеризующий индивидуальную молекулу, – вектор среднего направления «хвоста» молекул монослоя, направленный в сторону, обратную поверхности раздела фаз. Поэтому в такой

интерпретации не представляется возможным отличить одну хиральную молекулу от другой.

В рамках модели Ландау можно объяснить морфологические особенности монослоев Лэнгмюра [140, 141] и изменения структуры монослоя, происходящих при изменении температуры и давления. А теория двумерного кристаллического газа Блума-Эмери-Гриффитса [142] позволяет определить выгодность гомо- или гетерохиральных взаимодействий в монослое и указывает на предпочтительность последних, что согласовывается с моделью Эндельмана [138], учитывающей взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Однако к недостаткам континуумных моделей следует отнести невозможность предсказать широкий спектр структурных изменений, связанных с различными молекулярными системами.

Среди молекулярных теорий распознавания хиральных монослоев следует отметить уже упомянутую теорию Эндельмана, которая базируется на учете сил Ван-дер-ваальса, электростатических сил, а также сил отталкивания между доменами, приводящими к искривлению их формы. В рамках этой теории было показано, что на коротких межмолекулярных расстояниях и при реализации между молекулами ван-дер-ваальсовского взаимодействия предпочтительно образование гетерохиральных взаимодействий, в то время как гомохиральные взаимодействия имеют место при реализации между молекулами электростатических взаимодействий. Следует также отметить, что в хиральном разделении монослоев α -аминокислот и их производных большую роль играют водородные взаимодействия, имеющие электростатическую природу [79, 91, 143-145].

В последнее время получила развитие теория эффективных пар потенциалов (ЭПП) между хиральными молекулами [81, 146]. Основная идея теории заключается в том, что причиной возникновения хиральных эффектов (специфическое искривление или разделение рацемических смесей на домены противоположной хиральности) является структура хирального центра молекулы. Теория базируется на расчете потенциалов Ленарда-Джонса между функциональными группами, составляющими хиральный центр молекул. При этом, в отличие от теории Эндельмана, теория ЭПП в некоторой степени учитывает взаимодействия между «хвостами» молекул ПАВ, а также принимает в расчет расстояния между функциональными группами, расположенными у хирального центра взаимодействующих молекул. Данная теория довольно адекватно описывала структуру монослоев N-ацилпроизводных α -аминокислот [81], указывая на зависимость искривления формы домена от относительного размера функциональных групп и предсказывая наличие искривленной S-образной формы гомохиральных доменов.

Однако следует отметить, что основной акцент в рассмотренных ранее теориях поставлен на структуру гидрофильной «головы» ПАВ, в то время как недостаточно внимания уделено $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиям между гидрофобными радикалами молекул ПАВ, которые также определяют геометрическую структуру монослоев ПАВ [147], что отражается на значении параметров элементарных ячеек монослоев различных классов ПАВ, определяемых в рентгеноструктурных исследованиях.

Экспериментально хиральное разделение энантиомеров можно наблюдать на П–А-изотермах соответствующих монослоев (рис. 1.5). При этом в случае гомохирального разделения энантиомерно чистые монослои более плотно упакованы, чем соответствующий рацемический монослой, и требуется более высокая температура для наблюдения на изотерме жидко-растянутой фазы, что указывает на большую их устойчивость. Хиральное разделение также можно обнаружить при исследовании кристаллической структуры доменов монослоя с помощью методов рентгеновской дифракции, микроскопии Брюстера, атомно-силовой и флуоресцентной микроскопии. Хиральные эффекты в монослоях могут проявляться не только в форме и характерных особенностях П-А-изотерм энантиомерно чистых и рацемических монослоев, но и в форме доменов конденсированной фазы 2D-пленки, а также различиях в структуре элементарных ячеек гомо- и гетерохиральных монослоев. Так на рис. 1.6 можно видеть фотографии гомо-и гетерохиральных доменов метилового эфира *N*-октадецилсерина на поверхности воды. Видим, что домены энантиомерных форм метилового эфира *N*-октадецилсерина имеют характерную спиралевидную форму, причем спираль *R*-домена закручена по часовой стрелке, а энантиомерного ему *S*-домена – против часовой стрелки. В то время как рацемический домен более компактен и в периферийных областях имеет участки с формой, характерной для доменов обоих оптических изомеров.

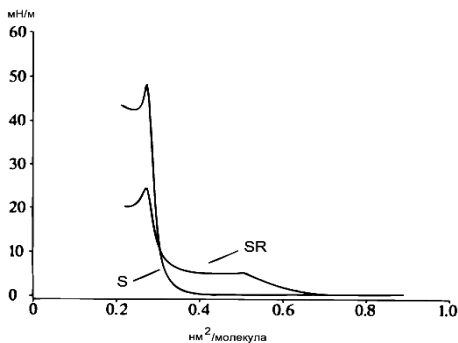


Рис.1.5. П–А-изотермы *N*-гексадецил-SR-аланина и *N*-гексадецил-S-аланина [146]

Отметим все же, что во многих случаях из различных экспериментальных данных довольно сложно однозначно говорить о предпочтительности тех или иных хиральных взаимодействий в монослое. Такие расхождения во многом обусловлены несопоставимостью результатов различных методов исследования пленок. Так, методика проведения эксперимента снятия П–А-изотерм ориентирована на получение макроскопических данных, таких как поверхностное давление монослоя. В то время как методы рентгеновской дифракции сосредоточены на получении данных в молекулярных масштабах. Таким образом, лежащие в основе хиральных эффектов взаимодействия имеют разный относительный вклад при их исследовании экспериментальными методами разного уровня. Поэтому такая противоречивость экспериментальных данных относительно предпочтительности тех или иных взаимодействий в рацемических монослоях закономерна.

Среди экспериментальных методов исследования пленок ПАВ следует также отметить ИК-спектроскопию. Исходя из наблюдаемых длин волн колебаний метиленовых групп молекул ПАВ в гомо- и гетерохиральных монослоях можно сделать вывод о конформационной подвижности гидрофобных частей молекул ПАВ в рассматриваемых монослоях, а следовательно и о предпочтительности взаимодействий того или иного типа. Кроме того, данные ИК-исследований указывают на образование межмолекулярных водородных связей между молекулами *N*-ацилпроизводных аминокислот. Данные ИК-исследований монослоев ПАВ на поверхности водных растворов тяжелых металлов позволяют также определить характер связывания катионов металла с кислотной группой гидрофильной части молекул ПАВ [145, 147, 148].

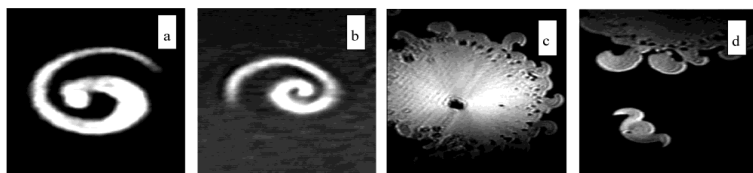


Рис. 1.6. Микрофотографии структуры гомо- и гетерохиральных пленок *N*-октадецилсерина метилового эфира на поверхности воды (рН=3): а) R-энантиомер; б) S-энантиомер; в) и д) рацемическая смесь [81]

Более подробное описание результатов экспериментальных исследований хиральных эффектов и влияния внешних факторов на их проявление в монослоях α -аминокислот, их производных и α -гидроксикислот будет представлено в последующих главах. Отметим все же, что в большинстве случаев в

рацемических смесях N-ациламино кислот и их эфиров [81, 144, 149-156] образуются гомохиральные участки монослоев ПАВ, которые в дальнейшем могут сшиваться между собой.

1.5 Экспериментальный анализ монослоев неионогенных ПАВ

Развитие современных инструментальных методов исследования позволило изучить структуру Лэнгмюровских монослоев. Структурные особенности монослоев ПАВ во многом определяются конформационной гибкостью, длиной и структурой углеводородной цепи молекулы ПАВ, а также типом и положением функциональных групп в молекуле [117].

1.5.1 Структурные особенности монослоев ПАВ

Авторы [115, 116, 156, 157] отмечают большую жесткость кристаллических монослоев фторуглеродов, нежели аналогичных монослоев углеводородов, ввиду большей энергетической предпочтительности образования межмолекулярных взаимодействий между фторуглеродными цепями молекул ПАВ. В то же время в работах [158], посвященных исследованию монослоев частично фторзамещенных ПАВ, отмечается, что такие монослои являются более растянутыми, нежели монослои аналогичных ПАВ с углеводородным заместителем. Такая ситуация, возможно, обусловлена тем, что, будучи более объемными CF_2 -фрагменты цепи затрудняют сближение CH_2 -групп на расстояние, необходимое для реализации $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий.

В работах [159-162] проводится анализ гексадекановой и гидроксикарбоновых кислот нормального строения, различающихся лишь наличием и положением гидроксильной группы в углеводородном участке. Анализ П-А-изотерм данных ПАВ показал, что получение конденсированных пленок возможно в случае гексадекановой кислоты и гидроксикислот с ОН-группами в положении 2, 3 и 9. При этом пленки 3- и 9-гидроксигексадекановых кислот являются более растянутыми, что вызвано большей площадью, приходящейся на молекулу кислоты, обусловленной перемещением гидрофильной ОН-группы дальше по углеводородной цепи молекулы. Аналогичный растягивающий эффект был обнаружен при изучении монослоев 12-гидроксиоктадекановой кислоты [163, 164]. В случае же 16-гидроксигексадекановой кислоты наблюдалось образование лишь жидкокристаллических пленок. Исследование монослоев метиловых эфиров описанных выше кислот [165] показало, что образующиеся пленки более

растянуты, чем пленки соответствующих кислот ввиду наличия более объемной гидрофильной части молекулы.

1.5.2 Влияние внешних факторов на процесс кластеризации ПАВ

Известно, что процесс протекания кластеризации ПАВ довольно чувствителен к изменению внешних факторов: температура, электростатическое взаимодействие, образование водородных связей, наличие катионов металлов и других неорганических и органических соединений в водном растворе, а также pH раствора. В еще большей степени это касается оптически активных ПАВ, поскольку, варьируя данные факторы можно подавить или усилить процесс разделения энантиомеров при протекании кластеризации. В общем случае [149] трудно определить вклады различных факторов в предпочтительность образования гомохиральных или рацемических доменов в монослоях ПАВ.

Как отмечалось ранее, в [79] были исследованы монослои α -аминокислот с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ ($n=10, 12, 16$), полученные на поверхности чистой воды и водном растворе глицина ($C=140 \text{ г/дм}^3$). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что наличие глицина в водной фазе позволяет получить монослой для рацемической смеси α -аминододекановой кислоты ($n=10$ при 5°C), в то время как в его отсутствие наличие монослоя регистрируется для α -аминокислот с большей длиной углеводородной цепи. Из этого можно сделать вывод о большей энергетической выгоды водородных связей $C=O \cdots N-H$, образованных между молекулами α -аминокислот и глицином, нежели водой.

Исследование монослоев N-алкиламиноокислот и их метиловых эфиров [149] с помощью микроскопии Брюстера показало, что домены монослоев метиловых эфиров N-алкиламиноокислот меньше по размерам, менее компактны и более многочисленны, чем домены соответствующих N-алкиламиноокислот. Это можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей $C=O \cdots N-H$ и водородных связей между карбоксильными группами взаимодействующих, молекул N-алкиламиноокислот. В то время как при взаимодействии метиловых эфиров соответствующих N-алкиламиноокислот возможна реализация лишь одной из указанных водородных связей $C=O \cdots N-H$.

В работе [86] авторами было исследовано влияние соединений RCO_2H и $RCONH_2$ ($R=H, CH_2Cl$), способных к образованию водородных связей, на структуру монослоев $C_{19}H_{39}CONH_2$. Так, по результатам рентгеноструктурного анализа, наличие в водной фазе растворимых амидов способствует агрегированию эйкозанамида, благодаря образованию сети водородных связей между молекулами косольвента и молекулами ПАВ. Молекулы косольвентов

кислотной природы образуют димеры с молекулами эйкозанамида за счет возникающих водородных связей. Однако сближение таких димеров затруднено ввиду отталкивания одноименно заряженных атомов кислорода карбоксильных групп косольвента, что затрудняет образование монослоя.

В работе [167] было исследовано также влияние оптически неактивных добавок (жирных кислот) на поведение гомо- и гетерохиральных монослоев метилового эфира N-стеарилсерина. Было показано, что в таких бикомпонентных монослоях хиральные эффекты оптически активного компонента могут проявиться лишь при условии его превалирования в монослое, что говорит о препятствовании ахирального компонента образованию оптически активных доменов. Кроме того, добавки пальмитиновой кислоты к гомохиральному или рацемическому N-стеарилсерину существенно изменяет реологические свойства исходных монослоев, что позволяет использовать ее в качестве 2D-растворителя.

В работах [86, 127, 148, 166, 168-174] было показано, что процесс кластеризации очень чувствителен к температуре, pH, наличию в субфазе примесей и т.д. Так, в [175] на примере *цис*- и *транс*-моноеновых кислот были выявлены температурные зависимости π_c давления главного фазового перехода от жидких к твердым монослоям. Показано, что, как и в случае идеальных газов, зависимости π_c -T несут линейный характер. Аналогичные зависимости были найдены для производных меламина [176]. Влияние температуры на процесс кластеризации хиральных веществ был проведен авторами [177] на примере 9-гидроксипальмитиновой кислоты. Они показали, что повышение температуры на 5°C вызывает увеличение давления фазового перехода жидкой пленки в кристаллическую в среднем на 1,5–2,0 мН/м, а также влияет на форму доменов монослоя, приводя к разветвленности структуры ассоциатов. Однако больший интерес представляет зависимость температуры фазового перехода от длины цепи рассматриваемых ПАВ. В настоящее время имеющиеся данные по этому вопросу достаточно фрагментарны и несистематизированы и представлены лишь для некоторых представителей гомологических рядов различных классов ПАВ [51, 52, 55, 175, 176, 178, 179].

В результате экспериментального исследования монослоев оптически чистых и рацемических N-алкиламиноокислот и их метиловых эфиров было показано, что выбор гомо- или гетерохирального направления протекания процесса кластеризации во многом зависит от влияния внешних факторов. В частности, в работах [149, 180] отмечается, что стабильность и строение гомохиральных и рацемических монослоев N-гексадецилаланина очень чувствительны к изменениям температуры. Её колебания даже в пределах 5°C приводит к смене предпочтительности образования гомо- и гетерохиральных пленок.

Влияние различных катионов на свойства и структуру монослоев гомохиральных и рацемических ПАВ также неоднозначно. Наличие в водной фазе катионов Ca^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} препятствует разделению энантиомеров N-ациламино кислот из рацемической смеси и приводит к образованию более растянутых монослоев, в то время как присутствие катионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ может уплотнить структуру монослоя и усилить предпочтительность гомохиральных взаимодействий энантиомеров [180-182]. В случае гомохиральных пленок ПАВ, как показано в [148], наличие в водной фазе Zn^{2+} и Ag^+ способствует образованию более плотных (конденсированных) пленок N-октадецил-L-аланина, в то время как присутствие ионов Ni^{2+} , La^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} приводит к образованию более растянутых пленок ПАВ.

В тоже время, для монослоев 2-гидроксигексадекановой кислоты характерна иная ситуация: присутствие катионов Ca^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} в водной фазе способствуют уплотнению как гомо-, так и гетерохиральных монослоев, однако наличие Zn^{2+} обуславливает предпочтительность гомохиральных взаимодействий в монослое, а наличие Pb^{2+} , наоборот – гетерохиральных взаимодействий в кластере [130]. Эти данные ИК-спектроскопии несколько противоречат установившемуся мнению о том, что для более конденсированных монослоев характерна гомохиральность. Однако авторы [130] объясняют этот факт различным строением и свойствами образующихся комплексов ПАВ и катионов двухвалентных металлов.

Авторы [117], изучавшие поведение монослоев эйкозановой кислоты на поверхности водного раствора CdCl_2 , указывают также на большую предпочтительность взаимодействий $\text{Cd}^{2+} \cdots \text{COO}^-$, чем взаимодействий между двумя карбоксильными группами монослоя эйкозановой кислоты на поверхности чистой воды. Это также подтверждается методом рентгеновской дифракции, выявившим наличие кристаллической структуры в монослое тетрадекановой кислоты на поверхности водного раствора CdCl_2 и отсутствие дальнедействующего порядка в монослое на поверхности чистой воды [117].

Таким образом, из приведенных данных в общем случае трудно судить о структурных и термодинамических параметрах образования монослоев оптически активных ПАВ, поскольку они во многом зависят от внешних факторов проведения эксперимента.

1.5.3 Особенности кластеризации спиртов на границе раздела фаз вода/воздух

Различные представители класса насыщенных спиртов достаточно часто становятся предметом как экспериментальных [183, 184] так и квантово-

химических [185, 186] исследований. В тоже время этого нельзя сказать о квантово-химическом описании как самого процесса кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух, так и о структурных особенностях пленок. Существуют работы [183, 185], рассматривающие процессы кластеризации (причем круг кластеров достаточно широк: от димеров до додекамеров) и дегидратации спиртов, но без учета действия поверхности раздела фаз. Поэтому данные, рассчитанные для перечисленных кластеров, не могут внести какую-либо ясность в понимание межмолекулярных взаимодействий, существующих в монослоях ПАВ.

В последние годы бурное развитие экспериментальных методик позволило более широко исследовать монослои различных соединений на поверхностях раздела фаз [187-197]. Что касается монослоев спиртов, то процесс их адсорбции на поверхности и его возможные механизмы [198-200], исследование кислотности спиртов в водных растворах [201] неоднократно исследовались, но на примере какого-либо одного представителя гомологического ряда (например, додеканол [202]).

Гомологический ряд насыщенных спиртов может служить хорошим модельным объектом для изучения общих закономерностей поведения поверхностно-активных веществ на поверхностях раздела фаз. Алифатические спирты были использованы при рассмотрении неидеального поведения равновесных адсорбционных слоев в рамках фундаментальных исследований Фрумкина [203], а также при изучении кинетических закономерностей адсорбции ПАВ на межфазной поверхности раствор/воздух [204]. Было показано, что динамика и равновесное поведение монослоев спиртов на поверхности раздела фаз вода/воздух зависит от длины их цепи и существенно различается для различных представителей гомологического ряда. Адсорбционные слои спиртов со средней длиной углеводородной цепи (нонанол и ниже) не проявляют никаких специфических свойств [205-207]. В то время как для более длинноцепочечных спиртов (деканол и выше) наблюдалось существенное отклонение их адсорбционного поведения от предсказанного в рамках модели Ленгмюра или Фрумкина [207-210]. Было сделано предположение, что подобные отклонения обусловлены протеканием агрегационных процессов между молекулами данных ПАВ. В рамках модели, развиваемой Файнерманом [211, 212] было сделано предположение, что в адсорбционных слоях спиртов присутствуют малые кластеры, такие как димеры и тримеры спиртов. Это предположение было подтверждено полным соответствием экспериментальных равновесных изотерм для поверхностного натяжения деканола [207-210] с теоретически предсказанными. Согласно рассматриваемой модели, значения динамического поверхностного натяжения для деканола хорошо согласуется с данными,

предсказанными исходя из предположения о протекании адсорбции по диффузионному механизму с образованием малых агрегатов ПАВ [213]. Нельзя сказать, что деканол является последним спиртом в гомологическом ряду, который проявляет частичную растворимость в воде. Додеканол также растворим в воде в достаточной мере, чтобы изучать его адсорбционное поведение. Вместе с тем, экспериментальное исследование динамического и равновесного поведения как монослоев Гиббса, так и монослоев Ленгмюра для додеканола показало, что в обоих случаях наблюдается фазовый переход первого рода [214]. Более длинноцепочечные гомологи спиртов намного менее растворимы в воде и также проявляют 2D-фазовый переход в монослоях Ленгмюра подобно додеканолу.

Модели, предлагавшиеся ранее для описания агрегирования молекул в адсорбционных монослоях [211, 212] и монослоях Ленгмюра [215-221] используют нестрогие теоретические концепции, поскольку они включают кроме термодинамических положений, также и эмпирические соотношения. На основе данных моделей возможно оценить термодинамические параметры относительно образования молекулярных комплексов на основе экспериментальных П-А-зависимостей [205, 222].

Таким образом, в работах [26, 27] было показано, что самопроизвольная кластеризация насыщенных спиртов на поверхности раздела фаз вода/воздух начинается при достижении ими длины цепи в 10-12 атомов углерода в цепи. Позже экспериментально [223, 224] было показано, что самопроизвольная кластеризация спиртов протекает уже при 10-11 атомах углерода в цепи. Кроме того, были рассчитаны значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования димеров для спиртов с длиной цепи в 12, 14 и 16 углеродных атомов. Как будет показано ниже, полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными в рамках развиваемой здесь квантово-химической модели.

1.5.4 Особенности кластеризации карбоновых кислот на границе раздела фаз вода/воздух

Монослои насыщенных карбоновых кислот использовались в качестве модельных систем еще Ленгмюром, так как наряду со спиртами они широко распространены в природе и давно используются человеком. Так, промышленное использование пленок насыщенных карбоновых кислот включает производство пестицидов, мыл и моющих средств, лекарственных и косметических средств, пищевой продукции [48]. В природе наиболее распространены кислоты с четным числом атомов углерода в цепи, причем длина цепи составляет обычно 16-22 атома углерода [225, 226]. Именно для таких соединений с достаточно длинным

углеводородным фрагментом характерно образование пленок на поверхностях раздела полярной и неполярной фаз.

В большинстве работ, посвященных закономерностям образования монослоев карбоновых кислот на поверхности раздела фаз, авторы исследуют влияние на этот процесс pH среды [227-230], введения ионов металлов [228, 231, 232] в водную фазу или других ПАВ [233, 234]. Экспериментальные исследования показали, что образование монослоев насыщенных карбоновых кислот на водной поверхности при нормальных условиях возможно в случае, когда число атомов углерода в углеводородной цепи равно или превышает 13, т. е. начиная с тетрадекановой кислоты. Додекановая кислота способна образовывать упорядоченную структуру при понижении температуры до 288 К [235], в связи с тем, что понижение температуры на каждые 10° С приводит к понижению порога самопроизвольной кластеризации на 1-2 углеродных атома [44]. Кроме того упорядоченный монослой додекановой кислоты уже при нормальных условиях наблюдали на поверхности воды, содержащей электролит [236]. Тогда как изотерма сжатия додекановой кислоты показывает, что монослой данной кислоты при 298 К на поверхности чистой воды газообразен и не имеет еще упорядоченной структуры [237].

Существующие фазовые диаграммы состояния монослоев насыщенных карбоновых кислот показывают, что при высоких давлениях и температурах близких к стандартной возможно существование жидко-конденсированной или твердой фаз. Обе фазы характеризуются гексагональной кристаллической решеткой [238-242]. Стороны элементарной ячейки (a и b) гексагональной кристаллической решетки определяются следующим соотношением $b=a\sqrt{3}$ [3, 243-248]. В последующих главах монослой в жидко-конденсированном состоянии (т.е. монослой, в котором молекулы ориентированы под углом к нормали) обозначали как «наклонный» монослой, а твердофазный монослой с молекулами, перпендикулярно ориентированными относительно межфазной поверхности, обозначали как «вертикальный».

1.5.5 Кластеризация ненасыщенных карбоновых кислот

Как можно было видеть из предыдущего раздела, поверхностно-активные свойства насыщенных карбоновых кислот исследованы достаточно широко, тогда как свойства кислот с одной или несколькими двойными связями изучены менее детально. Данные системы находят широкое практическое применение в пищевой, косметической и медицинской промышленности [249]. Введение одной или нескольких двойных связей в углеводородный фрагмент приводит к возрастанию реакционной способности молекулы, а также, в определенных

условиях, может служить предпосылкой для начала процесса полимеризации [11].

Жирные карбоновые кислоты с длиной углеводородного фрагмента от 12 до 24 атомов углерода обладают высокой биологической активностью: участвуют в переносе и обмене холестерина, синтезе простагландинов и других жизненно важных веществ, поддерживают структуру клеточных мембран, необходимы для работы зрительного аппарата и нервной системы, влияют на состояние иммунитета. Структура молекулярных мембран обеспечивается преимущественно фосфолипидами, которые являются производными жирных карбоновых кислот, характеризующихся, как и любое дифильное соединение, наличием гидрофобного и гидрофильного участков. В водных растворах такие молекулы образуют двойной слой с обращенными в водную фазу гидрофильными фрагментами и обращенными друг к другу объемными гидрофобными радикалами. Они имеют тенденцию к самопроизвольному сворачиванию в сферические микрочастицы (липосомы). Именно такие двойные слои образуют основу клеточной мембраны [178, 249-253].

В подавляющем большинстве случаев моноеновые кислоты имеют *цис*-конфигурацию (причем двойная связь чаще всего расположена при девятом атоме углерода). Молекулы моноеновых кислот с достаточной длиной цепи обладают дифильными свойствами [223]. Наличие двойной связи делает ненасыщенные карбоновые кислоты не только более реакционно способными, но и также влияет на их поведение в монослое, а именно на упаковку и, как следствие, на свойства монослоя. Из-за особенностей строения *цис*-моноеновых кислот их монослои более рыхлые, чем монослои насыщенных кислот [48]. В этой связи процесс самопроизвольной кластеризации *цис*-моноеновых кислот должен начинаться при длинах цепи больших, чем для насыщенных карбоновых кислот.

В работе [249] были исследованы эруковая ($\Delta=13$, $\omega=9$) и невроновая ($\Delta=15$, $\omega=9$) *цис*-моноеновые кислоты. Было показано, что образуемые ими монослои на поверхности раздела фаз вода/воздух имеют дендритную структуру. При этом эруковая кислота способна образовывать монослои при температуре 3-11°C, а невроновая – при 20-27°C. Кроме *цис*-кислот в [249] рассматривали и *транс*-моноеновые кислоты (бразидиновою и элаидиновою). Авторами показано, что введение ненасыщенной связи в углеводородный фрагмент действует на структурные и энергетические характеристики монослоя таким же образом, как и укорочение алкильной цепи. То есть, образуемые данными соединениями монослои менее устойчивы и более рыхлы, чем монослои насыщенных кислот с той же длиной цепи. Причем более ярко это выражается для *цис*-кислот. Так, в работе [253] было показано, что введение одной *цис*-двойной связи равносильно укорочению цепи карбоновой кислоты на 2 метиленовых фрагмента.

1.5.6 Аминокислоты нормального строения $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ и их N-ацилпроизводные

В отличие от других классов замещенных алканов таких как спирты и карбоновые кислоты, α -аминокислоты с насыщенным углеводородным остовом неразветвленного строения исследованы мало как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Авторы [8, 79, 117] исследовали структурные особенности монослоев энантимерно чистых и рацемических α -аминокислот $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ с $n=10, 12, 16$ на межфазной поверхности вода/воздух и водный раствор глицина/воздух. Результаты исследования показали, что образование гомохиральных пленок α -аминокислот на поверхности чистой воды при $5^\circ C$ возможно при длине цепи молекул не менее 11 углеродных атомов. Добавление глицина в водную фазу способствует структурированию получаемого монослоя α -аминокислот благодаря образованию водородных связей $N-H \cdots O=C$ между водородом аминогруппы молекулы глицина и кислородом карбоксильной группы α -аминокислоты, энергетическая выгодность которых составляет -7 кДж/моль [254]. Это позволяет получить монослой α -аминокислот уже с длиной цепи в 10 метиленовых звеньев. Рентгеноструктурное исследование энантимерно чистых и рацемических пленок α -аминокислот показало наличие косоугольной и прямоугольной элементарных ячеек с различными геометрическими параметрами соответственно. Это указывает на образование истинных гетерохиральных монослоев из рацемических смесей α -аминокислот, а не сшивку двух видов доменов, состоящих из разноименных оптических изомеров. Кроме того, в работе [79] отмечается предпочтительность гетерохиральных взаимодействий, обуславливающих образование гетерохиральных доменов монослоев. Поскольку этим ограничиваются все имеющиеся экспериментальные данные о кластеризации α -аминокислот, то исследование зависимостей термодинамических и структурных параметров кластеризации α -аминокислот на межфазной поверхности вода/воздух в рамках квантово-химического полумэмпирического метода РМЗ представляется актуальным и, возможно, его результаты заинтересуют научную общественность и дадут толчок к дальнейшему исследованию этих важных и малоизученных систем.

Ввиду малой изученности монослоев предельных α -аминокислот будет небесполезно рассмотреть поведение монослоев их N-ацилпроизводных, так как они во многом сходны по своему строению с α -аминокислотами (можно ожидать схожести и термодинамических параметров), а также являются оптически активными ПАВ. Кроме того N-ацилпроизводные α -аминокислот являются одними из традиционных объектов исследования явления хирального

распознавания. В этой связи обсуждение вопроса предпочтительности гомо- или гетерохиральных взаимодействий в рацемических смесях ПАВ, определяющих образование рацемических или гомохиральных доменов в монослоях, началось в конце 1980-х годов [6] с развитием инструментальных методов, позволяющих произвести соответствующие исследования. Однако единого подхода к решению вопроса о выборе гомо- или гетерохирального направления процесса кластеризации конкретного вида ПАВ из рацемических смесей в тех или иных условиях так и не было разработано. С этой целью было экспериментально изучено достаточно большое число N-ацилпроизводных аминокислот [149, 150, 180, 181] и их эфиров [146, 151, 255].

Калориметрические исследования N-гексадецилпроизводных глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина и фенилаланина [256] показали, что температура Краффта (при этой температуре растворимость ПАВ достигает критической концентрации мицеллообразования) этих соединений растет с уменьшением размера гидрофобного остатка соответствующей аминокислоты за исключением фенилаланина. Это указывает на меньшую плотность упаковки молекул ПАВ в кристалле благодаря разрыхляющему действию более объемного аминокислотного остатка, что в свою очередь сказывается на уменьшении температуры Краффта. Исключение составляет N-гексадецилфенилаланин, демонстрирующий аномально высокое значение температуры Краффта за счет реализации выгодных в твердом состоянии π - π -взаимодействий между бензольными кольцами [257]. В этом же исследовании [258] было установлено, что для кристаллов ПАВ с большим размером аминокислотного остатка в молекуле характерна предпочтительность гомохиральных взаимодействий, нежели гетерохиральных за исключением N-гексадецилфенилаланина. Данный вывод, сделанный относительно кристаллической формы N-ацилпроизводных аминокислот, в некоторой степени можно распространить и на их монослои. Так, в результате анализа П–А-изотерм монослоев N-ацилпроизводных аланина [145, 149, 150, 180], тирозина [181], валина [145], глутаминовой кислоты [258], а также метиловых эфиров N-октадецилпроизводных серина [145, 152, 255], цистеина [182] и треонина [182], было выявлено, что для всех приведенных ПАВ, кроме N-октадецилтирозина, содержащего фрагмент ароматической структуры, и метилового эфира N-октадецилцистеина, содержащего атом серы, характерно образование гомохиральных монослоев. Это также подтверждается в работе авторов [259], исследовавших N-октадецилпроизводные глицина, аланина, валина, лейцина и изолейцина при 298 К и установивших, что N-октадецилглицин способен формировать конденсированные пленки, N-октадециллейцин – жидко-растянутые пленки, а остальные ПАВ формировали монослои промежуточного строения. Авторы работы [81], исследовав П–А-

изотермы следующих соединений $R-CO-NH-CH(R_1)-COOH$ и $R-CO-NH-CH(R_1)-COOCH_3$ (где $R=C_{15}H_{31}$, $R_1= -CH_3, -CH_2OH, -CH_2COOH$ или $-CH(OH)-CH_3$), также отмечают, что для большинства N-ацилпроизводных аминокислот характерна гомохиральность, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

1.5.7 Кластеризация α -гидроксикислот $C_nH_{2n+1}CNOHCOOH$

На основе α -гидроксикислот, так же как и на основе α -аминокислот, возможно проведение направленной 3D-кристаллизации хиральных веществ, перерастворение и разделение энантиомеров [8, 9]. Кроме того, α -гидроксикислоты находят широкое применение в пищевой (молочная и лимонная кислоты) [260, 261] и косметической промышленности (например, гликолевая и α -гидроксиоктадекановая кислоты) [262-264]. В [264] отмечается хелатирующая способность α -гидроксикислот, а также способность к образованию водородных связей между их функциональными группами, что позволяет рассматривать данные соединения при изучении биоминерализации [265], а также хелатирующих агентов в терапевтических продуктах [264].

Следует отметить также, что в последние десятилетия большое количество исследований [266-267] посвящено исследованию свойств липидов, введение в структуру которых гидроксильной полярной группы может существенно изменять свойства всей биомембраны, в которую входят данные липиды [87]. Поскольку гидроксильная группа является наиболее компактной из всех функциональных групп, то хорошим объектом для изучения влияния второй полярной группы ПАВ на их поверхностные свойства являются гидроксикислоты. Кроме того, как отмечается в [162], новые исследования эффекта разветвления алкильной цепи ПАВ или внедрения второй функциональной группы довольно редки. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные [87, 160, 162, 270-272] говорят о существенном влиянии позиции гидроксильной группы относительно углеводородного остова молекул кислот на структурные характеристики получаемых монослоев. Авторы работы [262] отмечают, что присутствие OH-группы в α -положении улучшает поверхностное взаимодействие молекул по сравнению с обычными карбоновыми кислотами за счет баланса электростатических и стерических эффектов, а также водородного связывания.

Отметим также, что поскольку гидроксикислоты являются хиральными соединениями, то на их основе можно получать монослои с различными оптическими и структурными свойствами. При этом управлять процессом получения энантиомерных и рацемических монослоев возможно, варьируя такие

факторы как температура, содержание в водной фазе тех или иных катионов металлов. Так, для монослоев α -гидроксигексадекановой кислоты характерна следующая ситуация: присутствие катионов Ca^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} в водной фазе способствуют уплотнению как гомо-, так и гетерохиральных монослоев, однако наличие Zn^{2+} обуславливает предпочтительность гомохиральных взаимодействий в монослое, а наличие Pb^{2+} , наоборот – гетерохиральных взаимодействий в кластере [272]. Влияние температуры на процесс кластеризации хиральных веществ был проведен авторами [273] на примере 9-гидроксигексадекановой кислоты. Они показали, что повышение температуры на 5°C вызывает увеличение давления фазового перехода жидкой пленки в кристаллическую в среднем на 1.5–2.0 мН/м, а также влияет на форму доменов монослоя, приводя к разветвленности структуры ассоциатов. Исследования смесей биполярных ПАВ на примере 12-гидроксиоктадекановой кислоты и ее метилового и этилового эфиров показали, что изменение парциальной молярной энергии биполярных/биполярных систем выше, чем для монополярных/монополярных [274].

Следует сказать, что имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся структурных особенностей монослоев гидроксикислот с различной позицией гидроксигруппы относительно цепи молекулы, выявили следующие зависимости. Чем ближе ОН-группа находится к СООН-группе ПАВ, тем менее упорядоченной является упаковка гидрофобных цепей данных дифильных соединений [270, 273] и тем больше угол наклона цепей молекул относительно нормали к межфазной поверхности [162]. Авторы [270] объясняют данные наблюдения тем, что в случае расположения ОН-группы во второй, третьей и даже четвертой позиции относительно гидрофобной цепи молекулы кислоты обе функциональные группы ведут себя как единая гидрофильная «голова» ПАВ, вовлекая в водную фазу 1-2 метиленовых фрагмента, находящихся между двумя функциональными группами. При этом естественно, что объем такой гидрофильной части значительно больше, чем объем отдельной СООН-группы карбоновой кислоты или f -гидроксикислот с $f=9, 11, 12$ и 16 . Это приводит к тому, что 2-, 3- или 4-гидроксикислоты хотя и образуют конденсированные пленки, но их гидрофобные цепи менее упорядочены и ориентируются значительно более наклонно относительно нормали к межфазной поверхности, чем их изомеры с функциональными группами более отделенными друг от друга вдоль гидрофобной цепи. Следует отметить, что ввиду меньшей упорядоченности монослоев α -гидроксикислот и отсутствию дальнего ориентационного порядка, зафиксированного методом микрокопии Брюстера, [273, 275] данные о структуре кристаллической ячейки данных соединений несколько противоречивы. Имеющиеся экспериментальные данные указывают, что для рацемических α -гидроксикислот характерно образование монослоев с

гексагональной кристаллической решеткой [276], а для гомохиральных – с ромбической [273] или гексагональной [275]. В целом же протекание самопроизвольной кластеризации α -гидроксикислот $C_nH_{2n+1}CNOHCOOH$ возможно для соединений с $n=14$ углеродных атомов в гидрофобной цепи при $22^\circ C$ [49, 160].

Из приведенного выше обзора можно сделать вывод о том, что интерес к исследованию структурных и энергетических особенностей пленкообразования на межфазной поверхности не угасает уже на протяжении нескольких десятилетий. Столь пристальное внимание к данным системам обусловлено широкими возможностями их применения в самых разнообразных отраслях человеческой деятельности. Накопленный на данный момент экспериментальный материал хотя и обширен, но недостаточно целостен: существующие работы рассматривают, как правило, от одного до шести соединений, зачастую принадлежащих к разным классам ПАВ. Кроме того, процесс исследования монослоев ПАВ на межфазной поверхности тесно связан с развитием тех или иных экспериментальных и расчетных методов, и в разное время становилось популярным проводить исследования с использованием той или иной методики. В настоящее время в связи с развитием квантово-химических методов появилась возможность проводить подобные исследования в рамках расчетных методов. Данная монография ставит своей целью не только провести квантово-химические расчеты структурных и термодинамических параметров кластеризации для гомологических рядов десяти классов ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, но и определить влияние некоторых внешних факторов на данный процесс – разработать общую схему, которая позволит с высокой степенью точности предсказывать указанные параметры для структур произвольной размерности, в том числе в зависимости от таких факторов как температура и хиральные эффекты.

Глава 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

2.1 Основные идеи развиваемой модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ на межфазной поверхности

Основными предпосылками для разработки модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ стали следующие экспериментальные факты:

- из анализа П–А-изотерм монослоев различных классов ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух можно сделать вывод, что молекулы монослоя в конденсированной фазе находятся в линейной конформации, образуя различный наклон относительно нормали к поверхности раздела фаз в зависимости от строения молекул исследуемых ПАВ от 0° до 49° [79, 86].

- данные рентгеноструктурного анализа пленок ПАВ методом малоугловой дифракции рентгеновских лучей показывают наличие кристаллической решетки в исследуемых монослоях [62].

- самопроизвольное образование монослоев алифатических спиртов, кислот и амидов начинается при достижении длины гидрофобной цепи 11-14 углеродных атомов (см. например при 15°C [277]).

Кроме того, при построении модели следует также учесть существующие особенности теоретического описания подобных систем. Так, для корректного воспроизведения термодинамических параметров кластеризации ПАВ соответствующие расчеты должны быть проведены с учетом корреляции электронов, поскольку важный эффект дисперсионного притяжения молекулярных систем с замкнутыми электронными оболочками имеет чисто корреляционную природу [278-281]. Для крупных ассоциатов ПАВ с длиной цепи в мономерах до 15-20 углеродных атомов реализация подобных расчетов в рамках методов *ab initio* даже с использованием небольших базисов затруднительна с точки зрения существующих аппаратурных возможностей. В этой связи точный расчет структурных и термодинамических параметров образования мономеров ПАВ целесообразно проводить в рамках более точных (*ab initio* или полуэмпирических) методов, а расчет для кластеров проводить на основе атом-атомных потенциалов. Взаимодействия между более крупными доменами можно учитывать в рамках еще более грубых схем. Такой идеологии в своих работах придерживается, например, Багатурьянц [282, 283], проводя моделирование мультислоев для органических светоиспускающих диодов на основе теории функционала плотности.

Современные полуэмпирические методы включают в себя кроме приближенного решения уравнения Шредингера и учет атом-атомных потенциалов. В разных полуэмпирических методах атом-атомные потенциалы учитываются различно. Нами [26] было показано, что наиболее адекватно взаимодействия между алкильными цепями в пленках на поверхности воды описывает метод РМЗ. Только в рамках этого метода энергия Гиббса кластеризации положительна при малых длинах алкильного заместителя и отрицательна при больших, что отвечает имеющимся экспериментальным данным [74-76].

Таким образом, рассчитывая термодинамические параметры образования кластеров в рамках полуэмпирического метода РМЗ в приближении супермолекулы и вычитая из них термодинамические параметры образования соответствующего числа мономеров, входящих в этот кластер, можно получить термодинамические параметры кластеризации, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями между мономерами данного ПАВ [284].

Для описания кластеризации бесконечных пленок построим аддитивную схему, базирующуюся на классификации взаимодействий алкильных заместителей молекул. Теоретической предпосылкой построения такой схемы является попарная аддитивность межмолекулярных взаимодействий и то, что их энергия убывает с расстоянием значительно сильнее, чем энергия кулоновского взаимодействия [279]. Как показали расчеты [26, 35], энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации существенно зависят от взаимного расположения углеводородных цепей взаимодействующих молекул ПАВ. Поскольку термодинамические параметры кластеризации значительно зависят от длины углеводородных цепей молекул ПАВ (см. выше), то эти величины можно представить как суммарные вклады взаимодействия соответствующих метиленовых групп и гидрофильных «голов», находящихся в той или иной конформации. Структура углеводородных заместителей такова, что в двух молекулах, метиленовые группы которых взаимодействуют между собой, концевыми взаимодействующими атомами метиленовых групп являются атомы водорода, это позволило нам назвать такие взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями. Исследования [26, 35] показали, что в зависимости от взаимного расположения молекул ПАВ в кластере, можно выделить пять типов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (см. рис. 2.1), среди которых наиболее энергетически выгодным по энергии Гиббса является «а»-тип таких взаимодействий. Ввиду того, что энергия межмолекулярного связывания стремительно убывает с увеличением расстояния между взаимодействующими метиленовыми фрагментами, в модели учитывали только взаимодействие между двумя CH_2 -

группами цепи молекул, расположенных друг напротив друга (на рис. 2.2 обозначены красными стрелками).

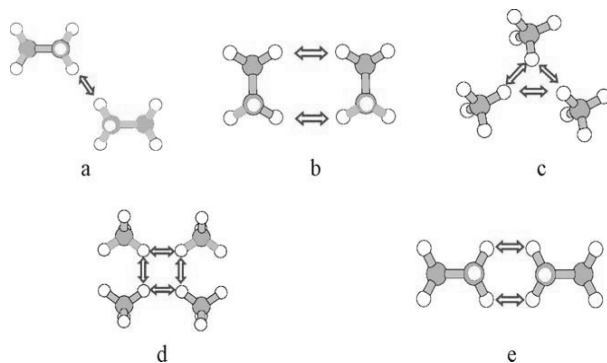


Рис. 2.1. Типы межмолекулярных CH \cdots HC-взаимодействий

Таким образом, рассчитав значения термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов ПАВ (димеров, тримеров, тетрамеров, гексамеров), можно построить корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от числа реализуемых в кластере CH \cdots HC-взаимодействий. Это позволяет, имея определенную геометрическую структуру кластера и посчитав число реализуемых в нем CH \cdots HC-взаимодействий, а также число взаимодействий между функциональными группами, определить на основе соответствующих корреляционных зависимостей термодинамические параметры кластеризации этого кластера.

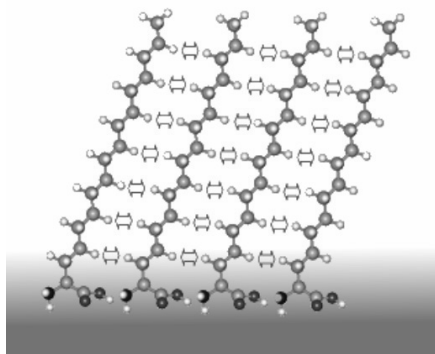


Рис. 2.2. Ориентация молекул α -аминокислот относительно поверхности раздела фаз

Для перехода к параметрам бесконечного 2D-кластера, приходимся на молекулу мономера, необходимо, первоначально, смоделировать фрагмент бесконечной пленки и выразить число реализуемых в нем $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий через число метиленовых групп в алкильной цепи мономеров, составляющих данный фрагмент. Затем следует построить зависимости термодинамических параметров кластеризации от числа реализуемых в кластере $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, используя значения коэффициентов корреляционных зависимостей, полученных ранее для малых ассоциатов (димеров, тетрамеров, гексамеров). На следующем этапе необходимо полученные корреляционные зависимости термодинамических параметров кластеризации разделить на число мономеров в нем и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности.

Следует рассмотреть подробнее процедуру моделирования фрагмента монослоя дифильных соединений и определения геометрических параметров их элементарных ячеек. В результате квантово-химического расчета непосредственно нельзя получить значения угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. Представляется возможным определить лишь углы наклона молекул относительно направления осей элементарной ячейки p и q , из которых несложно определить искомый угол t . На рис. 2.3 (на примере α -аминокислоты) схематично показана ориентация оси молекулы ПАВ (отрезок CO) относительно плоскости раздела фаз (pOq). Отрезок CO_3 перпендикулярен межфазной плоскости pOq , отрезок CO_1 перпендикулярен оси p , а отрезок CO_2 – оси q . Здесь t является углом наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз pOq ; δ – угол наклона молекул относительно нормали в плоскости O_1OC ; φ – угол наклона молекул относительно нормали в плоскости O_2OC . Тогда путем несложных преобразований имеем:

$$\frac{\sin \varphi}{\cos \theta_2} = \sin t, \quad \frac{\sin \delta}{\cos \theta_1} = \sin t, \quad \theta_1 + \theta_2 = \theta. \quad (2.1)$$

Таким образом, имеем систему (1) трех уравнений относительно трех неизвестных (θ_1 , θ_2 и t). Решая эту систему уравнений, получаем:

$$\theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad \theta_2 = \theta - \theta_1, \quad t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right). \quad (2.2)$$

Для определения угла наклона молекул монослоя к поверхности раздела фаз сначала из двух мономеров ПАВ образуем два типа димеров с «а»-типом $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в каждом из рассматриваемых направлений

распространения монослоя. Параллельно смещая одну молекулу относительно другой, строим зависимость энергий Гиббса димеризации от углов наклона молекул φ и δ относительно нормалей к p -оси в плоскости O_2OC и q -оси в плоскости O_1OC . Минимальным значениям энергий Гиббса димеризации будут отвечать оптимальные значения искомых углов. Определить угол, реализующийся между направлениями распространения монослоя θ , можно из тетрамера косоугольной структуры и состоящего из димеров с определенными выше значениями углов φ и δ относительно нормалей к p - и q -осям. На основе этого же тетрамера можно определить значения расстояний между молекулами дифильных соединений в каждом из 2D-направлений. Тогда, используя приведенные выше формулы (2.2) легко определить значение необходимого угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к поверхности раздела фаз t .

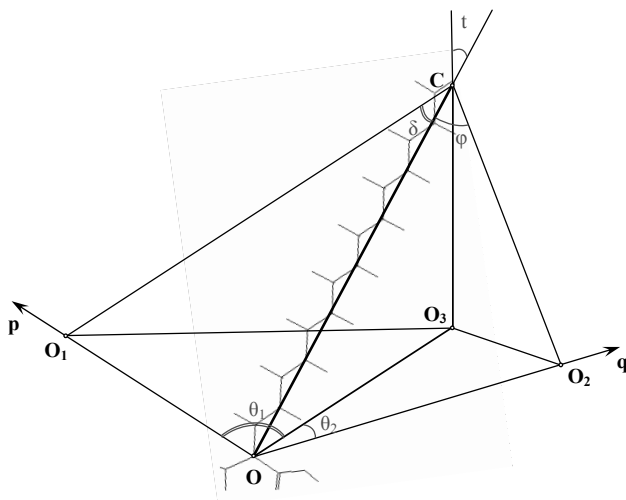


Рис. 2.3. Ориентация молекулы ПАВ относительно поверхности раздела фаз вода/воздух на примере α -аминокислот

Все вышесказанное позволяет в рамках принятой модели рассчитать термодинамические параметры кластеров любой размерности, в том числе бесконечных кластеров – монослоев. Поскольку начало кластеризации в гомологическом ряду ПАВ зависит от длины углеводородной цепи, которая в свою очередь определяет число реализуемых в кластере $CH \cdots HC$ -взаимодействий, то значения термодинамических параметров кластеризации ПАВ в бесконечные 2D-пленки можно оценить на основе вкладов от $CH \cdots HC$ -взаимодействий и взаимодействий функциональных групп молекул. При этом

образование пленок ПАВ возможно лишь в том случае, когда вклад от взаимодействий между метиленовыми группами цепи перекрывает дестабилизирующий вклад, вносимый гидрофильными частями молекул.

Следует также отметить то, каким образом в разрабатываемой модели была учтена поверхность раздела фаз вода/воздух. Как известно, молекулы монослоя ПАВ на межфазной поверхности ориентируются таким образом, что в водной фазе находится гидрофильная часть молекулы и 2-3 ближайших к ней метиленовых группы [71], в то время как основная часть остова пребывает в газовой фазе. Однако на данный момент не существует такого метода, который смог бы адекватно воспроизвести данную картину. Использование методов молекулярной динамики [272] при описании подобных систем не привело к каким-либо удовлетворительным результатам, поскольку при этом наблюдалась хаотичность как в возникающих $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиях, так и во взаимодействиях между гидрофильными частями молекул ПАВ. Попытки использования модели COSMO, учитывающей наличие в системе растворителя, на примере алифатических спиртов [27] показали, что энтальпия димеризации, рассчитанная в рамках данной модели, и энтальпия димеризации, рассчитанная при условии нахождения молекул в вакууме, различаются слабо. Более того, использование модели COSMO пока не позволяет оценить вклад растворителя в энтропию исследуемой системы. В этой связи учет поверхности раздела фаз носит опосредованный характер, который проявляется в ее ориентирующем и растягивающем действии. Это позволяет рассматривать исследуемые молекулы ПАВ в линейной конформации, которые ориентируются под определенным углом к межфазной поверхности, величина которого зависит от размера гидрофильной части молекулы [40] (см. рис. 2.2) и определяется энергией Гиббса межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, исходя из всего вышесказанного, можно выделить следующие основные положения модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ:

- основополагающий вклад межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между метиленовыми группами углеводородных цепей взаимодействующих молекул ПАВ в энергию Гиббса кластеризации, т.е. в процесс кластеризации;
- ввиду убывания их энергии обратно пропорционально шестой степени расстояния учитывались $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующиеся только между двумя алкильными группами цепей молекул, расположенных друг напротив друга;
- попарная аддитивность межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий;

- расчет термодинамических параметров кластеризации исследуемых ПАВ в приближении супермолекулы;
- построение аддитивной схемы, представляющей значения термодинамических параметров кластеризации как суммарные вклады $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализуемых в кластере, и гидрофильных частей молекул ПАВ;
- неявный учет поверхности раздела фаз через ее ориентирующее и растягивающее действие.

Итак, для проведения расчетов термодинамических параметров кластеризации ПАВ в рамках описанной модели необходимо руководствоваться следующей процедурой:

1) проведение конформационного анализа мономеров, включающего построение поверхности потенциальной энергии молекулы мономера в зависимости от значения торсионных углов расположения функциональных групп гидрофильной части ПАВ относительно гидрофобного заместителя;

2) определение устойчивых конформаций мономеров путем дополнительной оптимизации структур со значениями торсионных углов функциональных групп молекулы, полученных исходя из поверхности потенциальной энергии;

3) расчет структурных и термодинамических параметров образования найденных конформаций мономеров ПАВ;

4) расчет термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов в приближении супермолекулы;

5) построение аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ, в основе которой лежат зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов ПАВ от числа реализуемых в них межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными частями молекул ПАВ;

6) моделирование структуры элементарной ячейки кристаллической решетки монослоя ПАВ с неявным учетом ориентирующего и растягивающего действия поверхности раздела фаз; при этом возможно построение нескольких типов элементарных ячеек, например, косоугольной или гексагональной;

7) преобразование корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации от числа реализуемых $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий для перехода к параметрам бесконечного 2D-кластера, приходящимся на одну молекулу мономера;

8) расчет термодинамических параметров кластеризации бесконечных 2D-пленок ПАВ и сравнение полученных термодинамических и структурных данных с имеющимся экспериментом.

2.2 Обоснование выбора метода расчета

Расчет любой молекулярной системы базируется на приближенном решении уравнения Шредингера. Приближенное решение уравнения Шредингера можно осуществить в рамках двух классов методов: динамических и квантово-химических. Среди динамических методов можно выделить метод молекулярной динамики, метод броуновской (ланжевеновской) динамики и метод Монте Карло. Эти методы различаются степенью детализации описания движения молекул, которая снижается от метода молекулярной динамики к методу Монте Карло, что в свою очередь приводит к снижению затрат расчетного времени и увеличению числа атомов в исследуемых системах.

Существующие квантово-химические методы можно разделить на неэмпирические и полуэмпирические. В неэмпирических методах все интегралы, входящие в систему уравнений Хартри-Фока, вычисляются явно и не используются никакие экспериментально определяемые параметры, кроме фундаментальных физических постоянных. При этом точность неэмпирических методов зависит от вида и количества функций, входящих в базисный набор, что в свою очередь определяет время расчета и требования, предъявляемые к ресурсам ЭМВ. Поэтому в рамках неэмпирических квантово-химических методов на современных ПК можно исследовать системы, содержащие в пределах десяти атомов. В отличие от неэмпирических полуэмпирические методы позволяют значительно увеличить количество атомов в исследуемых системах. При этом ускорение расчетов достигается за счет замены некоторых интегралов оператора Фока экспериментально полученными параметрами, либо выражениями, полученными на их основе. Следует отметить, что точность полуэмпирических методов зависит от того, насколько близка структура исследуемых соединений к тем соединениям, которые были использованы при параметризации конкретного метода. Хронологически полуэмпирические методы можно расположить в следующий ряд: CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3. Метод CNDO пригоден для расчетов свойств молекул, определяемых электронным распределением (например, дипольных моментов молекул), в то время как длины валентных связей, рассчитанных в рамках данного метода, занижены. Недостаток метода CNDO, связанный с пренебрежением различий в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами, устраняется в методе INDO, в рамках которого возможен расчет электронной структуры молекул с открытыми оболочками. Однако, эти два вышеописанных метода не пригодны для построения поверхностей потенциальной энергии ввиду плохого воспроизведения ими теплот атомизации и орбитальных энергий. Модификация метода INDO применительно к более корректному расчету теплот

образования и геометрии молекул привела к появлению новых методов MINDO и MNDO. Однако эти методы оказались непригодны для описания систем с водородными связями и гетероатомами, а также завышали активационные барьеры реакций. Для устранения этих недостатков Дьюар с сотр. на основе более строгого приближения NDDO (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием) разработал новый полуэмпирический метод AM1. Данный метод позволяет воспроизводить водородную связь и получить расчетные данные с более высоким уровнем согласия с экспериментом, чем при расчетах в рамках описанных ранее методов [278]. При этом, метод PM3 является репараметризацией метода AM1 и отличается от него более высокой точностью воспроизведения теплот образования веществ [47, 285], а также более широким набором элементов, для которых имеются соответствующие экспериментальные параметры. Кроме того, в методе PM3 реализован учет эффектов электронной корреляции атомов, которые лежат в основе межмолекулярных взаимодействий [278].

Также нами были апробированы репараметризации метода PM3 – PM6 и PM7 методы. Основным недостатком PM6 метода является еще большее по сравнению с PM3 методом укорачивание длины $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий (до 1.5 Å), что в свою очередь уменьшает длины сторон элементарной ячейки монослоя. Поэтому использование метода PM6 для расчета параметров данных систем нецелесообразно. В тоже время, для структур, оптимизированных в рамках PM7 метода, длины $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий напротив возрастают до 2.0 – 2.1 Å, что соответствует экспериментальным данным, а рассчитанные термодинамические параметры воспроизводят как аналогичные величины, рассчитанные ранее с помощью PM3 метода, так и экспериментальные значения. Поэтому, в дальнейшем, наряду с методом PM3, возможно использование и PM7 метода.

Ввиду вышесказанного, расчеты структурных и энергетических параметров кластеризации неогенных ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух проводились в квантово-химическом программном пакете Морас2000 [286] по BFGS-алгоритму (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), в рамках полуэмпирического метода PM3, который позволяет учитывать $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия между углеводородными цепями. Статистическую обработку полученных данных проводили в программной среде Microsoft Excel.

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Одни из наших первых работ из серии квантово-химического анализа процесса кластеризации неионогенных ПАВ были посвящены алифатическим спиртам [26-31]. Данный класс соединений наряду с насыщенными карбоновыми кислотами является одним из модельных при экспериментальном исследовании свойств 2D-пленок. Это обусловило его выбор для квантово-химического моделирования ввиду большого экспериментального массива данных для проведения сравнения «теоретическая модель-эксперимент».

Развитие современных инструментальных методов изучения монослоев Ленгмюра позволило исследовать структуру их доменов. Структурные особенности пленок ПАВ в общем случае определяются конформационной гибкостью, длиной, структурой алкильной цепи молекулы, а также типом и расположением функциональной группы относительно углеводородной цепи [117]. При этом, из анализа многочисленных экспериментальных данных [76, 79, 81, 87, 119, 287] можно заключить, что для ПАВ с менее объемной функциональной группой (спирты, карбоновые кислоты, амины, тиолы, амиды карбоновых кислот) характерно образование кристаллических монослоев с гексагональной элементарной ячейкой. В то время как монослоям дифильных соединений с более объемной функциональной группой (гидроксикислоты, аминокислоты и их N-ацилпроизводные) присуща косоугольная элементарная ячейка.

В этой связи представляется интересным определить, насколько адекватно можно определить структурные параметры гексагональных монослоев неионогенных ПАВ в рамках квантово-химической модели, успешно применяемой нами для исследования термодинамических параметров кластеризации [26-43]. Данная глава посвящена исследованию структурных параметров гексагонального монослоя алифатических спиртов нормального строения на межфазной поверхности вода/воздух и расчету его термодинамических параметров в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3. Расчеты проведены для молекул с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$, где значение n находилось в пределах от 6 до 16.

3.1 Мономеры

Ранее в работе [27] был проведен конформационный анализ мономеров алифатических спиртов, в результате которого были определены две устойчивые конформации мономеров, являющиеся зеркальными отражениями друг друга со

следующими значениями торсионного угла гидроксильной группы $\angle \alpha = C_2-C_1-O-H=60^\circ$ и 300° (-60°) соответственно (см. рис. 3.1). Дополнительная оптимизация подтвердила, что образование данных структур изоэнергетично, поэтому в последующих расчетах была использована структура мономеров спиртов со значением торсионного угла гидроксильной группы $\angle \alpha = C_2-C_1-O-H=60^\circ$. Оптимизированная структура мономера спиртов проиллюстрирована на рис. 3.2 на примере деканола.

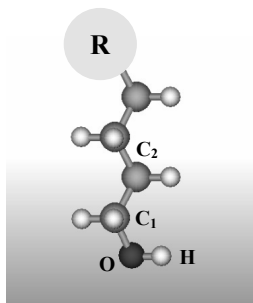


Рис. 3.1. Торсионный угол функциональной группы спиртов (R – углеводородная цепь)

Для описанных выше структур мономеров спиртов ранее в работе [288] были рассчитаны термодинамические параметры их образования (энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса). Поэтому здесь мы лишь приведем корреляционные зависимости термодинамических параметров образования спиртов от длины их цепи:

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22.68 \pm 0.00) \cdot n - (30,84 \pm 0.01) \text{ [S} = 0.02 \text{ кДж/моль; N} = 15], \quad (3.1)$$

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (32.22 \pm 0.04) \cdot n + (181.65 \pm 0.42) \text{ [S} = 0.61 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K); N} = 15], \quad (3.2)$$

$$\Delta G_{298, \text{mon}}^0 = (8.32 \pm 0.01) \cdot n - (46,08 \pm 0.13) \text{ [S} = 0.19 \text{ кДж/моль; N} = 15]. \quad (3.3)$$

Здесь и далее S – стандартное отклонение, N – объем выборки. Соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,9999. Заметим, что расчетные значения абсолютной энтропии образования мономеров спиртов ниже экспериментально найденных значений, что связано с отсутствием учета в рамках метода РМЗ вклада от свободного вращения метиленовых звеньев цепи в значение энтропии образования. Поэтому этот вклад учитывался при помощи соответствующих поправок к расчетным значениям абсолютной энтропии. Эта поправка получена

на основе экспериментальных данных относительно абсолютной энтропии образования спиртов и составляет (6.12 ± 0.22) Дж/(моль·К) на одну метиленовую группу [288].

3.2 Структурные параметры

Ранее [26, 27, 288] мы рассматривали монослои спиртов с косоугольной элементарной ячейкой. Здесь описанные выше молекулы мономеров были организованы таким образом, чтобы структура образуемой 2D-пленки была гексагональной. Число молекул в кластере в двух направлениях обозначали как p и q (см. рис. 3.2, с). Синие стрелки на рис. 2 обозначают направление от атома С к атому Н в метильном фрагменте и указывают что молекулы в монослое расположены в «елочном» порядке, что отвечает имеющимся экспериментальным данным [76]. Для определения угла наклона молекул монослоя к нормали относительно поверхности раздела фаз воспользовались процедурой, которая стала уже стандартной в работах данного направления [42] и описана подробно в предыдущей главе. Согласно этой процедуры были найдены следующие значения углов $\delta=3^\circ$ и $\phi=3^\circ$, которым соответствует $t=4^\circ$, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [77, 289-292].

Для определения геометрических параметров элементарной ячейки гексагонального монослоя алифатических спиртов был построен нонамер. На основе его оптимизированной структуры была выделена элементарная ячейка монослоя, расчетные параметры которой составили: $a = 4,28 \text{ \AA}$; $b = 7,41 \text{ \AA}$, $\theta=87^\circ$. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с результатами GIXD: $a = 5,0 \text{ \AA}$; $b = 7,5 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$. Поэтому далее при расчете термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации спиртов были рассмотрены лишь такие ассоциаты, которые формируют рассмотренный выше монослой.

3.3 Малые ассоциаты

На рис. 3.3 представлен фрагмент монослоя алифатических спиртов (вид снизу), на котором выделены два типа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, которые образуются между углеводородными цепями. Данные типы взаимодействий условно обозначали как K_a и K_f (см. рис.3.3, а), по аналогии с [27, 28]. Следует отметить, что взаимодействия K_f структурно отличаются от найденных ранее типов. В образовании одного СН \cdots НС-взаимодействия «а»-типа между двумя углеводородными цепями ПАВ участвует по одному атому

водорода от каждого второго метиленового фрагмента. В то время как для «f»-типа каждый

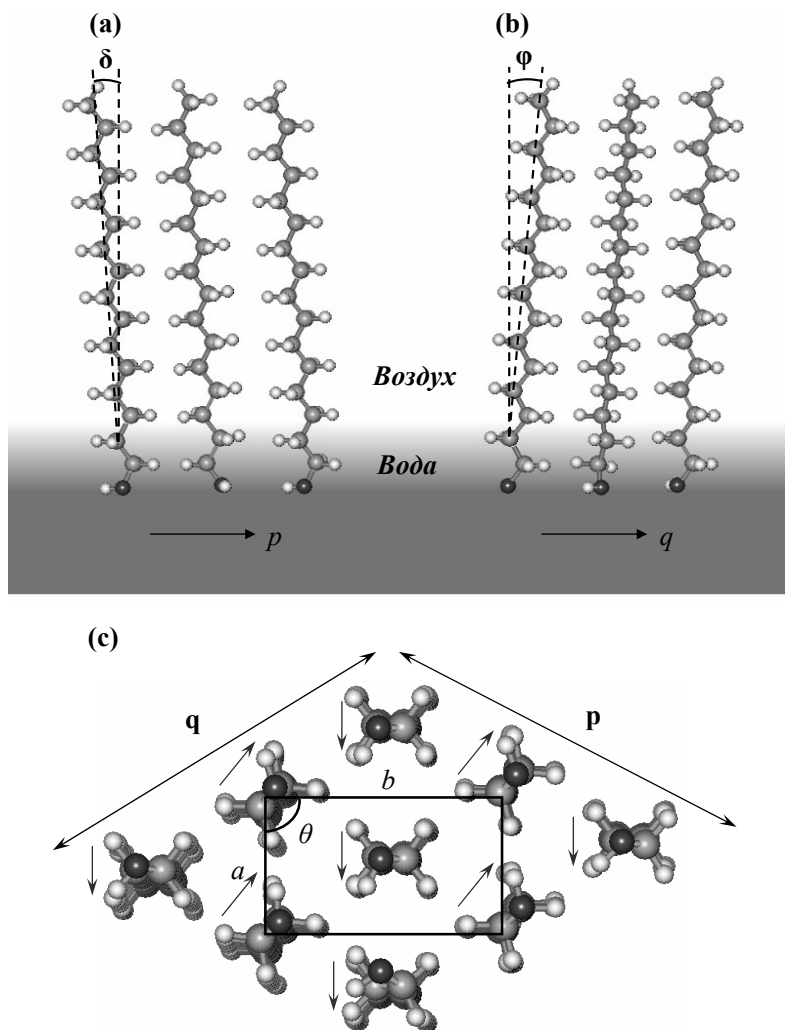


Рис. 3.2. Структура элементарной ячейки гексагонального 2D-кластера спиртов:
 а) вид вдоль p -оси; б) вид вдоль q -оси; в) вид снизу

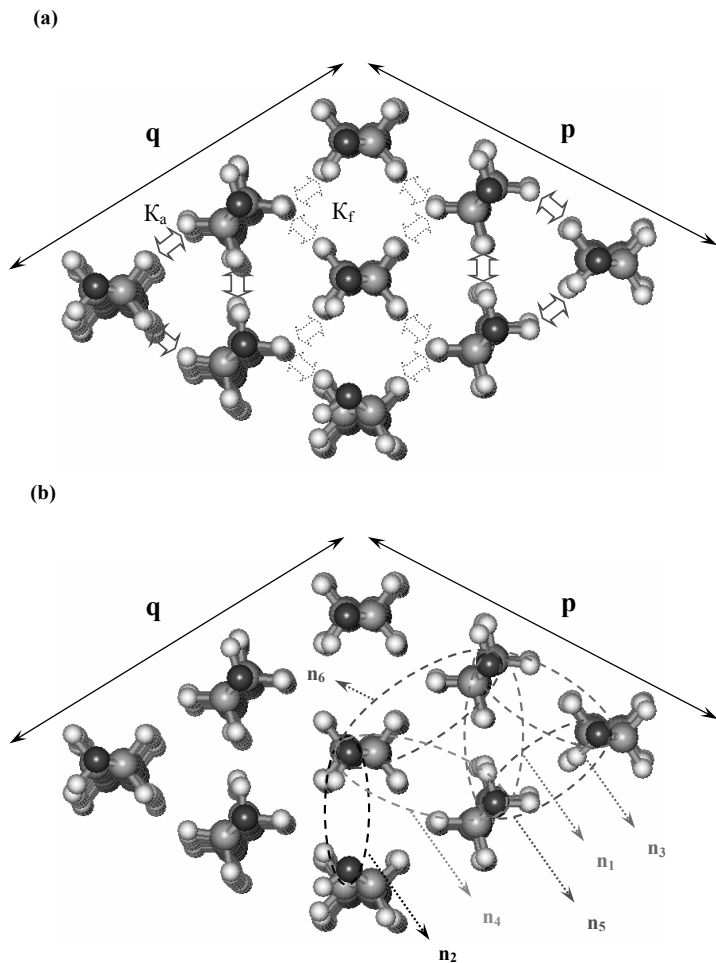


Рис. 3.3. Типы парных межмолекулярных взаимодействий:
 а) $\text{C}=\text{O} \cdots \text{O}=\text{C}$ -взаимодействия; б) взаимодействия между гидроксильными группами

второй метиленовый фрагмент одной молекулы участвует в образовании взаимодействий с аналогичными метиленовыми фрагментами двух других молекул одновременно (см. рис. 3.4). Взаимодействия «f»-типа структурно сходны с взаимодействиями «с»-типа. Единственное различие заключается в том, что взаимодействия «f»-типа реализуются между двумя молекулами из трех, в то

время как взаимодействия «с»-типа включают в себя все три молекулы (см. рис. 3.4.). Однако, как будет показано ниже, оба из рассматриваемых типов взаимодействий практически изоэнергетичны.

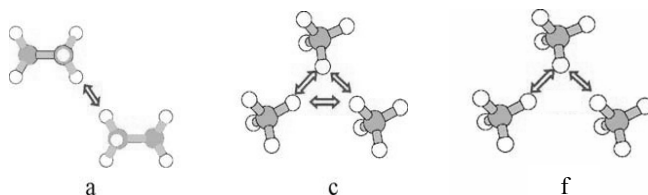


Рис. 3.4. Типы межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий

Следует также выделить шесть возможных типов взаимодействий между гидроксильными группами ПАВ, которые представлены на рис. 3.3, b. Вклады от этих взаимодействий различаются из-за различной взаимной ориентации гидрофильных частей спиртов друг относительно друга. Для описания 2D-монослоя необходимо определить вклад в энтальпию и энтропию кластеризации от каждого $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия и каждого взаимодействия между функциональными группами. Для этого в структуре кластера (см. рис. 3.3) были выделены структуры димеров, тримеров, тетрамеров, пентамеров и октамеров, содержащие в своем составе все рассматриваемые взаимодействия. На рис. 5 представлены оптимизированные структуры малых ассоциатов спиртов, на основе которых был проведен корреляционный анализ вкладов описанных выше межмолекулярных взаимодействий в значения термодинамических параметров кластеризации спиртов от числа данных взаимодействий, реализующихся в том или ином кластере.

Рассмотрим более подробно структуру данных ассоциатов. Для приведенного на рис. 3.3 фрагмента гексагонального 2D-кластера можно выделить шесть типов димеров по числу типов взаимодействий между гидроксильными группами спиртов. Однако оптимизированную структуру, не искаженную теми или иными краевыми эффектами [42], возможно получить лишь для одного димера, в котором реализуется взаимодействие p_1 (см. рис. 3.3, b). Структура данного димера проиллюстрирована на рис. 3.5 на примере ассоциата с длиной цепи 10 углеродных атомов. Отметим, что в фрагменте, содержащем взаимодействие p_2 , между углеводородными цепями молекул спиртов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия не реализуются (см. рис. 3.3, a). Поэтому соответствующий димер при получении оптимизированных структур не рассматривался. В рассматриваемом фрагменте пленки можно также выделить по

два вида тримеров и тетрамеров. В данных тримерах реализуются следующие парные взаимодействия между мономерами: n_1 , n_3 и n_5 для тримера 1, а также n_1 , n_4 и n_6 для тримера 2. При этом лишь для тримера 2 характерно наличие одного водородного взаимодействия n_4 . Следует отметить, что в описанных структурах димеров и тримеров реализуется лишь «а»-тип межмолекулярных СН□□□НС-взаимодействий. В то время как в тетрамерах молекулы спиртов организованы таким образом, что в тетрамере 1 между углеводородными цепями реализуется «а»-тип, а в тетрамерах 2 еще и «б»-тип межмолекулярных СН□□□НС-взаимодействий. Однако при оптимизации тетрамера 2 происходит возникновение взаимодействий «б»-типа между двумя средними мономерами, которые не реализуются в более крупных кластерах и 2D-пленке. Поэтому проводить расчеты термодинамических параметров образования и кластеризации таких структур, а также включать их в дальнейшее построение аддитивной схемы было бы нерационально. Для того чтобы в дальнейшем выделить энергетические вклады взаимодействий n_2 , которые в димерах, тримерах и тетрамерах либо не реализуются, либо искажены краевыми эффектами, были построены более крупные кластеры – октамеры и нонамеры. Они приведены на рис. 5 на примере структур с длиной цепи 10 углеродных атомов. Октамеры и нонамеры содержат в своем составе по одному и по два n_2 -взаимодействия соответственно. Кроме того, в данных кластерах между гидрофобными цепями молекул мономеров реализуются оба из рассматриваемых типов межмолекулярных СН□□□НС-взаимодействий. Отметим, что для нонамеров были построены лишь несколько структур с длиной цепи входящих в них мономеров 11-14 углеродных атомов. Это обусловлено тем, что в кластерах с более короткими цепями возникают краевые эффекты, а для кластеров с более длинными цепями не представляется возможным рассчитать термодинамические параметры их образования ввиду ограничений по числу атомов, входящих в рассматриваемую систему.

Для всех описанных выше структур малых кластеров были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса кластеризации, как и ранее [26-43], были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_{T,m}^{Cl} = \Delta H_T^0 - m \cdot H_{T,mon}^0$; $\Delta S_{T,m}^{Cl} = S_T^0 - m \cdot S_{T,mon}^0$; $\Delta G_{T,m}^{Cl} = \Delta H_{T,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{T,m}^{Cl}$, где ΔH_T^0 и S_T^0 – энтальпия и энтропия соответствующих кластеров при температуре $T=298$ К; $H_{T,mon}^0$ и $S_{T,mon}^0$ – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров при той же температуре T , m – число мономеров в рассматриваемом кластере. Соответствующие значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации приведены в табл. 3.1. Здесь для описанных выше тетрамеров 2, а также нонамеров (кроме структур, построенных на основе мономеров с длинами углеводородных цепей в 11-14 метиленовых фрагментов),

мы не приводим значения их термодинамических параметров кластеризации, поскольку ввиду наличия в них краевых эффектов данные структуры в дальнейшем не участвуют в построении аддитивной схемы для расчета термодинамических параметров кластеризации гексагональных монослоев спиртов.

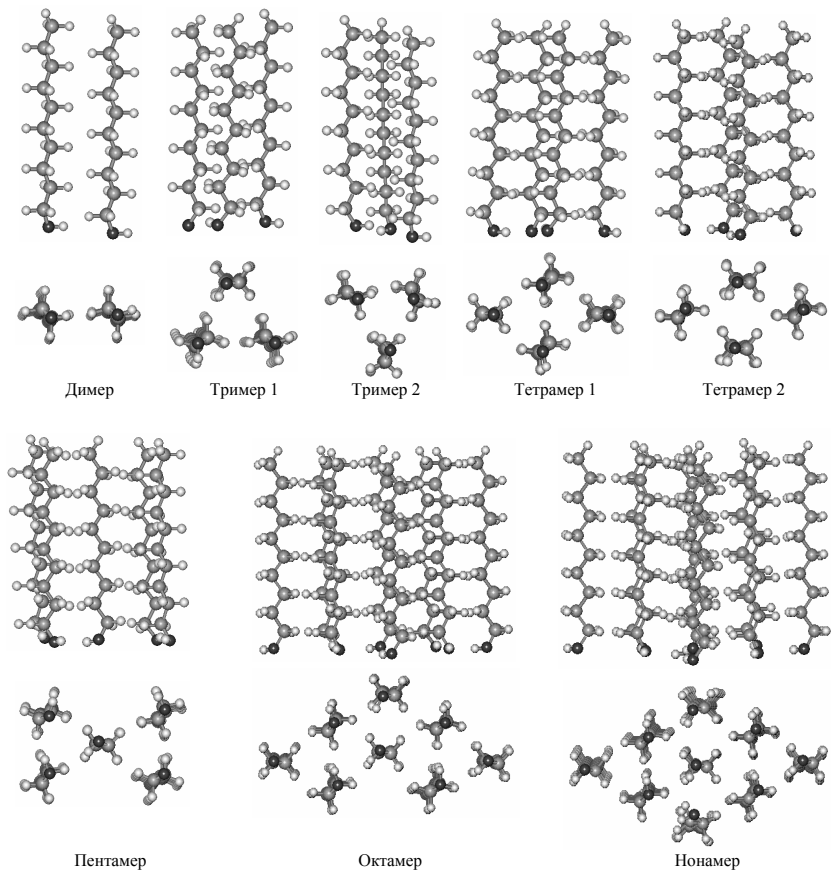


Рис. 3.5 Оптимизированные структуры малых ассоциатов алифатических спиртов гексагонального монослоя

На основе рассчитанных значений термодинамических параметров кластеризации (см. табл. 3.1) были построены корреляционные зависимости

энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий между углеводородными цепями и числа межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами:

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -(9.15 \pm 0.07) \cdot (K_a + K_f) - (18.42 \pm 1.22) \cdot n_1 + (11.11 \pm 1.53) \cdot n_4$$

$$[R = 0.9998; S = 7.00 \text{ кДж/моль}; N = 70], \quad (3.4)$$

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = -(19.79 \pm 0.19) \cdot (K_a + K_f + n_4) - (117.24 \pm 3.59) \cdot n_1 - (80.44 \pm 5.19) \cdot n_5 - (95.08 \pm 4.85) \cdot n_6$$

$$[R = 0.9999; S = 15.47 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 70], \quad (3.5)$$

где K_a и K_f – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий двух типов, реализующихся в рассматриваемом кластере; они могут быть рассчитаны следующим образом (см. рис. 3.3):

$$K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad K_f = \left\{ \frac{n}{2} \right\} \quad \text{для димеров с взаимодействиями } n_1 \text{ и } n_3, n_5 \quad (3.6)$$

$$\text{и } K_f = \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} \quad \text{для димеров с взаимодействиями } n_4, n_6 \text{ соответственно}; \quad (3.7)$$

n_i – дескрипторы взаимодействий функциональных групп мономеров в структурах рассматриваемых кластеров. Если взаимодействие функциональных групп «голов» реализуется в структуре кластера, то значение n_i равно числу таких взаимодействий, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю.

Используя формулу $\Delta G_{T,m}^{Cl} = \Delta H_{T,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{T,m}^{Cl}$, была получена корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации алифатических спиртов от числа межмолекулярных взаимодействий в кластере:

$$\Delta G_{298,m}^{Cl} = -(3.26 \pm 0.13) \cdot (K_a + K_f) + (16.52 \pm 2.29) \cdot n_1 + (17.01 \pm 1.59) \cdot n_4 + (23.97 \pm 1.55) \cdot n_5 + (28.34 \pm 1.44) \cdot n_6. \quad (3.8)$$

Как можно видеть из корреляционных зависимостей (3.4), (3.5), (3.8), энергетические вклады двух выделенных типов межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий в кластерах идентичны. Это позволяет в дальнейшем при построении более крупных кластеров вплоть до 2D-пленок и расчете их термодинамических параметров кластеризации согласно аддитивной схеме не проводить различий между описанными типами межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий и считать их одним видом взаимодействий – «а»-типом.

Таблица 3.1. Термодинамические параметры ассоциатов алифатических спиртов (значения $\Delta H_{T,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{T,m}^{Cl}$ приведены в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ – в Дж/(моль·К))

Молекула	$\Delta H_{T,m}^{Cl}$	$\Delta S_{T,m}^{Cl}$	$\Delta G_{T,m}^{Cl}$	$\Delta H_{T,m}^{Cl}$	$\Delta S_{T,m}^{Cl}$	$\Delta G_{T,m}^{Cl}$
Димер			Тример 1			
C ₆ H ₁₃ OH	-29.93	-154.53	16.12	-84.79	-369.80	25.41
C ₇ H ₁₅ OH	-37.96	-165.11	11.24	-110.62	-420.52	14.69
C ₈ H ₁₇ OH	-40.44	-173.61	11.30	-114.33	-427.83	13.17
C ₉ H ₁₉ OH	-48.34	-173.42	3.34	-140.08	-476.41	1.89
C ₁₀ H ₂₁ OH	-50.86	-191.52	6.22	-143.85	-478.24	-1.33
C ₁₁ H ₂₃ OH	-58.73	-205.34	2.46	-169.58	-528.49	-12.09
C ₁₂ H ₂₅ OH	-61.25	-217.91	3.68	-173.35	-546.22	-10.57
C ₁₃ H ₂₇ OH	-69.12	-237.98	1.79	-199.09	-576.48	-27.30
C ₁₄ H ₂₉ OH	-71.66	-251.97	3.42	-202.87	-589.71	-27.13
C ₁₅ H ₃₁ OH	-79.53	-266.50	-0.12	-228.63	-635.49	-39.25
C ₁₆ H ₃₃ OH	-82.07	-264.68	-3.20	-232.40	-643.92	-40.51
Тример 2			Тетрамер 1			
C ₆ H ₁₃ OH	-86.88	-376.52	25.33	-129.86	-602.56	49.70
C ₇ H ₁₅ OH	-96.15	-395.00	21.56	-154.04	-659.61	42.52
C ₈ H ₁₇ OH	-116.42	-436.12	13.54	-173.93	-695.47	33.32
C ₉ H ₁₉ OH	-125.61	-451.46	8.92	-198.32	-752.55	25.94
C ₁₀ H ₂₁ OH	-146.00	-490.11	0.05	-218.24	-785.10	15.72
C ₁₁ H ₂₃ OH	-155.13	-506.60	-4.16	-242.66	-838.31	7.16
C ₁₂ H ₂₅ OH	-175.56	-562.19	-8.02	-262.62	-899.69	5.49
C ₁₃ H ₂₇ OH	-184.68	-559.75	-17.87	-287.07	-936.00	-8.14
C ₁₄ H ₂₉ OH	-205.13	-607.65	-24.05	-307.07	-982.68	-14.23
C ₁₅ H ₃₁ OH	-214.23	-619.08	-29.74	-331.45	-1031.30	-24.12
C ₁₆ H ₃₃ OH	-234.68	-664.81	-36.56	-351.44	-1069.99	-32.58
Пентамер			Октамер			
C ₆ H ₁₃ OH	-171.31	-757.85	54.53	-320.28	-1441.59	109.31
C ₇ H ₁₅ OH	-206.44	-830.10	40.93	-379.29	-1570.30	88.66
C ₈ H ₁₇ OH	-230.50	-875.97	30.54	-429.04	-1667.58	67.90
C ₉ H ₁₉ OH	-265.47	-943.27	15.62	-488.24	-1796.68	47.17
C ₁₀ H ₂₁ OH	-289.71	-987.74	4.63	-538.08	-1898.65	27.71
C ₁₁ H ₂₃ OH	-324.59	-1057.39	-9.49	-597.34	-2076.03	21.32
C ₁₂ H ₂₅ OH	-348.90	-1123.70	-14.04	-647.31	-2212.05	11.88
C ₁₃ H ₂₇ OH	-383.79	-1167.71	-35.82	-706.62	-2362.18	-2.69
C ₁₄ H ₂₉ OH	-408.13	-1218.81	-44.93	-756.68	-2410.92	-38.23
C ₁₅ H ₃₁ OH	-442.98	-1286.90	-59.48	-815.99	-2532.51	-61.30
C ₁₆ H ₃₃ OH	-467.27	-1332.86	-70.08	-866.06	-2628.24	-82.84
Нонамер						
C ₁₁ H ₂₃ OH	-695.15	-2377.45	13.33			
C ₁₂ H ₂₅ OH	-754.36	-2519.44	-3.56			
C ₁₃ H ₂₇ OH	-822.64	-2629.85	-38.94			
C ₁₄ H ₂₉ OH	-882.02	-2758.36	-60.03			

Отметим также, что значения стандартных отклонений для энтальпии и энтропии кластеризации спиртов, формирующих гексагональный монослой, соизмеримы с таковыми для данных ПАВ, формирующих монослой с косоугольной элементарной ячейкой [27].

3.4 Большие и бесконечные кластеры

Из корреляционных зависимостей для расчета термодинамических параметров кластеризации (3.4), (3.5), (3.8) можно использовать найденные значения регрессионных коэффициентов для построения аддитивной схемы. Данная схема позволяет рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации ассоциатов ПАВ любой размерности вплоть до бесконечных 2D-пленок как сумму соответствующих вкладов межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, а также взаимодействий между гидрофильными частями молекул.

Из фрагмента монослоя, приведенного на рис. 3.3, можно рассчитать число выделенных шести типов взаимодействий, реализующихся между гидрофильными частями мономеров спиртов по следующим формулам:

$$n_1 = \left\{ \frac{(q-1) \cdot (p-1)}{2} \right\}, \quad n_2 = (q-1) \cdot (p-1) - \left\{ \frac{(q-1) \cdot (p-1)}{2} \right\}, \quad (3.9)$$

$$n_{3,6} = (p-1) \cdot \left\{ \frac{q}{2} \right\}, \quad n_{4,5} = (q-1) \cdot \left\{ \frac{p}{2} \right\}. \quad (3.10)$$

В то время как зависимость общего числа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий от длины углеводородной цепи можно определить следующим образом:

$$K_a = n_1 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + (n_3 + n_5) \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} + (n_4 + n_6) \cdot \left\{ \frac{n+1}{2} \right\}, \quad (3.11)$$

где n – число метиленовых звеньев в углеводородной цепи молекул спиртов, а фигурные скобки обозначают целую часть числа.

Для того чтобы определить число описанных выше взаимодействий, приходящихся на одну молекулу бесконечного гексагонального 2D-кластера, необходимо полученные выше выражения (3.9)-(3.11) разделить на число мономеров в кластере ($m=p \cdot q$), а затем взять предел от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Тогда для бесконечных

2D-кластеров спиртов ($p=\infty$, $q=\infty$) зависимости (3.9) и (3.10) приобретают следующий вид:

$$n_{1-6,\infty}/m = 0.5. \quad (3.12)$$

Число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок, можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_{a,\infty}/m = 0.5 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + n. \quad (3.13)$$

После подстановки (3.12) и (3.13) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии и энергии Гиббса (3.4), (3.5), (3.8) кластеризации получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации спиртов, приходящихся на одну молекулу мономера в гексагональном кластере:

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = -9.15 \cdot \left(0.5 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + n \right) - 3.65, \text{ кДж/моль}; \quad (3.14)$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = -19.79 \cdot \left(0.5 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + n \right) - 156.28, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \quad (3.15)$$

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -3.27 \cdot \left(0.5 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + n \right) + 42.92, \text{ кДж/моль}. \quad (3.16)$$

Зависимости термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на одну молекулу от длины цепи спиртов при 298 К приведены на рис. 3.6-3.8. Здесь линиям соответствуют зависимости, рассчитанные в рамках аддитивной схемы согласно уравнениям (3.14)-(3.16), а точками обозначены результаты прямого расчета с использованием метода РМЗ. Отметим, что параметры для малых кластеров, рассчитанные по корреляционным зависимостям (3.4), (3.5), (3.8), были отнесены к числу мономеров в кластере (для димеров термодинамические параметры делили на $m=2$, для тримеров – на $m=3$ и т.д.). Это обусловлено тем, что термодинамические параметры, рассчитанные для бесконечных монослоев, приходящиеся на одну молекулу данных монослоев. Как видно из приведенных графиков, результаты, полученные в рамках аддитивной схемы, хорошо согласуются с результатами прямого расчета.

На основе полученных графических зависимостей можно видеть, что самопроизвольная кластеризация алифатических спиртов с образованием пленок гексагональной структуры возможна для молекул, содержащих не менее 11

углеродных атомов в цепи. Это хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, зафиксировавшими существование

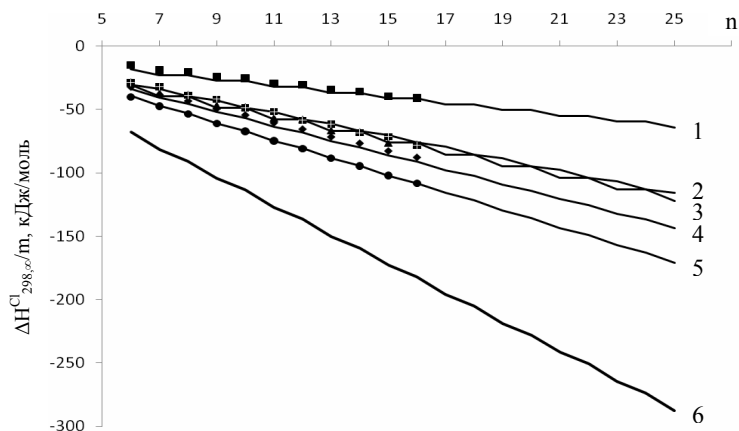


Рис. 3.6 Зависимость изменения энтальпии кластеризации гексагональной 2D-пленки алифатических спиртов от длины углеводородной цепи: 1 – димер, 2 – тример 2, 3 – тример 1, 4 – тетрамер 1, 5 – октамер, 6 – 2D-монослой

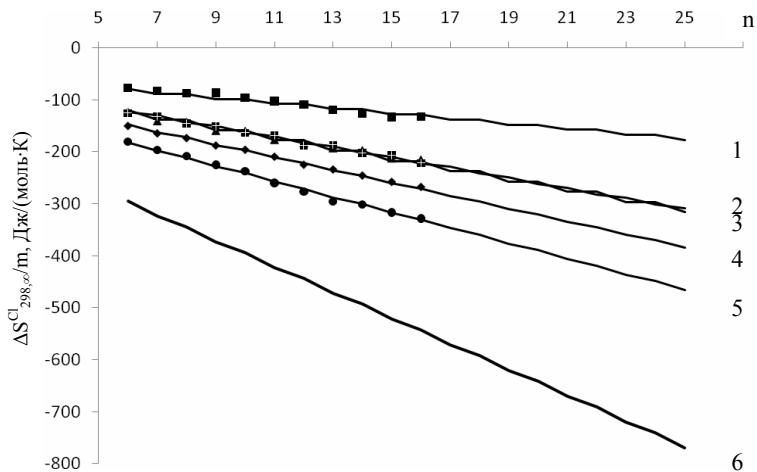


Рис. 3.7. Зависимость изменения энтропии кластеризации гексагональной 2D-пленки алифатических спиртов от длины углеводородной цепи (обозначения 1-6 имеют тот же смысл, что и на рис. 3.6)

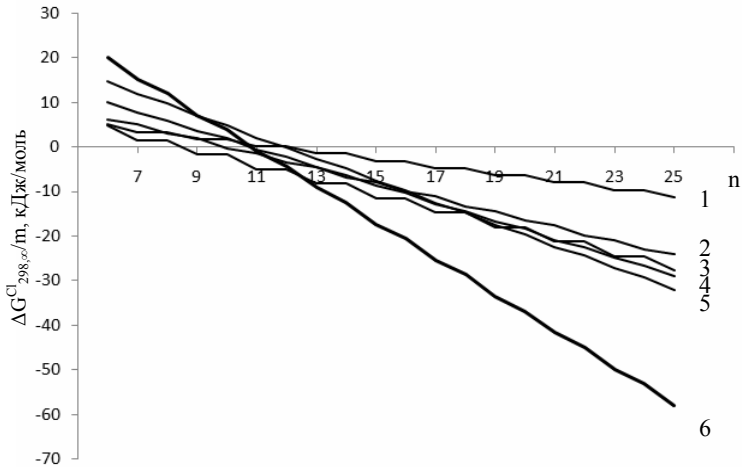


Рис. 3.8. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации гексагональной 2D-пленки алифатических спиртов от длины углеводородной цепи (обозначения 1-6 имеют тот же смысл, что и на рис. 3.6)

кристаллических монослоев спиртов с длиной цепи, начиная с 12 углеродных атомов при 25°C [170, 202, 214, 293-295]. Кроме того, анализ приведенных зависимостей энергии Гиббса кластеризации для малых кластеров позволяет сделать предположение о том, через образование каких структур будет протекать процесс образования гексагональных пленок спиртов. На рис. 3.8 видно, что наименьшими значениями энергии Гиббса кластеризации среди ассоциатов спиртов с длиной цепи до 12-13 углеродных атомов обладают структуры тримеров 1 и 2. При этом образование тримера 1 является несколько более предпочтительным. Из этого можно предположить, что образование гексагональных пленок спиртов с длиной цепи 11-13 углеродных атомов преимущественно будет происходить на основе этих двух тримеров. В дальнейшем будет происходить их ассоциация с образованием гексамеров и более крупных кластеров вплоть до 2D-пленок. Схематически предложенный путь кластеризации проиллюстрирован на рис. 3.9. Стрелками, как и ранее на рис. 2, с, показано условное направление от атома углерода к одному из атомов водорода в CH_2 -фрагменте. Зеленым цветом выделена элементарная ячейка.

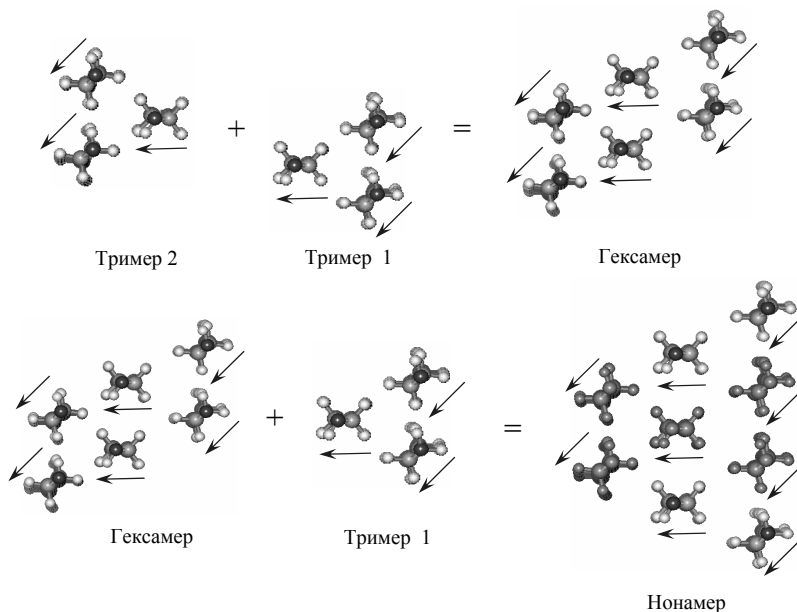


Рис. 3.9. Схема образования гексагональных пленок алифатических спиртов

Высказанное выше предположение относительно возможного пути образования гексагональных кластеров спиртов согласуется с результатами моделирования экспериментальных П-А-изотерм для ряда спиртов с длиной цепи 12-14 и 16 [26-28]. Используемая в данных работах модель позволяет теоретически описать поведение адсорбционных слоев ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, в т.ч. определить значения термодинамических параметров их кластеризации, а также агрегационное число для малых ассоциатов, на основе которых протекает процесс кластеризации. В данных работах было выявлено, что фазовый переход от жидко-растянутой к жидко-конденсированной фазе в монослоях спиртов происходит с участием агрегатов с $m=2.3$ для додеканола ($t=15^\circ\text{C}$), $m=2.75$ для тридеканола ($t=25^\circ\text{C}$), $m=3.0$ для тетрадеканола ($t=25^\circ\text{C}$). Т.е. преимущественно образование монослоев спиртов происходит путем образования тримеров и их дальнейшей агрегации в 2D-пленки (см. рис. 3.9).

Глава 4

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В результате проведения конформационного анализа для молекул мономеров насыщенных карбоновых кислот, который заключался в варьировании величины торсионного углов $\angle\beta=C_2-C_1-O_1-H$ и $\angle\gamma=C_3-C_2-C_1-O_2$ (см. рис. 4.1) от 0° до 360° . Показано, что энергетический минимум для угла $\angle\beta=C_2-C_1-O_1-H$ соответствует 180° , тогда как углу $\angle\gamma=C_3-C_2-C_1-O_2$ соответствуют два минимума: первый от -75 до -112° , второй от -35 до -40° . Следует отметить, что величина первого минимума совпадает с соответствующей величиной, рассчитанной ранее для молекул насыщенных карбоновых кислот в кластере с «косоугольной» элементарной ячейкой [33].

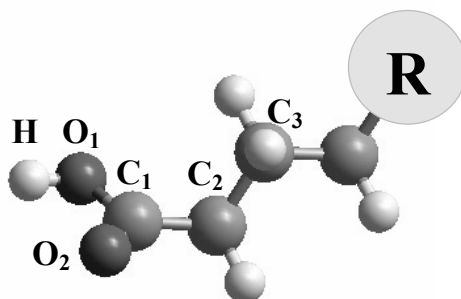


Рис. 4.1 Структурный фрагмент молекулы карбоновой кислоты в монослое (R – углеводородная цепь)

Для того чтобы определить угол наклона молекул монослоя к нормали относительно поверхности раздела фаз одну из молекул, являющейся стороной элементарной ячейки монослоя (см. рис. 4.2), передвигали относительно второй такой молекулы. Подробнее эта процедура описана в [42]. Угол наклона варьировали от -15° до 25° . В результате получено два минимума на кривой энергии Гиббса образования от величины указанного угла: $15^\circ-16^\circ$ и 1° относительно нормали к межфазной поверхности. Это соответствует экспериментальным параметрам наклонного и вертикального монослоя [3, 246, 247]. Поэтому структурные и термодинамические параметры кластеризации в данной работе были рассчитаны для двух монослоев: наклонного монослоя с углом наклона относительно перпендикуляра к межфазной поверхности 15° и

вертикального монослоя с углом наклона относительно перпендикуляра к межфазной поверхности 2° .

4.1. «Наклонный» монослой

На рис. 4.2 представлена структура фрагмента монослоя карбоновых кислот, состоящего из девяти мономеров. Число молекул в кластере в двух направлениях обозначали как p и q (см. рис. 4.2, а). Согласно результатам проведенного выше анализа в наклонном монослое молекулы ориентируются к нормали к поверхности раздела фаз под углом 15° – 16° , поэтому фрагмент монослоя был построен таким образом, чтобы угол наклона молекул монослоя относительно нормали к поверхности в p -направлении (угол t_1) составлял 15 – 16° (см. рис. 4.2, б). Синими стрелками на рис. 4.2 условно обозначено направление от атома С к атому Н в метильном фрагменте молекулы. Видно, что молекулы в монослое расположены в «елочном» порядке, что также отвечает имеющимся экспериментальным данным [3, 243–245, 248].

После оптимизации приведенной структуры, были определены следующие параметры элементарной ячейки: $t_1 = 16^\circ$ и $t_2 = 7^\circ$; $a = 8 - 8.2 \text{ \AA}$; $b = 4.2 - 4.5 \text{ \AA}$, тогда как соответствующие экспериментальные данные составили $8.4 - 8.7 \text{ \AA}$ и $4.9 - 5.0 \text{ \AA}$. Наличие интервалом обусловлено, тем, что для разных длин алкильных цепей данные параметры несколько различаются. Таким образом, видим, что параметры оптимизированной структуры достаточно хорошо воспроизводят имеющиеся экспериментальные параметры. Следующим шагом стал расчёт термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации) данного монослоя.

4.1.1 Мономеры

Ранее в [33] уже были рассчитаны энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса образования мономеров карбоновых кислот, формирующих монослой с косоугольной элементарной ячейкой (см. рис. 4.1). Эти мономеры и в работе [33] и здесь обозначены как Мономер 1. В работе [33] расчет был проведен в рамках квантово-химического программного комплекса Морас 2000, и, так как для монослоев гексагональной структуры все расчеты проводились в рамках Морас 2012, возникла необходимость сравнить вновь рассчитанные параметры с соответствующими значениями, полученными ранее в рамках Морас 2000 [286], а также соответствующими экспериментальными данными. Также были рассчитаны термодинамические параметры образования мономер с

величиной торсионного угла $\angle \gamma = C_3-C_2-C_1-O_2 = -35^\circ$, такие мономеры обозначены как Мономер 2. Результаты расчета приведены в табл. 4.1.

Из табл. 4.1 видно, что параметры мономеров 1 и 2 близки, поэтому в последующих расчетах будут использоваться только характеристики мономеров 1. Кроме того, видим, что результаты расчета в рамках программного комплекса Морас 2012 хорошо воспроизводят как параметры, рассчитанные ранее в Морас 2000, так и экспериментальные данные. Так, стандартное отклонение энтальпии образования мономеров 1 и 2 от соответствующих параметров, рассчитанных в рамках Морас 2000, составило 0.10 и 0.11 кДж/моль соответственно, а от экспериментальных данных – 4.74 кДж/моль. Стандартные отклонения рассчитанных ранее в рамках Морас 2000 энтальпий образования мономеров составили 5.9 кДж/моль для мономеров насыщенных карбоновых кислот [33], 23.0 кДж/моль для мономеров насыщенных спиртов [27, 29], 15.6 и 10.8 кДж/моль для аминов [35] и 5.7 и 3.9 кДж/моль для тиоспиртов [34].

При расчете абсолютной энтропии необходимо учитывать, что в рамках программного комплекса Морас 2012 не учитывается вклад от свободного вращения метиленовых фрагментов. Поэтому, как и ранее (см., например [29, 34, 35, 37]), величину данной поправки определяли методом наименьших квадратов. Для мономера 1 она составила 7.84 Дж/(моль·К) на одну метиленовую группу, а для мономера 2 – 7.71 Дж/(моль·К), тогда как аналогичная поправка, определенная ранее в рамках Морас 2000 для насыщенных карбоновых кислот составила 6.1 Дж/(моль·К) [33]. Рассчитанные ранее аналогичные поправки для спиртов, тиоспиртов и аминов составляют 6.6, 7.03 и 7.08 Дж/(моль·К) соответственно [29, 34, 35, 37]. Видим, что все значения поправок на свободное вращение метиленовой группы достаточно близки друг к другу. В табл. 4.1 приведены значения абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров карбоновых кислот с учетом данной поправки. Полученные результаты с большей точностью воспроизводят соответствующие экспериментальные значения. Так величина стандартного отклонения абсолютной энтропии от экспериментальных значений составляет 5.48 и 5.51 Дж/(моль·К).

На основе рассчитанных в рамках Морас 2000 параметров образования мономеров были получены зависимости энтальпии и энтропии от числа атомов углерода (n) в цепи:

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22.68 \pm 0.00) \cdot n - (339.51 \pm 0.01), \text{ кДж/моль},$$

$$(R = 1, S = 0.0016 \text{ кДж/моль}, N = 20); \quad (4.1)$$

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (29.78 \pm 0.10) \cdot n + (266.13 \pm 1.17), \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$(R = 0.9999, S = 1.27 \text{ Дж/(моль·К)}, N = 20). \quad (4.2)$$

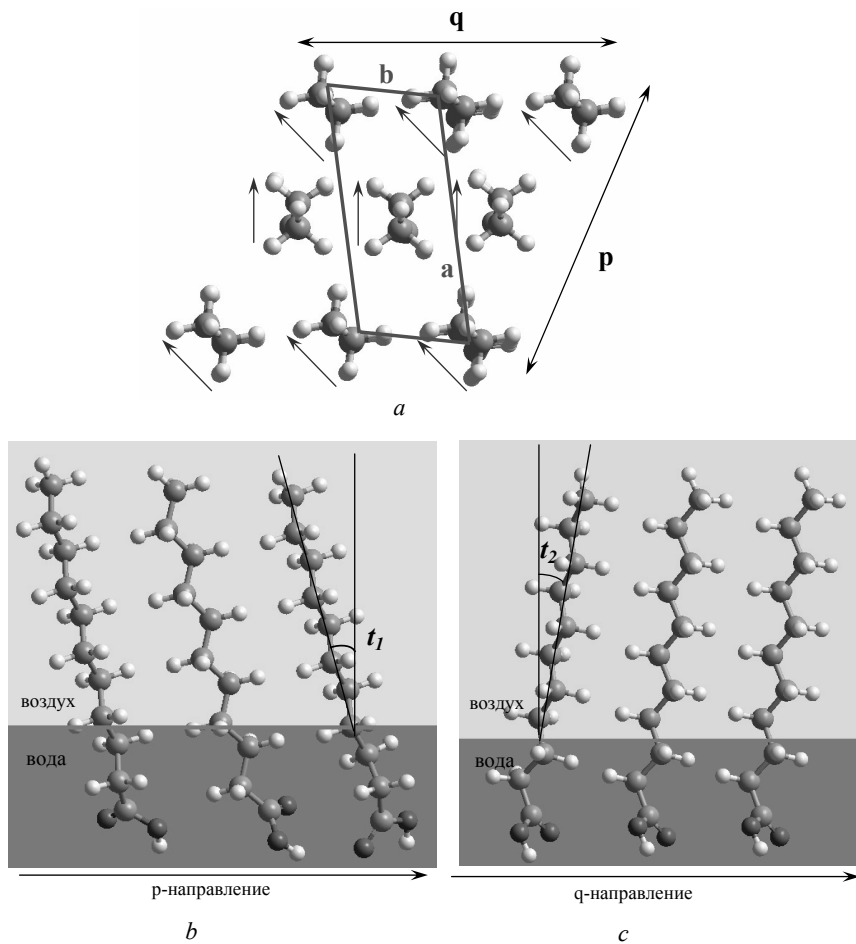


Рис. 4.2. Фрагмент монослоя насыщенных карбоновых кислот:
 а) вид снизу; б) вид в p -направлении; с) вид в q -направлении

Таблица 4.1. Термодинамические параметры мономеров карбоновых кислот

Система	Морас 2000	Морас 2012		Эксперимент [296, 297]
	Мономер 1	Мономер 1	Мономер 2	
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
C ₇ H ₁₅ COOH	-535.52	-558.66	-558.64	-556.00
C ₈ H ₁₇ COOH	-558.20	-581.38	-581.35	-577.30
C ₉ H ₁₉ COOH	-580.86	-604.10	-604.14	-594.30
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-603.54	-626.83	-626.83	-614.60
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-626.22	-649.56	-649.60	-640.00
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-648.90	-672.30	-672.31	-660.20
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-671.58	-695.03	-695.07	-683.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-694.26	-717.77	-717.77	-699.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-716.94	-740.49	-740.49	-723.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH		-763.25	-763.25	-743.00
$\Delta_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)				
C ₇ H ₁₅ COOH	535.30	528.29	527.81	520.00
C ₈ H ₁₇ COOH	573.36	566.43	565.60	559.00
C ₉ H ₁₉ COOH	612.20	604.52	604.40	599.00
C ₁₀ H ₂₁ COOH	651.25	641.63	641.61	638.00
C ₁₁ H ₂₃ COOH	688.88	679.88	680.59	677.40
C ₁₂ H ₂₅ COOH	727.75	717.21	716.62	717.00
C ₁₃ H ₂₇ COOH	765.40	754.79	756.88	754.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	802.55	792.33	791.41	796.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	841.22	829.43	829.21	833.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH		865.52	865.37	874.00
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
C ₇ H ₁₅ COOH	-331.58	-331.85	-331.69	-325.00
C ₈ H ₁₇ COOH	-324.96	-325.33	-325.06	-317.00
C ₉ H ₁₉ COOH	-318.58	-318.80	-318.81	-305.00
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-312.27	-311.99	-311.98	-296.63
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-305.54	-305.51	-305.75	-293.10
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-299.17	-298.77	-298.60	-284.50
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-292.44	-292.09	-292.75	-278.00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-285.57	-285.41	-285.14	-266.00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-279.14	-278.58	-278.52	-260.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH		-271.49	-271.45	-252.00

Угловые коэффициенты корреляционных зависимостей (4.1) и (4.2), характеризующие вклад от одной метиленовой группы, совпадают с соответствующими параметрами, рассчитанными ранее для энтальпии и энтропии насыщенных карбоновых кислот в рамках Морас 2000 или достаточно близки к ним. Так, величины угловых коэффициентов корреляционных зависимостей энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа метиленовых групп, рассчитанные в ране в рамках Морас 2000 для насыщенных карбоновых кислот, составили соответственно $-(22.68 \pm 0.00)$ кДж/моль и (38.23 ± 0.05) Дж/(моль·К) [33]; для *цис*-моноеновых карбоновых кислот они равны $-(22.68 \pm 0.00)$ и (30.55 ± 0.17) [37], а для *транс*-моноеновых $-(22.68 \pm 0.00)$ кДж/моль и (30.53 ± 0.05) Дж/(моль·К) [41]. Вклады от карбоксильной группы, характеризующиеся свободными членами корреляции (1) и (2), для жирных карбоновых кислот, рассчитанные ранее в рамках Морас 2000, составили $-(399.47 \pm 0.01)$ кДж/моль и (268.19 ± 0.57) Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии соответственно [33]. Видим, что они также близки к величинам соответствующих параметров, рассчитанным в рамках Морас 2012, для жирных карбоновых кислот (см. (4.1) и (4.2)).

4.1.2 Димеры, тримеры и тетрамеры

На рис. 4.3 представлен фрагмент монослоя карбоновых кислот (вид сверху), на котором выделено три типа межмолекулярных СН□□□НС-взаимодействий, которые образуются между углеводородными цепями. Данные типы взаимодействий условно обозначали как К_а, К_б и К_с (см. рис. 4.3), по аналогии с [27, 29, 36], где они описаны более подробно. Также необходимо выделить 6 типов взаимодействия между карбоксильными группами, эти взаимодействия представлены на рис. 4.4. Стрелками, в данном случае, обозначено условное направление от атома углерода к кетонному атому кислорода в карбоксильной группе. Вклады от этих взаимодействий различаются вследствие различий в их взаимной ориентации. Для описания крупных и бесконечных кластеров (монослоя) необходимо определить вклад в энтальпию и энтропию от каждого СН□□□НС-взаимодействия и каждого взаимодействия между функциональными группами. Для этого в структуре кластера (см. рис. 4.3) были выделены структуры димеров, тримеров и тетрамеров, содержащие в своем составе все рассматриваемые взаимодействия. Из рис. 4.3 и рис. 4.5 видно, что взаимодействия «а»-типа образуются в результате взаимодействия каждого второго метиленового фрагмента, взаимодействия «б»-типа образуются в результате взаимодействия каждого метиленового фрагмента, поэтому при

равных длинах цепей взаимодействий «b»-типа образуется в два раза больше, чем взаимодействия «a»-типа. Видим, что на рис. 4.3 представлено стрелками одно парное $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействие «a»-типа, два – «b»-типа и три – «c»-типа. Следует отметить, что количество взаимодействий «b»-типа в монослое незначительно. Как видно из рис. 4.3, внутри кластера формируются взаимодействия «c»-типа, тогда как в каждом втором ряду в α - и ω -положении относительно карбоксильной группы образуется по одному парному взаимодействию «b»-типа. Количество этих взаимодействий не зависит от числа метиленовых звеньев в углеродной цепи, а только от количества мономеров в кластере. В Димерах 2 (см. рис. 4.5) ввиду то, что образуется только «b»-тип взаимодействий (тогда как образование «c»-типа взаимодействий невозможно), зависимость числа межмолекулярных парных взаимодействий «b»-типа от длины углеводородного фрагмента наблюдается.

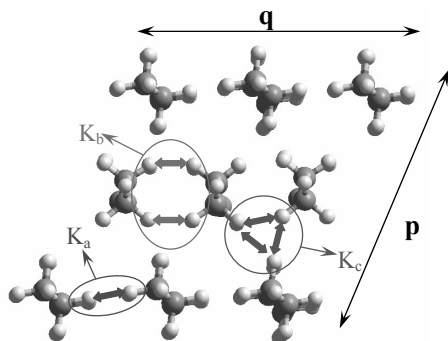


Рис. 4.3 Типы межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий

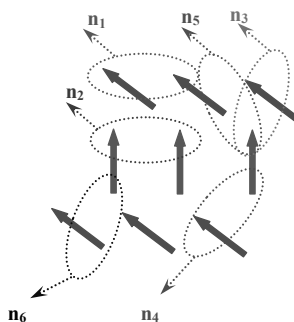


Рис. 4.4 Типы парных межмолекулярных взаимодействия между карбоксильными группами

Для Димеров 1 было проведено сравнение параметров их образования ($\Delta H_{298,m}^0, S_{298,m}^0$) и кластеризации ($\Delta H_{298,m}^{Cl}, \Delta S_{298,m}^{Cl}, \Delta G_{298,m}^{Cl}$) с соответствующими параметрами, рассчитанными в рамках программного комплекса Морас 2000 (см. табл. 4.2). Структуры димеров, термодинамические параметры которых были рассчитаны, приведены на рис. 4.5.

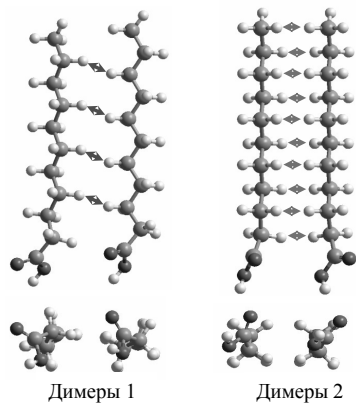


Рис. 4.5 Оптимизированные структуры димеров насыщенных карбоновых кислот, формирующих «наклонный» монослой

Из табл. 4.2 видно, что соответствующие параметры практически совпадают. Так стандартное отклонение энтальпии и энтропии димеризации, рассчитанных в рамках программного комплекса Морас 2012, от параметров, рассчитанных в Морас 2000, составили соответственно: 0.08 кДж/моль, 3.0 Дж/моль·К соответственно. Для Димеров 1 были получены корреляционные зависимости энтальпии и энтропии его кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между углеводородными цепями (в Димерах 1 реализуются взаимодействия «а»-типа (см. рис. 4.5) и одно межмолекулярное взаимодействие между карбоксильными группами n_1 (см. рис. 4.4)):

$$\Delta H_{298,(\text{dim}1)}^{Cl} = -(10.02 \pm 0.03) \cdot K_a - (2.11 \pm 1.67), \text{ кДж/моль},$$

$$(R = 0.997, S = 1.39 \text{ кДж/моль}, N = 10); \quad (4.3)$$

$$\Delta S_{298,(\text{dim}1)}^{Cl} = -(21.27 \pm 1.28) \cdot K_a - (111.18 \pm 7.32), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$(R = 0.99, S = 6.09 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, N = 10), \quad (4.4)$$

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий «а»-типа.

Таблица 4.2. Термодинамические параметры Димеров 1 насыщенных карбоновых кислот

Система	$\Delta H_{298,m}^0$, кДж/моль	$S_{298,m}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
Морас 2000					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1149.19	792.45	-32.89	-183.43	21.78
C ₈ H ₁₇ COOH	-1202.01	851.46	-40.38	-188.56	15.81
C ₉ H ₁₉ COOH	-1249.92	901.92	-42.94	-200.36	16.76
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1303.00	952.03	-50.68	-215.86	13.65
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-1350.91	1002.77	-53.46	-224.26	13.37
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-1404.04	1052.24	-61.04	-242.08	11.10
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-1451.90	1103.82	-63.53	-249.93	10.95
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-1505.09	1153.16	-71.43	-267.15	8.18
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-1552.98	1206.51	-73.99	-273.99	7.66
Морас 2012					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1150.22	765.79	-32.90	-181.03	21.04
C ₈ H ₁₇ COOH	-1203.14	820.47	-40.38	-186.95	15.33
C ₉ H ₁₉ COOH	-1251.25	866.38	-43.05	-201.54	17.01
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1304.34	916.29	-50.68	-210.17	11.95
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-1352.41	967.24	-53.29	-220.04	12.28
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-1405.62	1012.66	-61.02	-233.6	8.59
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-1453.67	1062.94	-63.61	-242.8	8.74
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-1506.93	1107.31	-71.39	-257.83	5.45
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-1554.98	1157.53	-74.00	-266.13	5.31
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-1608.25	1202.01	-81.75	-282.01	2.29

В зависимостях (4.3) и (4.4) угловой коэффициент характеризует вклад от одного межмолекулярного СН□□НС-взаимодействия «а»-типа, а свободный член – вклад от одного межмолекулярного взаимодействия между карбоксильными группами. Величины угловых коэффициентов, рассчитанные для жирных карбоновых кислот в рамках программного комплекса Морас 2000, составили $-(10.29 \pm 0.33)$ кДж/моль и $-(24.76 \pm 1.59)$ Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии соответственно. Величины же свободных членов корреляционных зависимостей, полученных на основе расчётов в рамках этого же программного комплекса, составили $-(0.57 \pm 1.71)$ кДж/моль и $-(96.91 \pm 8.28)$ Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии соответственно. Видим, что и величины угловых коэффициентов практически совпадают.

Кроме димеров, были рассмотрены структуры пяти тримеров (см. рис. 4.6) и двух тетрамеров карбоновых кислот (см. рис. 4.7). Для всех представленных

структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации (см. табл. 4.3).

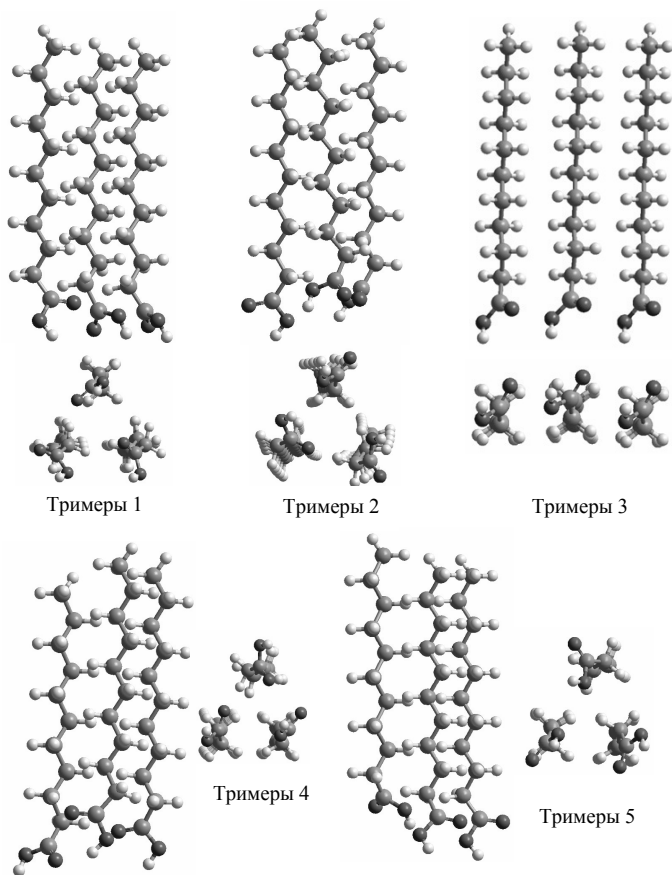


Рис. 4.6 Оптимизированные структуры тримеров насыщенных карбоновых кислот в «наклонном» монослое

Серия проведенных нами ранее работ по расчету термодинамических параметров кластеризации замещенных алканов на межфазной поверхности вода/воздух показала, что величины, рассчитанные с помощью квантово-химического полуэмпирического метода PM3 в рамках комплекса Морас 2000, с высокой степенью точности воспроизводят соответствующие экспериментальные параметры [27, 33-35, 37, 39, 41]. То что термодинамические параметры

образования мономеров, а также образования и димеризации Димеров 1 практически совпадают с соответствующими параметрами, рассчитанные ранее в рамках Морас 2000 [33], позволяет сделать вывод о том, что термодинамические параметры образования мономеров и кластеризации кластеров замещенных алканов (в частности насыщенных карбоновых кислот), рассчитанные в рамках программного комплекса Морас 2012, будут описывать экспериментальные данные с такой же высокой степенью точности. Поэтому для всех остальных рассмотренных в данной работе кластеров (см. рис. 4.5–4.7) такое сравнение не проводилось.

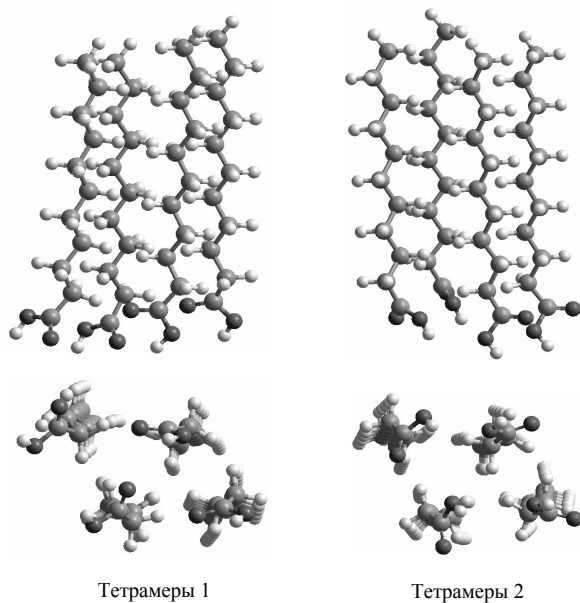


Рис. 4.7. Оптимизированные структуры тетрамеров насыщенных карбоновых кислот в «наклонном» монослое

На основе рассчитанных значений термодинамических параметров кластеризации (см. табл. 4.1 и табл.4.3) были построены корреляционные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между углеводородными радикалами и числа межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами.

Таблица 4.3. Термодинамические параметры образования и кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров карбоновых кислот

Система	$\Delta H_{298,m}^0$, кДж/моль	$S_{298,m}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль
Димеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1160.45	708.39	-43.13	-238.43	27.92
C ₈ H ₁₇ COOH	-1212.05	749.55	-49.29	-257.87	27.55
C ₉ H ₁₉ COOH	-1263.68	792.77	-55.48	-275.15	26.52
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1315.30	832.62	-61.64	-293.84	25.93
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-1366.93	874.34	-67.81	-312.94	25.44
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-1418.56	915.94	-73.96	-330.32	24.47
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-1470.20	957.81	-80.14	-347.93	23.54
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-1521.84	999.40	-86.30	-365.74	22.69
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-1573.49	1040.19	-92.51	-383.47	21.77
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-1625.13	1080.32	-98.63	-403.70	21.67
Тримеры 1					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1769.75	995.44	-93.77	-424.79	32.82
C ₈ H ₁₇ COOH	-1849.29	1062.60	-105.15	-448.53	28.51
C ₉ H ₁₉ COOH	-1935.41	1126.30	-123.11	-475.58	18.62
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2015.07	1186.26	-134.58	-503.43	15.44
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2101.17	1251.03	-152.49	-529.89	5.42
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2180.94	1311.76	-164.04	-557.63	2.13
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2267.00	1378.18	-181.91	-580.43	-8.94
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2346.82	1437.75	-193.51	-609.96	-11.74
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2432.87	1504.80	-211.40	-630.69	-23.46
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2512.71	1562.84	-222.96	-663.19	-25.32
Тримеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1764.71	1008.17	-88.73	-412.06	34.06
C ₈ H ₁₇ COOH	-1844.72	1072.27	-100.58	-438.86	30.20
C ₉ H ₁₉ COOH	-1930.54	1135.81	-118.24	-466.07	20.64
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2010.38	1199.00	-129.89	-490.69	16.34
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2096.42	1260.71	-147.74	-520.21	7.28
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2176.17	1322.45	-159.27	-546.94	3.71
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2262.32	1386.25	-177.23	-572.36	-6.66
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2342.01	1446.00	-188.70	-601.71	-9.39
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2428.23	1510.72	-206.76	-624.77	-20.58
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2507.87	1568.83	-218.12	-657.20	-22.27
Тримеры 3					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1757.96	941.86	-81.98	-478.37	60.58
C ₈ H ₁₇ COOH	-1838.42	996.65	-94.28	-514.48	59.03
C ₉ H ₁₉ COOH	-1918.72	1054.05	-106.42	-547.83	56.83
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1999.21	1107.07	-118.72	-582.62	54.90
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2079.59	1162.29	-130.91	-618.63	53.44
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2160.06	1218.11	-143.16	-651.28	50.92
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2240.49	1272.87	-155.40	-685.74	48.95
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2320.96	1327.83	-167.65	-719.88	46.88

C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2401.42	1383.71	-179.95	-751.78	44.09
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2481.87	1438.03	-192.12	-788.00	42.70
Тримеры 4					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1769.04	934.62	-93.06	-485.61	51.65
C ₈ H ₁₇ COOH	-1846.88	998.77	-102.74	-512.36	49.95
C ₉ H ₁₉ COOH	-1941.59	1026.13	-129.29	-575.75	42.28
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2010.65	1113.18	-130.16	-576.51	41.64
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2096.44	1165.37	-147.76	-615.55	35.68
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2174.46	1226.73	-157.56	-642.66	33.96
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2260.22	1278.69	-175.13	-679.92	27.48
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2338.29	1339.83	-184.98	-707.88	25.97
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2424.03	1389.99	-202.56	-745.50	19.59
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2502.12	1452.06	-212.37	-773.97	18.27
Тримеры 5					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1764.52	990.38	-88.54	-429.85	39.56
C ₈ H ₁₇ COOH	-1841.94	1066.87	-97.80	-444.26	34.59
C ₉ H ₁₉ COOH	-1928.14	1115.08	-115.84	-486.80	29.22
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2005.57	1190.92	-125.08	-498.77	23.56
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2091.87	1239.13	-143.19	-541.79	18.26
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2169.27	1315.69	-152.37	-553.70	12.63
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2255.64	1360.51	-170.55	-598.10	7.68
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2333.02	1441.24	-179.71	-606.47	1.02
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2419.44	1484.60	-197.97	-650.89	-4.00
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2496.80	1561.95	-207.05	-664.08	-9.16
Тетрамеры 1					
C ₇ H ₁₅ COOH	-2385.00	1179.07	-150.36	-714.57	62.58
C ₈ H ₁₇ COOH	-2494.69	1263.82	-169.17	-751.02	54.63
C ₉ H ₁₉ COOH	-2613.39	1326.88	-196.99	-808.96	44.08
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2722.99	1410.01	-215.67	-842.91	35.51
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2841.84	1472.74	-243.60	-901.82	25.14
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2951.48	1557.47	-262.28	-935.05	16.37
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-3070.34	1619.30	-290.22	-992.18	5.45
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-3180.00	1705.67	-308.92	-1024.61	-3.59
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-3298.86	1766.30	-336.90	-1081.02	-14.75
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-3408.55	1850.84	-355.55	-1117.20	-22.62
Тетрамеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-2379.60	1203.79	-144.96	-689.85	60.61
C ₈ H ₁₇ COOH	-2489.55	1288.46	-164.03	-726.38	52.43
C ₉ H ₁₉ COOH	-2607.99	1348.15	-191.59	-787.69	43.15
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2717.82	1434.91	-210.50	-818.01	33.27
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2836.45	1495.40	-238.21	-879.16	23.77
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2946.23	1579.55	-257.03	-912.97	15.03
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-3064.95	1641.70	-284.83	-969.78	4.16
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-3174.69	1724.98	-303.61	-1005.30	-4.03
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-3293.47	1786.17	-331.51	-1061.15	-15.29
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-3403.19	1870.18	-350.19	-1097.86	-23.02

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} = & - (9.66 \pm 0.06) \cdot K_a - (6.00 \pm 0.03) \cdot K_b - (7.22 \pm 0.39) \cdot K_c - \\ & - (3.55 \pm 0.73) \cdot n_1 - (0.17 \pm 0.40) \cdot (n_2 + n_3) + (2.43 \pm 0.48) \cdot n_4 - (5.34 \pm 0.52) \cdot n_5 - \\ & - (2.68 \pm 0.52) \cdot n_6, \text{ кДж/моль, } [R = 0.99995; S = 1.81 \text{ кДж/моль; } N = 90]; \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,m}^{Cl} = & - (17.48 \pm 0.56) \cdot K_a - (16.97 \pm 0.68) \cdot K_b - (14.54 \pm 0.39) \cdot K_c - \\ & - (130.29 \pm 6.15) \cdot n_1 - (122.98 \pm 7.95) \cdot n_2 - (75.87 \pm 5.93) \cdot n_3 - (62.50 \pm 5.94) \cdot n_4 - \\ & - (84.81 \pm 4.44) \cdot n_5 - (51.48 \pm 4.44) \cdot n_6, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \\ [R = 0.9997; S = 15.40 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К); } N = 90], \end{aligned} \quad (4.6)$$

где K_a , K_b , K_c – число парных межмолекулярных СН□□□НС-взаимодействий «а»-, «b»- и «с»-типа соответственно; n_1 – n_6 – число межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами при различной ориентации этих групп (см. рис. 4).

Значения угловых коэффициентов корреляционных зависимостей (4.5) и (4.6) совпадают с рассчитанными ранее аналогичными параметрами для жирных карбоновых кислот других классов замещенных алканов, рассчитанных в рамках программного комплекса Морас 2000; так для энтальпии кластеризации величина углового коэффициента корреляции составила $-(9.20-10.40)$ кДж/моль и $-(18.28-24.49)$ Дж/(моль·К) [27, 33-35, 37, 39, 41].

Воспользовавшись известной формулой, была получена корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации насыщенных карбоновых кислот от числа межмолекулярных взаимодействий в кластере:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298,m}^{Cl} = & - (4.45 \pm 0.23) \cdot K_a - (0.94 \pm 0.23) \cdot K_b - (2.89 \pm 0.16) \cdot K_c + \\ & + (35.28 \pm 2.56) \cdot n_1 + (36.47 \pm 2.64) \cdot n_2 + (22.43 \pm 2.17) \cdot n_3 + (21.95 \pm 1.98) \cdot n_4 + \\ & + (19.93 \pm 1.84) \cdot n_5 + (12.66 \pm 1.84) \cdot n_6, \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Видим, что на одно парное «а»-взаимодействие приходится -4.45 кДж/моль, на «b»-взаимодействие -0.94 кДж/моль, а на «с»-взаимодействие -2.89 кДж/моль, то СН□□□НС-взаимодействия «а»-типа наиболее энергетически выгодны. Это согласуется с результатами наших предыдущих работ [27, 33-35, 37, 39, 41].

4.1.3 Большие и бесконечные кластеры

Выше, на рис. 4.2, представлена структура гексагонального монослоя насыщенных карбоновых кислот, для которой необходимо определить

термодинамические параметры его кластеризации. Прежде чем перейти к этому этапу необходимо вывести зависимости, которые позволят рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации произвольного кластера.

Для того, чтобы рассчитать термодинамические параметры кластеризации кластера произвольной размерности, необходимо определить, сколько межмолекулярных СН··НС взаимодействий «а»-, «b»- и «с»-типа, а также различных взаимодействий между карбоксильными группами реализуется в рассматриваемых кластерах в зависимости от их размерности и длины углеводородных цепей, образующих их молекул. Эти величины можно определить из структуры соответствующего кластера (см. рис. 4.3):

$$K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\} \cdot (p-1) \cdot (q-1), \quad (4.8)$$

$$K_b = 2 \cdot \left\{ \frac{p}{2} \right\} \cdot (q-1), \quad (4.9)$$

$$K_c = 3 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} \cdot (p-1) \cdot (q-1), \quad (4.10)$$

$$n_{1-2} = (q-1) \cdot \left\{ \frac{p+1}{2} \right\}, \quad (4.11)$$

$$n_{3-6} = q \cdot \left\{ \frac{p}{2} \right\}. \quad (4.12)$$

Рассчитав по формулам (4.8)–(4.12) количество всех межмолекулярных взаимодействий, которые реализуются в том или ином кластере, и, подставив полученные значения в (4.5)–(4.7) можно рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации произвольного кластера. Здесь, как и выше, q и p обозначают число мономеров в кластере в соответствующих направлениях.

Для того чтобы перейти к параметрам бесконечного кластера (монослоя), нужно разделить число межмолекулярных взаимодействий, рассчитываемых по формулам (4.8)–(4.10) на число мономеров в кластере $m = p \cdot q$ и взять предел от полученных значений, при стремлении m к бесконечности. Тогда получим:

$$K_{a\infty} / m = \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (4.13)$$

$$K_{b\infty} / m = 1, \quad (4.14)$$

$$K_{c\infty} / m = 3 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad (4.15)$$

$$n_{(1-6)\infty} / m = 0.5. \quad (4.16)$$

Подставим полученные значения в (4.5)–(4.7):

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m = -9.66 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 21.66 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} - 10.745, \text{ кДж/моль}, \quad (4.17)$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl} / m = -17.48 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 43.61 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} - 280.94, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (4.18)$$

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m = -4.45 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 8.66 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + 72.98, \text{ кДж/моль}. \quad (4.19)$$

Зависимости (4.17)–(4.19) позволяют рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации, приходящиеся на молекулу монослоя, для бесконечномерного кластера заданной структуры (см. рис. 4.2). Из рис. 4.8 и рис. 4.9 видим, что результаты прямого расчета хорошо согласуются с соответствующими предсказанными параметрами.

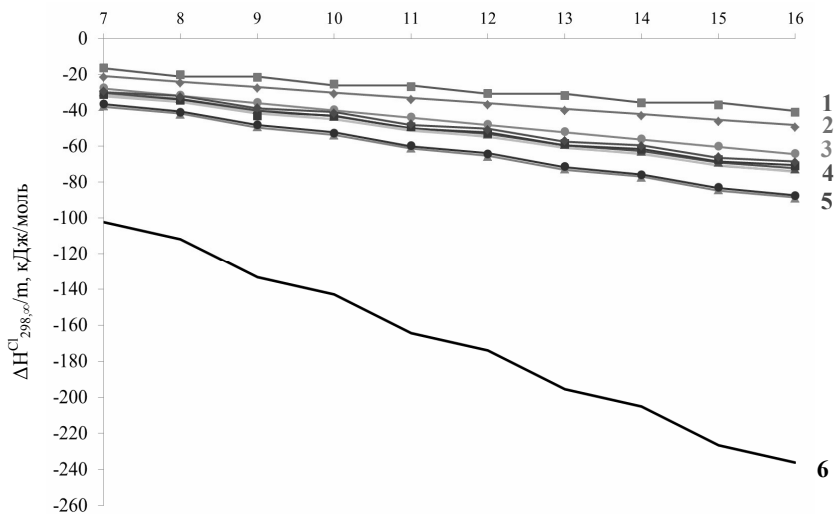


Рис. 4.8 Зависимость энтальпии кластеризации, приходящейся на один мономер, от числа атомов углерода в углеводородной цепи: **1** – Димеры 1; **2** – Димеры 2; **3** – Тримеры 3; **4** – Тримеры 1, 2 4, 5; **5** – Тетрамеры 1 и 2; **6** – бесконечный кластер

Воспользовавшись зависимостями (4.5)–(4.7) и (4.17)–(4.19) построены графические зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации,

приходящихся на один мономер кластера, от длины углеводородной цепи n (см. рис. 4.8–4.10). Точками обозначены результаты прямого расчета, линиями – регрессионные кривые. Следует отметить, что ввиду того, что параметры бесконечного кластера рассчитаны приходящимися на одну молекулу монослоя, для всех остальных рассмотренных кластеров (от димеров до тетрамеров) параметры, рассчитанные по корреляционным зависимостям (4.5)–(4.7), также были отнесены к числу мономеров в кластере (так для димеров термодинамические параметры делили, на два, для тримеров – на три, для тетрамеров – на четыре).

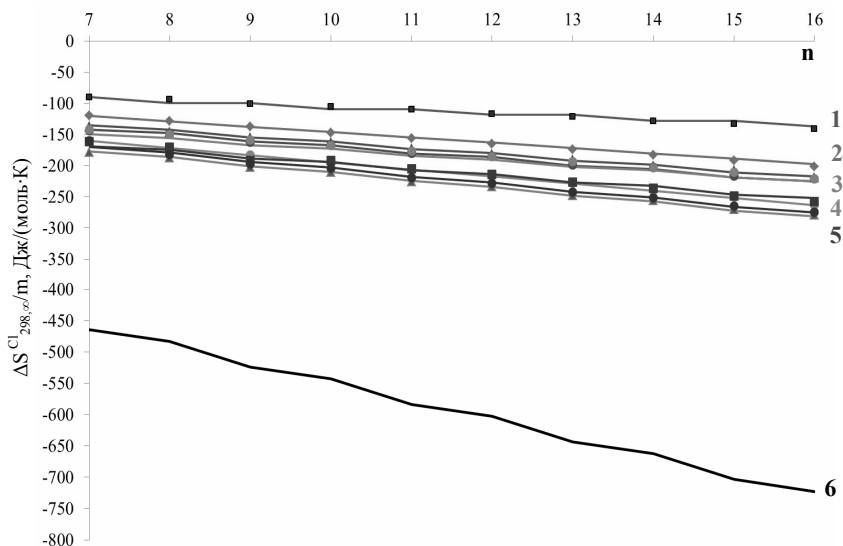


Рис. 4.9 Зависимость энтропии кластеризации, приходящейся на один мономер, от числа атомов углерода в углеводородном радикале: **1** – Димеры 1; **2** – Димеры 2; **3** – Тримеры 1, 2 и 5; **4** – Тримеры 3 и 4; **5** – Тетрамеры 1 и 2; **6** – бесконечный кластер

Из рис. 4.10 видим, что самопроизвольная кластеризации гексагональных монослоев насыщенных карбоновых кислот при стандартных условиях возможна для молекул, содержащих 13 и более атомов углерода в углеводородной цепи. Из рассчитанных термодинамических параметров можно сделать предположение, что образование рассматриваемой жидко-конденсированной пленки из жидко-растянутой, которая не имеет еще упорядоченной структуры, по всей видимости, протекает по следующему пути:

первоначально, при возрастании поверхностного давления, молекулы кислоты на поверхности ориентируются таким образом, чтобы образовать Тримеры 1 и Тримеры 2 (см. рис. 4.6), которые затем формирующие более крупные кластеры вплоть до бесконечных. Схематично процесс кластеризации представлен на рис. 4.11. Стрелками, как и ранее на рис. 4.1, показано условное направление от атома углерода к одному из атомов водорода в метильной группе. Зеленым цветом выделена элементарная ячейка.

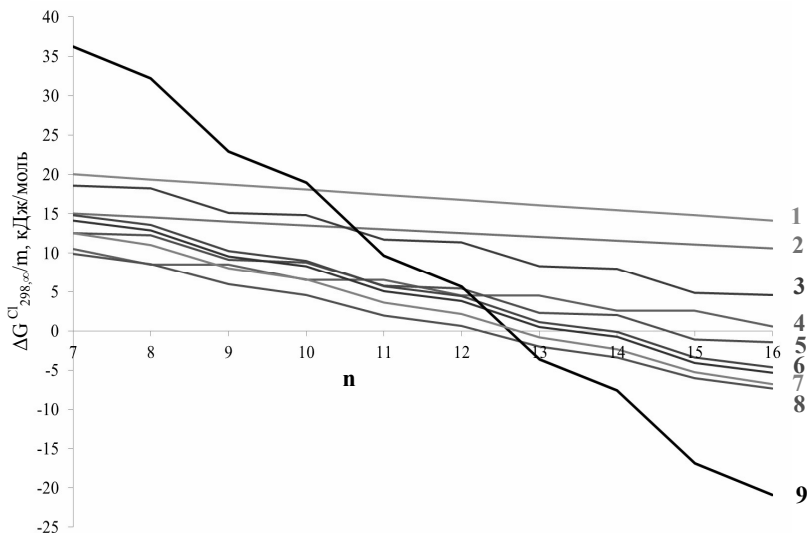


Рис. 4.10. Зависимость энтропии кластеризации, приходящейся на один мономер, от числа атомов углерода в углеводородном радикале: **1** – Тримеры 3; **2** – Димеры 2; **3** – Тримеры 4; **4** – Димеры 1; **5** – Тримеры 5; **6** – Тетрамеры 1 и 2; **7** – Тримеры 1; **8** – Тримеры 2; **9** – бесконечный кластер

Все перечисленные в этом ряду кластеры содержат наиболее энергетически выгодный «а»-тип межмолекулярных $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$ -взаимодействий [27, 29, 36]. Такой путь кластеризации не включает образование Димеров 1, которые также характеризуются только «а»-типом межмолекулярных взаимодействия, а предполагает первоначальное образование тримеров и затем более сложных структур. Происходит это потому, что образование тримеров более энергетически выгодно: на один мономер с длиной в 16 атомов углерода в цепи в тримере приходится 8 межмолекулярных $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$ -взаимодействий «а»-типа, тогда как в димере их число равно 4. Маловероятно формирование и тетрамеров 1 и 2,

содержащих кроме межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий «а»-типа, взаимодействия «с»-типа, путем взаимодействия Димеров 1 и Димеров 2 ввиду того, что образование последних энергетически невыгодно (см. рис. 4.10). Образование таких тетрамеров путем взаимодействия Тримеров 1 или 2 и мономера также маловероятно, так как для этого должны реализоваться энергетически невыгодные взаимодействия «b»-типа.

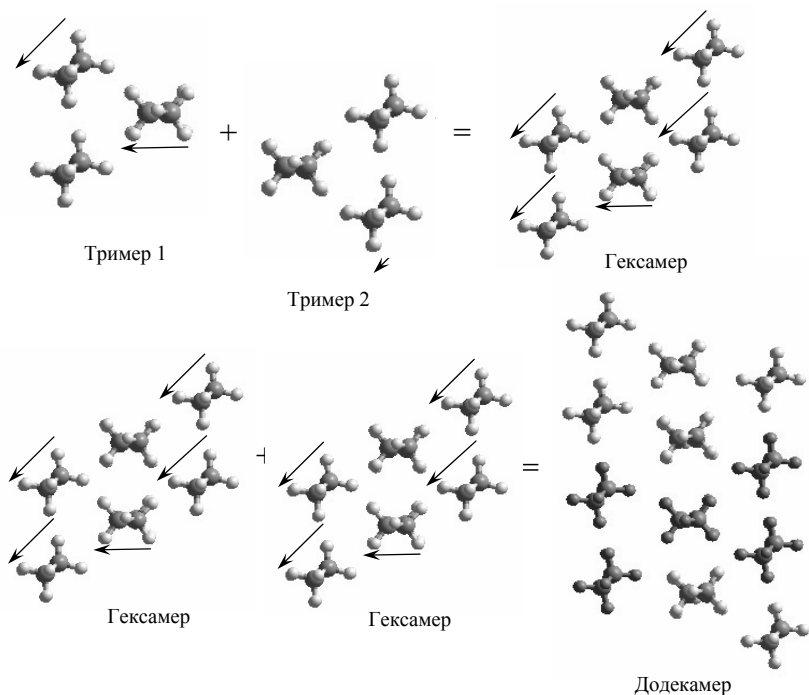


Рис. 4.11 Схема возможного пути кластеризации насыщенных карбоновых кислот

Невыгодность образования Димеров 2, Тримеров 3 и аналогичных им структур тетрамеров и более сложных кластеров обусловлена тем, что в этих кластерах образуются только межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия «b»-типа. В [34], при проведении расчётов в рамках программного комплекса Морас 2000, также было показано, что межмолекулярные взаимодействия «b»-типа энергетически менее выгодны нежели межмолекулярные взаимодействия «с»-типа, и тем более взаимодействия «а»-типа. Как было показано выше (см. (4.9) и (4.14)), число межмолекулярных взаимодействий «b»-типа не зависит от

длины цепи и значительно меньше числа межмолекулярных взаимодействий «а»- и «с»-типа (см. (4.8)–(4.10)).

Примеры 4 и 5, содержащие исключительно межмолекулярные взаимодействия «с»-типа, занимают промежуточное положение по величине своих термодинамических параметров, ввиду того, что взаимодействия «с»-типа более энергетически выгодны чем взаимодействия «в»-типа, но уступают взаимодействиям «а»-типа. Это отвечает и расчетам, проведенным ранее, в рамках Морас 2000 [27, 29, 36].

4.2 «Вертикальные» монослои

При переходе от жидко-кристаллической к твердой структуре монослоя, при возрастании поверхностного давления (Π , $\mu\text{Н/м}$), угол наклона молекул к нормали относительно поверхности практически равен 0° , т.е. молекулы располагаются максимально компактно. Чтобы смоделировать структуру фрагмента вертикального монослоя, в наклонном монослое (см. рис. 4.2) необходимо из каждых трех рядов молекул в q -направлении опустить два относительно третьего (на рис. 4.12 направление сдвига показано стрелкой, горизонтальная стрелка показывает возрастание поверхностного давления). В результате этого число межмолекулярных СН–С–взаимодействий становится максимальным, а величина угла t_1 приближается к 0° (угол t_2 остался равным 7°). На рис. 4.12 представлен вид в r -направлении для данного кластера, а вид в q -направлении и вид сверху остался таким же, как на рис. 4.2.

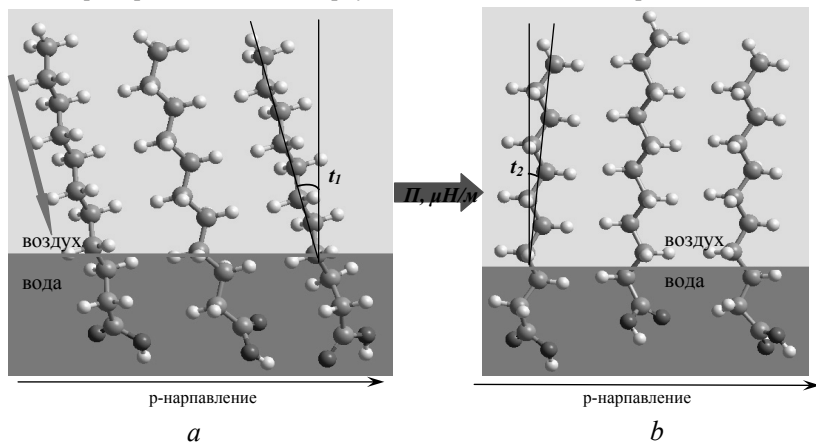


Рис. 4.12 Вид в r -направлении для фрагментов «наклонного» (а) и «вертикального» (б) монослоев насыщенных карбоновых кислот

После оптимизации приведенной структуры, были определены следующие параметры элементарной ячейки: $t_1 = 2^\circ$ и $t_2 = 7^\circ$; $a = 7.7 - 8.0 \text{ \AA}$ $b = 4.6 \text{ \AA}$, как и ранее наличие интервала обусловлено, тем, что для разных длин алкильных цепей данные параметры несколько различаются. Таким образом, видим, что углы наклона молекул монослоя относительно нормали к поверхности раздела фаз близки к 0° . Экспериментальные данные для элементарной ячейки вертикального монослоя составляют 8.4 \AA и $4.8 - 4.9 \text{ \AA}$, что воспроизводится проведенным расчетом.

Ввиду того, что для изменения угла наклона молекул монослоя относительно нормали каждые два ряда из трех в q-направлении сдвинулся вниз относительно третьего, а в r-направлении никаких смещений не производилось (см. рис. 4.12), изменилась структура только части кластеров, представленных на рис. 4.5–4.7. Так, неизменными остались: Димеры 1 и 2, Тримеры 2, 3 и 5, Тетрамеры 2. Тогда как структура Тримеров 1 и 4 и Тетрамеров 1 изменилась ввиду изменения в них числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий и характера взаимодействий между функциональными группами. Поэтому в случае вертикальных кластеров не реализуются взаимодействия n_3 и n_5 , а вместо них возникают взаимодействия n_7 и n_8 . На рис. 4.13 представлены структуры вышеперечисленных кластеров. Для трех новых кластеров также были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Данные представлены в табл. 4.4.

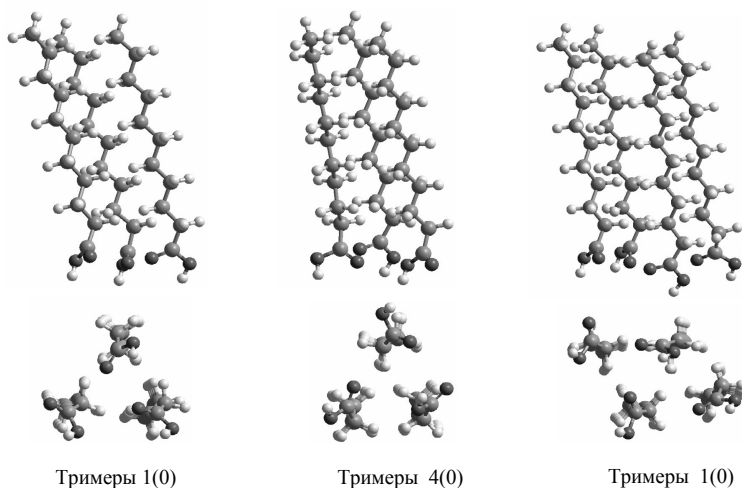


Рис. 4.13 Оптимизированные структуры тримеров и тетрамера насыщенных карбоновых кислот «вертикального» монослоя

Для определения вкладов в термодинамические параметры кластеризации от взаимодействия между карбоксильными группами n_7 и n_8 был проведен дополнительный корреляционный анализ, включавший в себя, как параметры всех ранее рассмотренных кластеров (см. рис. 4.5 – рис. 4.7), так трех новых, представленных на рис. 4.13. Тогда объединенные регрессионные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных взаимодействий для наклонного и вертикального монослоев примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} = & - (9.34 \pm 0.08) \cdot K_a - (6.10 \pm 0.05) \cdot K_b - (7.19 \pm 0.053) \cdot K_c - \\ & - (5.19 \pm 0.99) \cdot n_1 + (1.09 \pm 0.49) \cdot (n_2 + n_4 + n_8) - (1.58 \pm 0.69) \cdot n_3 - \\ & - (6.09 \pm 0.81) \cdot n_5 - (3.50 \pm 0.80) \cdot n_6 - (3.30 \pm 0.61) \cdot n_7, \text{ кДж/моль}; \\ [R = 0.9999; S = 2.89 \text{ кДж/моль}; N = 120]; \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,m}^{Cl} = & - (18.40 \pm 0.34) \cdot K_a - (17.05 \pm 0.40) \cdot K_b - (13.91 \pm 0.30) \cdot K_c - \\ & - (122.29 \pm 4.29) \cdot (n_1 + n_2) - (80.76 \pm 3.25) \cdot (n_3 + n_5) - (66.51 \pm 4.90) \cdot n_4 - \\ & - (49.19 \pm 4.60) \cdot n_6 - (56.00 \pm 5.11) \cdot n_7 - (112.27 \pm 4.62) \cdot n_8, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \\ [R = 0.9998; S = 16.50 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 120]. \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298,m}^{Cl} = & - (3.86 \pm 0.18) \cdot K_a - (1.02 \pm 0.17) \cdot K_b - (3.06 \pm 0.14) \cdot K_c + (31.25 \pm 2.27) \cdot n_1 + \\ & + (37.53 \pm 1.77) \cdot n_2 + (22.49 \pm 1.66) \cdot n_3 + (20.91 \pm 1.95) \cdot n_4 + (17.98 \pm 1.78) \cdot n_5 + \\ & + (11.16 \pm 2.17) \cdot n_6 + (13.39 \pm 2.13) \cdot n_7 + (34.55 \pm 1.87) \cdot n_8, \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Видим, что вклады от межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий практически не изменились (см. (4.5)–(4.7)), тогда как вклады от межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами в некоторых случаях несколько изменились. Эти изменения незначительны и не способны кардинальным образом изменить соответствующие термодинамические параметры (как, например, параметры начала самопроизвольной кластеризации). Количество межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий «а»-типа и количество межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами (n_1, n_2, n_4, n_6) не изменилось и может быть рассчитано по формулам (4.11) и (4.12), тогда как количество n_7 и n_8 равно количеству n_3 и n_5 соответственно и может быть также определено по формуле (4.12). Количество межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий «b»- и «с»-типа можно определить по следующим формулам:

$$K_b = \left\{ \frac{p}{2} \right\} \cdot (q-1), \quad (4.23)$$

$$K_c = 1.5 \cdot (p-1) \cdot (q-1) \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n}{2} \right\}. \quad (4.24)$$

Таблица 4.4. Термодинамические параметры кластеризации тримеров и тетрамера «вертикального» монослоя насыщенных крабовых кислот

Система	$\Delta H_{298,m}^0$, кДж/моль	$S_{298,m}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль
Тримеры 1(0)					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1765.93	1005.57	-89.95	-414.66	33.61
C ₈ H ₁₇ COOH	-1857.50	1059.36	-113.36	-451.77	21.26
C ₉ H ₁₉ COOH	-1931.63	1133.45	-119.33	-468.43	20.26
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2023.29	1185.73	-142.80	-503.96	7.38
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2097.43	1261.85	-148.75	-519.07	5.93
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2189.14	1313.26	-172.24	-556.13	-6.52
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2263.27	1389.09	-178.18	-569.52	-8.46
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2355.01	1438.51	-201.70	-609.20	-20.16
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2429.13	1514.42	-207.66	-621.07	-22.58
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2520.90	1564.41	-231.15	-661.62	-33.99
Тримеры 4(0)					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1765.27	963.39	-89.29	-456.84	46.85
C ₈ H ₁₇ COOH	-1851.01	1010.73	-106.87	-500.40	42.24
C ₉ H ₁₉ COOH	-1928.71	1081.28	-116.41	-520.60	38.73
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2014.74	1124.32	-134.25	-565.37	34.23
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2092.31	1193.63	-143.63	-587.29	31.38
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2178.51	1238.42	-161.61	-630.97	26.42
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2256.02	1308.90	-170.93	-649.71	22.68
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2342.30	1350.37	-188.99	-697.34	18.81
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2419.77	1420.70	-198.30	-714.79	14.70
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2506.11	1461.88	-216.36	-764.15	11.36
Тетрамеры 1(0)					
C ₇ H ₁₅ COOH	-2380.50	1217.24	-145.86	-676.40	55.71
C ₈ H ₁₇ COOH	-2504.61	1271.78	-179.09	-743.06	42.34
C ₉ H ₁₉ COOH	-2608.67	1369.72	-192.27	-766.12	36.03
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2732.91	1422.40	-225.59	-830.52	21.90
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2837.04	1516.06	-238.80	-858.50	17.03
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2961.34	1569.64	-272.14	-922.88	2.88
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-3065.50	1663.02	-285.38	-948.46	-2.74
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-3189.83	1714.66	-318.75	-1015.62	-16.09
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-3293.98	1809.15	-332.02	-1038.17	-22.65
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-3418.35	1860.81	-365.35	-1107.23	-35.39

Рассчитав по формулам (4.8)–(4.12), (4.23), (4.24) количество всех межмолекулярных взаимодействий, которые реализуются в том или ином вертикальном монослое, и, подставив полученные значения в (4.20)–(4.22) можно рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации наклонного и вертикального произвольного кластера.

Как и ранее, для того чтобы перейти к параметрам бесконечного кластера, нужно разделить число межмолекулярных взаимодействий, рассчитываемых по формулам (4.8)–(4.12), (4.23), (4.24) на число мономеров в кластере $m = p \cdot q$ и взять предел от полученных значений, при стремлении m к бесконечности. Тогда получим:

$$K_{b,\infty}/m = 0.5, \quad (4.25)$$

$$K_{c,\infty}/m = 1.5 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n}{2} \right\} \right), \quad (4.26)$$

$$n_{1-8,\infty}/m = 0.5. \quad (4.27)$$

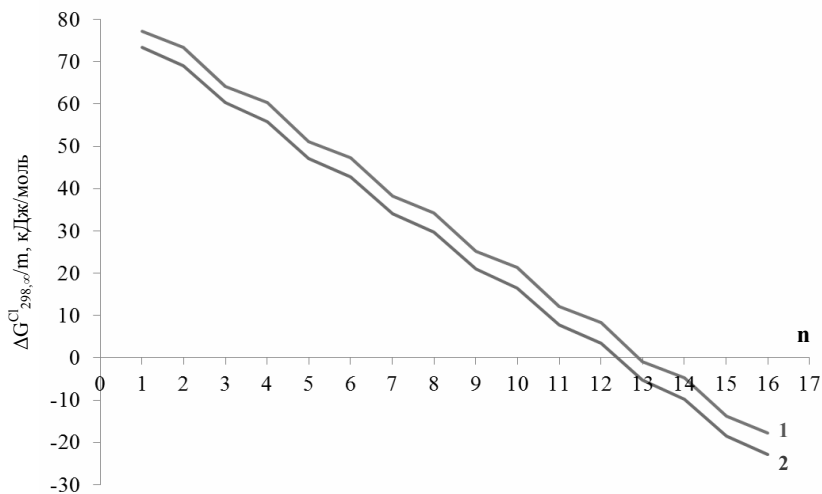


Рис. 4.14 Зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, от числа атомов углерода в углеводородном радикале: **1** – бесконечный «наклонный» кластер; **2** – бесконечный «вертикальный» кластер

Подставим полученные значения в (4.20)–(4.22):

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m = -9.34 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 10.79 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n}{2} \right\} \right) - 7.95, \text{кДж/моль}, \quad (4.28)$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl} / m = -18.40 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 20.86 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n}{2} \right\} \right) - 297.49, \text{Дж/(моль·К)}, \quad (4.29)$$

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m = -3.86 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 4.57 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n}{2} \right\} \right) + 75.34, \text{кДж/моль}. \quad (4.30)$$

Зависимости (4.28)–(4.30) позволяют рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации, приходящиеся на молекулу монослоя, для бесконечного вертикального кластера заданной структуры (см. рис. 4.2а и рис. 4.12b). Воспользовавшись зависимостями (4.19) и (4.30) были определены значения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на молекулу кластера, бесконечных наклонного и вертикального кластеров от числа атомов углерода в цепи. Графически данные зависимости представлены на рис. 4.14.

Видим, что значения энергии Гиббса кластеризации для наклонного и вертикального монослоя практически совпадают. Для формирования структурированного (жидко-конденсированного или твердого) монослоя насыщенных карбоновых кислот нормального строения на межфазной поверхности вода/воздух при нормальных условиях необходимо, чтобы углеродная цепь содержала 13 и более атомов углерода. Это согласуется с соответствующими экспериментальными данными (см., например, [237]). Следует отметить, что длины углеводородных радикалов, при которых начинается самопроизвольная кластеризация монослоев косоугольной и гексагональной структур, практически совпали и составляют соответственно 12 и более [33] и 13 и более атомов углерода в цепи.

Глава 5

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Известно, что амидная функциональная группа входит в состав многих биологических соединений, таких как полипептиды и белки [4], широкое изучение которых в данное время особенно актуально в связи с развитием технологий, позволяющих на их основе дальнейшее конструирование синтетических биологических мембран [298] и сенсоров [299]. Это также обуславливает проявление интереса к изучению поведения монослоев ПАВ, в частности, амидов жирных кислот, на поверхности раздела фаз вода/воздух. Кроме того изучение монослоев амидов интересно с позиции фундаментальных исследований влияния взаимодействия между аминок группой и карбонильным кислородом в молекуле амида на начало самопроизвольной кластеризации данного класса соединений. Следует также отметить, что на основе аминоксодержащих ПАВ возможно создание соединений, использующихся в качестве смачивающих агентов для почв [300], а также так называемых «зеленых» полимеров, поддающихся биodeградации [301, 302]. Кроме того исследования смешанных монослоев амидов с карбонными кислотами и фосфолипидами [303] выявили достаточно сильную связь между фосфатной группой фосфолипида и амидным азотом, что может играть существенную роль при синтезе биомембран с определенными свойствами. Большинство же теоретических исследований посвящено изучению структуры простейших амидов (формамида и ацетамида) [304-310], энергии их сольватации [309].

Отметим, что монослои жирных амидов экспериментально изучены менее детально [311, 312], чем такие классические ПАВ как спирты и карбонные кислоты. Однако, исследование вязкости монослоев различных классов ПАВ [311] (спиртов, карбонных кислот, аминов и амидов) в зависимости от ориентации и плотности упаковки молекул в монослое, их длины радикала, поверхностного давления, а также рН водной фазы, показало, что для алифатических амидов возможно образование стабильных мономолекулярных пленок для молекул с длиной гидрофобного фрагмента более 13 углеродных атомов.

5.1 Мономеры

Как и в случае описанных ранее мономеров дифильных соединений, для амидов была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов, определяющих положение водородов

аминогруппы внутри гидрофильной части молекулы жирных амидов и общее положение «головы» молекулы: $\angle\alpha=C_2-C_1-N-H_1$ и $\angle\beta=C_3-C_2-C_1-N$ соответственно (см. рис. 5.1). Значения обоих торсионных углов варьировали в пределах от 0° до 360° с шагом 15° . Полученная поверхность потенциальной энергии мономера от величины соответствующих торсионных углов для тридеканамида приведена на рис. 5.2. Здесь можно выделить четыре минимума, дополнительная оптимизация в которых подтвердила существование четырех устойчивых конформаций мономеров со следующими значениями торсионных углов α и β : 165° и 78° , 165° и -84° , -31° и 84° , -31° и -78° соответственно.

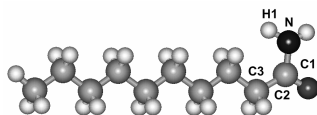


Рис. 5.1. Торсионные углы функциональных групп деканамида

Отметим, что среди найденных четырех конформеров два из них попарно зеркально идентичны (см. рис. 5.3 на примере нонанамида). Это пары конформеров Мономер 1 и Мономер 4, а также Мономер 2 и Мономер 3. Поэтому далее мы будем рассматривать лишь структуры Мономеров 1 и 2. Следует также сказать, что наличие в функциональной группе амидов p - π -сопряжения неподеленной пары электронов атома азота и π -электронов карбонильного атома кислорода обуславливает плоское строение фрагмента $N-C_1-O-C_2$ (см. рис. 5.1). Т.е., например, молекула ацетамида является плоской, что хорошо видно из данных, приведенных в табл. 5.1. В данной таблице указаны значения длин связей, плоских и двугранных углов расположения атомов функциональных групп в оптимизированных структурах алифатических амидов, полученные в рамках метода РМЗ, где они сравниваются с соответствующими структурными параметрами ацетамида (см. рис. 5.4), полученными в рамках методов *ab initio* [307-309], а также имеющимися экспериментальными данными [312]. Из данных, приведенных в табл. 5.1, видно, что значения исследуемых структурных параметров ацетамида, полученные с помощью метода РМЗ, хорошо согласуются с таковыми, полученными в рамках методов *ab initio*, и имеющимися экспериментально найденными значениями. Это позволяет в дальнейшем применить метод РМЗ получения оптимизированных структур ассоциатов молекул амидов и расчета термодинамических параметров их образования и кластеризации.

Из рис. 5.3 видно, что между атомами гидрофильных частей обоих структур мономеров реализуется два внутримолекулярных взаимодействия, одно из

которых одинаково для обоих конформеров: это взаимодействие между одним из атомов водорода аминогруппы и карбонильным кислородом (черная сплошная стрелка). В то время как второе внутримолекулярное взаимодействие осуществляется между карбонильным кислородом и α -водородом метиленовой группы радикала для Мономера 1 и β -водородом для Мономера 2 соответственно (черная пунктирная стрелка). Это обуславливает близость значений термодинамических параметров образования этих конформеров (в пределах погрешности расчета).

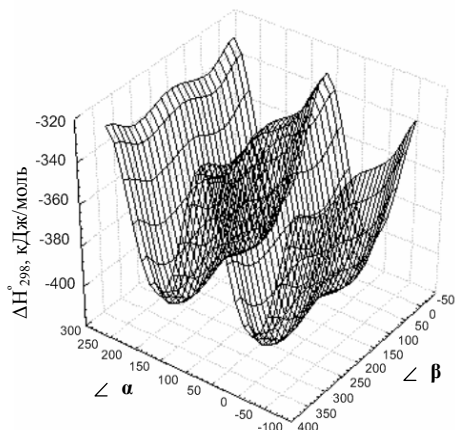


Рис. 5.2. Поверхность потенциальной энергии мономера тридеканамида

Расчетные значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования обоих конформаций мономеров алифатических амидов приведены в табл. 5.2. Здесь через дробь приведены термодинамические параметры образования, рассчитанные при 293 К, и 298 К. Данный выбор температур обусловлен тем, что экспериментальные исследования монослоев жирных амидов были проведены при 293 К, в то время, как справочные данные по термодинамическим параметрам образования приведены при стандартных условиях (298 К). Отметим, что при расчете стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Как было показано ранее [27, 33-35], поправка на свободное вращение метиленовых групп различных классов ПАВ практически не зависит от природы функциональной группы и составляет для аминов 7.1, спиртов 6.6, тиоспиртов 7.0 и карбоновых кислот 6.1 Дж/(моль·К) при 298 К. Поэтому в данном случае было использовано среднее значение поправки равное 6.7 Дж/(моль·К). Отметим, что поскольку экспериментальные данные относительно термодинамики образования

замещенных алканов приведены лишь для 298 К, то рассчитать значение поправки на свободное вращение метиленовых групп при 293 К не представляется возможным. Поэтому исправленные значения абсолютной энтропии и свободной энергии Гиббса приведены лишь при 298 К (см. табл. 5.2 значения в скобках).

Таблица 5.1. Значения структурных параметров ацетамида

Структурный параметр	HF 6-31+G** [307]	MP2 6-31+G** [307]	PM3	Эксперимент [312]
r(C-O)	1.201	1.232	1.223	1.220
r(C-C)	1.512	1.511	1.504	1.519
r(C-N)	1.355	1.371	1.422	1.380
r(N-H ₁)	0.994	1.007	0.994	1.022
r(N-H ₂)	0.991	1.005	0.996	1.022
r(C-H ₃)	1.080	1.085	1.098	-
r(C-H ₄)	1.084	1.088	1.098	1.124
r(C-H ₅)	1.086	1.089	1.098	-
∠CCO	122.2	122.7	124.56	123.0
∠NCO	122.0	121.9	117.52	121.9
∠H ₁ NC	118.4	117.1	115.44	118.5
∠H ₂ NC	122.5	121.1	114.00	120.0
∠H ₃ NC	108.8	108.6	111.53	-
∠H ₄ NC	112.5	112.3	110.93	109.8
∠H ₅ NC	108.7	109.0	111.36	-
τNCOC	181.4	179.9	176.03	-
τH ₁ NCO	2.0	10.7	18.97	-
τH ₂ NCO	178.7	167.6	152.86	-
τH ₂ CCO	27.6	30.1	5.23	-
τH ₄ CCO	149.6	151.6	125.42	-
τH ₅ CCO	-90.3	-87.8	-114.52	-

Следует отметить, что в литературе [313, 314] экспериментальных данных по стандартным термодинамическим характеристикам образования алифатических амидов мало (первые пять-шесть членов гомологического ряда). Кроме того, в случае пропионового и бутанового амидов эти данные касаются твердой фазы данных соединений. Однако, зная стандартную энтальпию образования кристаллической фазы, например, пропионамида (-338.2 кДж/моль [313]) и теплоту его сублимации (85.9 кДж/моль [314]), нетрудно рассчитать стандартную теплоту образования газообразной формы пропионамида, которая составляет: -252.3 кДж/моль. Аналогично можно рассчитать значения стандартных

энтальпий образования в газовой фазе для бутанового, пентанового, гексанового и октанового амидов, которые составили: -261.0 , -290.2 , -324.3 и -362.7 кДж/моль соответственно [313-315].

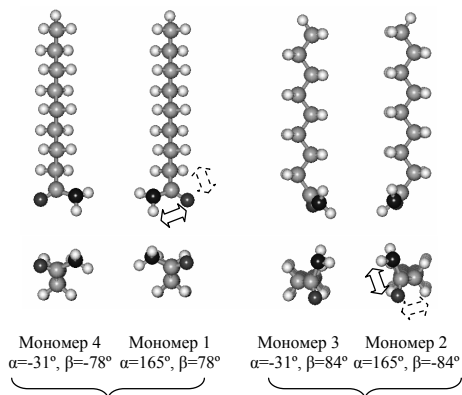


Рис. 5.3. Геометрические структуры конформеров алифатических амидов (n=9)

На основе расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования жирных амидов, приведенных в табл. 5.2, были построены (для $T=293$ К и 298 К) корреляционные зависимости данных характеристик от числа метиленовых звеньев углеводородного фрагмента. Как и в случае других классов ПАВ, исследованных ранее в работах [27, 33-35, 37-41], данные зависимости имеют линейный характер. Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад метиленовых групп цепи Мономеров 1 и 2, составляет -22.78 (-22.67) и -22.77 (-22.66) кДж/моль для энтальпии, 31.46 (31.80) и 30.50 (31.84) Дж/(моль·К) для энтропии соответственно. Здесь и ниже первые значения рассчитаны при 293 К, а в скобках указаны значения, рассчитанные при 298 К. Величина свободного члена, характеризующего вклад гидрофильной части молекулы в энергетику образования, для энтальпии составляла -186.65 (-186.38) и -187.94 (-187.67) кДж/моль, для энтропии 263.67 (264.60) и 258.65 (259.57) Дж/(моль·К). Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции позволяет объединить эти частные корреляции в общую:

$$\Delta H_{293, \text{mon}}^0 = -(22.77 \pm 0.00) \cdot n - (187.30 \pm 0.27) [S = 0.64 \text{ кДж/моль; } N = 30], \quad (5.1)$$

$$S_{293, \text{mon}}^0 = (31.48 \pm 0.11) \cdot n + (261.17 \pm 1.10) [S = 2.61 \text{ Дж/моль·К; } N = 30], \quad (5.2)$$

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22.67 \pm 0.03) \cdot n - (187.03 \pm 0.27) [S = 0,64 \text{ кДж/моль; } N = 30], \quad (5.3)$$

$$S_{298, \text{мон}}^0 = (31.82 \pm 0.11) \cdot n + (262.08 \pm 1.10) [S = 2.62 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; N = 30]. \quad (5.4)$$

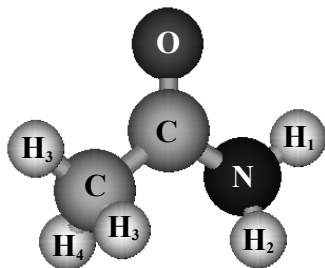


Рис. 5.4. Структура молекулы ацетамида

Значения угловых коэффициентов (см. (5.3), (5.4)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов ПАВ (см. [27, 33-35, 37-41]) при 298 К. Стандартные погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования алифатических амидов не превышают соответствующие значения для исследованных ранее классов дифильных соединений, а коэффициенты корреляций соответствующих корреляционных зависимостей превышают 0.9999.

5.2 Димеры, тримеры и тетрамеры

На основе полученных конформаций мономеров были построены димеры, структура которых проиллюстрирована на рис. 5.5 (на основе Мономера 2). Здесь стрелкой обозначен вектор, проведенный через центры атомов азота аминоксиппы и углерода α -CH₂-группы углеводородной цепи и направленный от углерода к азоту и определяющий взаимное ориентирование «голов» мономеров в димере. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров были разделены на два типа – с параллельной (*p*) и последовательной (*s*) взаимной ориентацией «голов». Например, обозначение «Димер 2,*s*» означает, что структура данного димера была построена на основе мономера 2, при этом гидрофильные «головы» молекул мономеров в димере ориентированы «последовательно» (см. рис. 5.5b).

Отметим, что при построении димеров и более крупных кластеров возможна реализация различного наклона углеводородного радикала молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз *t* (см. рис. 2.3). Для

определения общего угла наклона молекул амидов относительно нормали к поверхности раздела фаз воспользовались описанной в разделе 2.1 процедурой.

Таблица 5.2. Термодинамические параметры образования мономеров алифатических амидов

Система	Мономер 1	Мономер 2	Система	Мономер 1	Мономер 2
		$\Delta H_{293, \text{ном}}^{\circ} / \Delta H_{298, \text{ном}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$			
$C_2H_5CONH_2$	-232.25/-231.78	-233.68/-233.21	$C_{10}H_{21}CONH_2$	-414.34/-413.06	-415.56/-414.28
$C_3H_7CONH_2$	-255.06/-254.48	-256.25/-255.68	$C_{11}H_{23}CONH_2$	-437.12/-435.73	-438.34/-436.96
$C_4H_9CONH_2$	-277.72/-277.04	-278.99/-278.32	$C_{12}H_{25}CONH_2$	-459.90/-458.42	-461.12/-459.64
$C_5H_{11}CONH_2$	-300.48/-299.70	-301.71/-300.94	$C_{13}H_{27}CONH_2$	-482.68/-481.10	-483.90/-482.32
$C_6H_{13}CONH_2$	-323.23/-322.35	-324.47/-323.59	$C_{14}H_{29}CONH_2$	-505.47/-503.78	-506.68/-505.00
$C_7H_{15}CONH_2$	-346.00/-345.03	-347.23/-346.26	$C_{15}H_{31}CONH_2$	-528.25/-526.46	-529.47/-527.68
$C_8H_{17}CONH_2$	-368.78/-367.70	-370.00/-368.93	$C_{16}H_{33}CONH_2$	-551.03/-549.15	-552.25/-550.37
$C_9H_{19}CONH_2$	-391.56/-390.38	-392.78/-391.60			
		$S_{293, \text{ном}}^{\circ} / S_{298, \text{ном}}^{\circ}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$			
$C_2H_5CONH_2$	325.04/326.64 (340.04)	320.05/321.65 (335.05)	$C_{10}H_{21}CONH_2$	579.26/583.60 (650.60)	574.62/578.95 (645.95)
$C_3H_7CONH_2$	357.26/359.20 (379.30)	352.04/353.98 (374.08)	$C_{11}H_{23}CONH_2$	610.60/615.28 (688.98)	606.04/610.71 (684.41)
$C_4H_9CONH_2$	389.05/391.33 (418.13)	384.23/386.51 (413.31)	$C_{12}H_{25}CONH_2$	641.10/646.12 (726.52)	636.31/641.32 (721.72)
$C_5H_{11}CONH_2$	421.08/423.70 (457.20)	416.19/418.81 (452.31)	$C_{13}H_{27}CONH_2$	673.10/678.45 (765.55)	668.20/673.55 (760.65)
$C_6H_{13}CONH_2$	452.73/455.70 (495.90)	448.20/451.17 (491.37)	$C_{14}H_{29}CONH_2$	703.63/709.33 (803.13)	699.25/704.94 (798.74)
$C_7H_{15}CONH_2$	484.76/488.07 (534.97)	480.19/483.50 (530.40)	$C_{15}H_{31}CONH_2$	735.36/741.40 (841.90)	730.55/736.58 (837.08)
$C_8H_{17}CONH_2$	516.23/519.88 (573.48)	511.73/515.38 (568.98)	$C_{16}H_{33}CONH_2$	764.93/771.31 (878.51)	760.94/767.31 (874.51)
$C_9H_{19}CONH_2$	548.07/552.06 (612.36)	543.42/547.41 (607.71)			
		$\Delta G_{293, \text{ном}}^{\circ} / \Delta G_{298, \text{ном}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$			
$C_2H_5CONH_2$	-131.42/-128.77 (-132.76)	-131.38/-128.71 (-132.70)	$C_{10}H_{21}CONH_2$	-70.44/-61.78 (-81.74)	-70.30/-61.61 (-81.58)
$C_3H_7CONH_2$	-123.97/-120.57 (-126.56)	-123.63/-120.21 (-126.20)	$C_{11}H_{23}CONH_2$	-62.71/-53.29 (-75.25)	-62.59/-53.15 (-75.12)
$C_4H_9CONH_2$	-116.25/-112.10 (-120.08)	-116.11/-111.94 (-119.92)	$C_{12}H_{25}CONH_2$	-54.73/-44.56 (-68.52)	-54.55/-44.35 (-68.31)
$C_5H_{11}CONH_2$	-108.71/-103.80 (-113.79)	-108.50/-103.58 (-113.56)	$C_{13}H_{27}CONH_2$	-47.20/-36.27 (-62.22)	-46.98/-36.03 (-61.98)
$C_6H_{13}CONH_2$	-101.03/-95.38 (-107.36)	-100.95/-95.27 (-107.25)	$C_{14}H_{29}CONH_2$	-39.23/-27.55 (-55.50)	-39.17/-27.46 (-55.41)
$C_7H_{15}CONH_2$	-93.50/-87.10 (-101.07)	93.39/-86.96 (-100.94)	$C_{15}H_{31}CONH_2$	-31.62/-19.18 (-49.13)	-31.43/-18.96 (-48.91)
$C_8H_{17}CONH_2$	-85.80/-78.64 (-94.61)	-85.71/-78.53 (-94.50)	$C_{16}H_{33}CONH_2$	-23.37/-10.17 (-42.12)	-23.42/-10.20 (-42.15)
$C_9H_{19}CONH_2$	-78.21/-70.30 (-88.27)	-78.08/-70.14 (-88.11)			

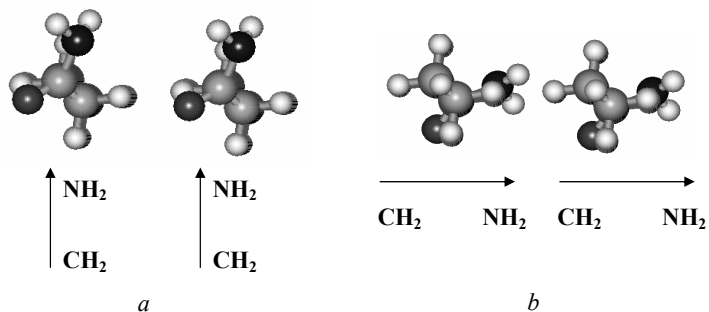


Рис. 5.5. Взаимное расположение мономеров алифатических амидов в димере: а) параллельное (p); б) последовательное (s)

Зависимость энергии Гиббса димеризации для структуры Димера 2,s от величины угла наклона радикала молекул относительно нормали к π -направлению приведена в табл. 5.3. Из приведенных данных видим, что минимальной энергией Гиббса димеризации обладают структуры димеров со значениями φ_2 , равным 11.3° и 20.5° . Дополнительная оптимизация данных структур димеров показала существование лишь одной устойчивой структуры с $\varphi_2=20.5^\circ$. Наличие второго минимума энергии Гиббса димеризации, которому отвечают структуры с $\varphi_2=36.4^\circ$, характерны для димеров, в которых реализуется на одно $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействие меньше, чем в структуре димера ундеканамида, приведенного на рис. 5.6 (данные взаимодействия обозначены красными стрелками). Потеря одного $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия сказывается на увеличении энергии Гиббса димеризации, т.е. меньшей предпочтительности данных структур по сравнению с теми, в которых реализуется максимальное их число.

Следует отметить, что в структуре Димера 2,s реализуется межмолекулярное взаимодействие между водородом аминогруппы одной молекулы амида и карбонильным кислородом другой молекулы (на рис. 5.7 показано обоюдно острой сплошной синей стрелкой), что обуславливает ориентирование димера под углом $\varphi_2=20.5^\circ$ к нормали относительно π -направления. Наличие межмолекулярных водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, реализующихся в димерах формамида было показано в работах [306, 308, 309, 316], где димеризация формамида была исследована методами спектроскопии в инертных условиях, а также с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности. Сравнение экспериментальных ИК матриц с данными

расчетов *ab initio* выявило, что преимущественно возможно формирование двух типов димеров. Они характеризуются наличием одной или двух сильных водородных связей $N-H\cdots O=C$ в зависимости от структурных особенностей данных димеров. Длина данных водородных связей была зафиксирована в пределах 1.94–1.98 Å в работе [309], 1.814–2.004 Å в работе [308] и 1.868–2.270 Å в работе [316], что несколько меньше длины связи $N-H\cdots O=C$, найденной в рамках полуэмпирического метода PM3 – 2.557 Å. Возможность образования водородной связи $N-H\cdots O=C$ также согласуется с данными относительно кристаллов формамида, полученными с использованием методов рентгеновской и нейтронной дифракции [86] и программы SHELXS-97 [317], а также с результатами интерпретации рентгеноструктурного исследования монослоев нонадеканового амида [318].

Отметим, что проведение описанной выше процедуры по определению углов наклона молекул жирных амидов относительно нормалей к *p*- и *q*-направлениям элементарной ячейки кластера для структуры Димера 1, *s* показало, что в данном случае минимуму энергии Гиббса димеризации соответствует значение $\varphi_1=10^\circ$. При этом в данной структуре Димера 1, *s* реализуется меньше на одно $CH\cdots HC$ -взаимодействие меньше, нежели в соответствующем Димере 2, *s* (для структур с четным числом метиленовых фрагментов в гидробоной цепи).

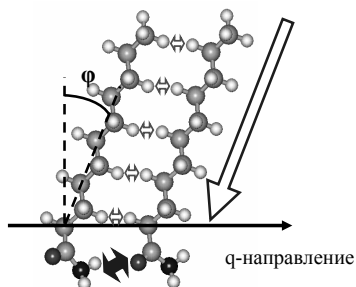


Рис. 5.6. Определение угла наклона молекул к нормали в *q*-направлении

Для димеров с «параллельной» ориентацией «голов» минимальному значению энергии Гиббса димеризации отвечает угол наклона $\delta_1=23^\circ$ и $\delta_2=10^\circ$ для димеров, построенных на основе структур Мономеров 1 и 2 соответственно. При этом в димерах с «параллельной» ориентацией «голов» мономеров в них реализуется наибольшее число $CH\cdots HC$ -взаимодействий «а»-типа (например, восемь для димера гептадециламида), а также отсутствует межмолекулярная водородная связь между атомом водорода аминогруппы одного мономера с

карбонильным кислородом. Найденные значения углов δ и φ обуславливают общий угол наклона молекул амидов в монослое $t_1=25^\circ$ и $t_2=23^\circ$ (см. формула (2.2)).

Поскольку мы рассматриваем монослои ПАВ с регулярной структурой входящих в них мономеров, то для дальнейшего построения аддитивной схемы, позволяющей рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации таких пленок, включать данные, касающиеся малых ассоциатов с краевыми эффектами, представляется нерациональным. Под краевыми эффектами мы понимаем возникновение между молекулами мономеров таких взаимодействий (как между функциональными группами «голов», так и между гидрофобными цепями), которые отсутствуют в бесконечных 2D-пленках. Отметим, что при построении более крупных кластеров прямоугольной структуры (тетрамеры, гексамеры) удастся избежать проявления данных краевых эффектов, поскольку с ростом числа мономеров в кластере его оптимизированная структура становится более упорядоченной за счет того, что возникающие между группами атомов взаимодействия становятся более регулярными. Поэтому структуры Димеров 2, p и других линейных кластеров в r -направлении, в которых возникают краевые эффекты, при дальнейшем построении аддитивной схемы в корреляции не включены, а соответствующие энергетические вклады взаимодействий, реализующихся между функциональными группами молекул амидов, были получены из Тетрамеров 2, в которых данные взаимодействия не искажены краевыми эффектами.

Описанные выше структуры димеров амидов, а также построенных на их основе более крупных кластеров, приведены на рис. 5.7. Здесь и далее обозначение кластера состоит из его названия (димер, тример и т.д.), номера, который совпадает с номером соответствующего базового мономера (1 или 2), и дескриптора ориентации «голов» (p или s).

В табл. 5.4 приведены рассчитанные термодинамические параметры кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров, построенных на основе двух рассматриваемых конформаций мономеров. При этом для димеров и тримеров с «параллельной» ориентацией «голов» мы не приводим значения их термодинамических параметров кластеризации, поскольку, как было отмечено выше, ввиду наличия в них краевых эффектов данные структуры в дальнейшем не участвуют в построении аддитивной схемы для расчета термодинамических параметров кластеризации амидов.

Из данных, приведенных в табл. 5.4 следует, что более предпочтительным по энергии Гиббса является образование ассоциатов с «последовательным» взаимным расположением гидрофильных частей молекул. При этом структуры, построенные на основе Мономера 2, обладают меньшими значениями энергии

Гиббса кластеризации, что обуславливает их большую энергетическую выгодность. Это связано с тем, что в данных структурах реализуется водородная связь между водородом аминогруппы одной молекулы амида и карбоксильным кислородом другой молекулы. Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров кластеризации (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных $\text{C}\text{H}\cdots\text{N}\text{C}$ -взаимодействий (K_a).

Таблица 5.3. Зависимость энергии Гиббса димеризации алифатических амидов от величины угла (φ) наклона молекул к нормали в q -направлении

Угол наклона молекул, φ , °	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль
53.51	-67.07	-261.09	10.74
48.39	-73.41	-294.53	14.36
36.40	-81.38	-292.52	5.79
36.44	-81.38	-292.45	5.77
30.33	-90.50	-361.93	17.35
21.21	-87.24	-315.69	6.83
20.51	-88.06	-295.98	0.14
20.57	-88.06	-296.12	0.18
11.30	-87.28	-287.55	-1.59
9.95	-85.71	-311.13	7.01
1.53	-86.99	-359.25	20.07

Параметры корреляционных уравнений соответствующих термодинамических характеристик приведены в табл. 5.5. Из приведенных данных видно, что значение углового коэффициента регрессий, характеризующего вклад $\text{C}\text{H}\cdots\text{N}\text{C}$ -взаимодействий, для энтальпии практически одинаков и варьировал в пределах от -10.09 (-10.09) до -10.32 (-10.33) кДж/моль, для энтропии от -20.44 (-20.46) до $-25,90$ (-25.92) Дж/(моль·К) и энергии Гиббса от -2.73 (-2.60) до -4.26 (-4.17) кДж/моль. Отметим, что угловые коэффициенты регрессий алифатических амидов, рассчитанные при 298 К близки к аналогичным коэффициентам исследованных ранее классов ПАВ (спиртов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, аминов, тиоспиртов, α -аминокислот) [27, 33-35, 37-41].

Вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов в энтальпию кластеризации в случае их «последовательного» расположения был отрицательным по знаку, в то время вклад взаимодействий «параллельно»

расположенных «голов» в кластере является статистически незначимым, поэтому в табл. 5.5 в соответствующих ячейках стоят прочерки.

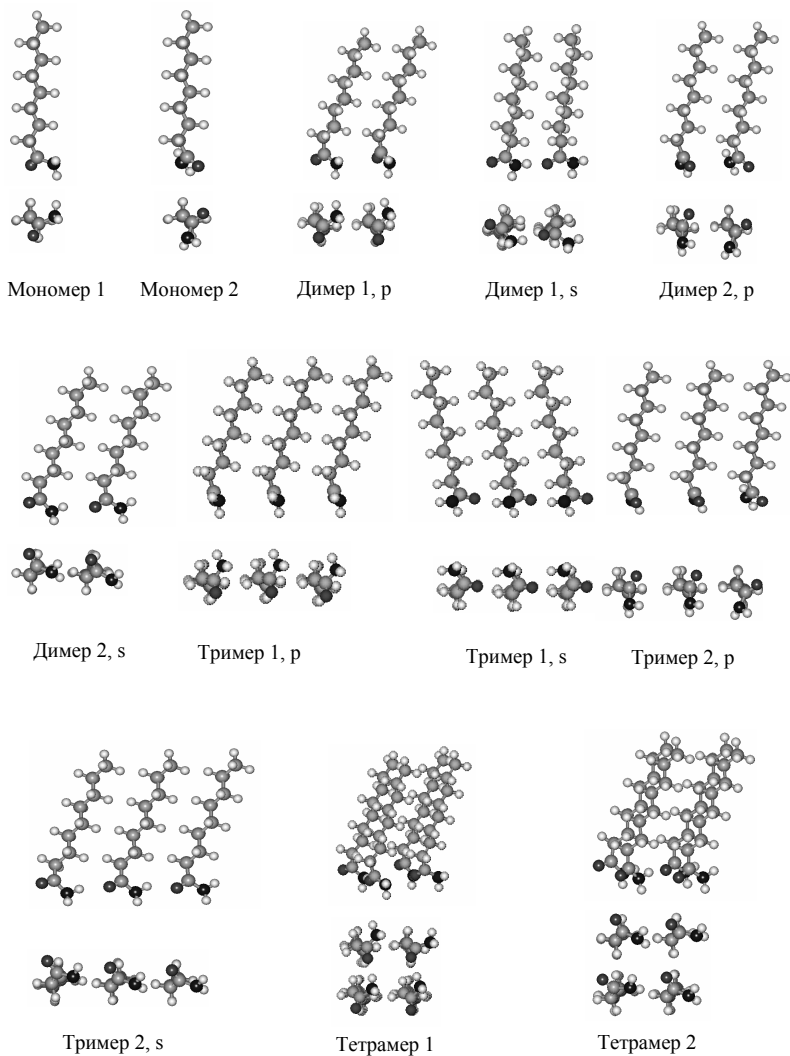


Рис. 5.7. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов жирных амидов

Таблица 5.4. Термодинамические характеристики образования димеров, тримеров и тетрамеров алифатических амидов в приближении метода РМЗ, рассчитанные при 293 К (значения $\Delta H_{293,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{293,m}^{Cl}$ приведены в кДж/моль, $\Delta S_{293,m}^{Cl}$ – в Дж/(моль·К))

Система	$\Delta H_{293,m}^{Cl}$	$\Delta S_{293,m}^{Cl}$	$\Delta G_{293,m}^{Cl}$	Система	$\Delta H_{293,m}^{Cl}$	$\Delta S_{293,m}^{Cl}$	$\Delta G_{293,m}^{Cl}$
Димер 1, s							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-30.33	-184.45	24.63	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-60.84	-262.73	17.45
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-38.04	-205.51	23.20	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-68.76	-279.96	14.66
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-40.15	-209.16	22.18	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-71.22	-288.95	14.88
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-48.12	-228.36	19.93	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-79.15	-306.16	12.09
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-50.48	-237.01	20.15	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-81.62	-313.00	11.65
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-58.41	-254.13	17.32				
Димер 2, p							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-27.96	-150.00	15.99	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-58.22	-224.22	7.47
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-30.14	-174.02	20.85	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-60.80	-238.92	9.21
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-38.03	-179.10	14.45	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-68.53	-252.71	5.51
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-40.30	-198.05	17.73	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-71.12	-266.59	7.00
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-48.25	-205.06	11.83	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-78.89	-277.91	2.54
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-50.53	-218.68	13.54				
Димер 2, s							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-36.34	-168.61	13.07	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-67.33	-245.34	4.55
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-37.49	-165.28	10.94	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-68.68	-245.59	3.27
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-46.63	-195.93	10.78	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-77.71	-271.98	1.98
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-47.87	-193.35	8.78	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-79.07	-270.01	0.04
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-56.97	-221.14	7.83	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-88.09	-295.25	-1.58
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-58.25	-217.59	5.50				
Тример 1, s							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-64.59	-354.72	39.34	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-125.54	-506.81	22.96
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-80.19	-395.57	35.71	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-141.70	-541.39	16.93
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-84.45	-409.60	35.57	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-146.27	-559.29	17.60
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-100.46	-445.91	30.19	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-162.46	-590.45	10.54
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-104.82	-459.98	29.95	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-167.04	-606.90	10.78
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-121.02	-494.33	23.82				
Тример 2, p							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-55.27	-296.80	31.69	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-116.30	-459.14	18.23
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-58.86	-338.02	40.18	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-120.36	-483.64	21.35
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-75.32	-353.87	28.36	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-136.40	-505.41	11.69
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-79.12	-383.37	33.21	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-140.92	-537.09	16.45
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-95.72	-410.59	24.58	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-157.08	-558.69	6.62
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-99.71	-433.61	27.33				
Тример 2, s							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-73.76	-344.10	27.06	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-135.75	-496.14	9.62
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-75.71	-324.88	19.48	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-138.05	-489.37	5.33
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-94.31	-397.52	22.16	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-156.52	-548.05	4.05
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-96.43	-387.87	17.22	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-158.85	-541.08	-0.32
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-115.00	-447.94	16.25	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-177.31	-595.34	-2.87

C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-117.24	-438.94	11.37				
Тетрамер 1							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-111.36	-615.82	69.07	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-236.36	-883.00	22.36
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-130.46	-662.85	63.75	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-254.75	-912.33	12.56
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-152.82	-708.39	54.74	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-278.11	-971.05	6.41
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-171.42	-738.05	44.83	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-296.48	-998.54	-3.91
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-194.57	-797.36	39.06	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-319.91	-1050.05	-12.25
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-213.05	-824.75	28.60				
Тетрамер 2							
C ₆ H ₁₃ CONH ₂	-126.39	-571.76	41.13	C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂	-250.95	-830.64	-7.58
C ₇ H ₁₅ CONH ₂	-136.93	-636.88	49.68	C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂	-258.23	-848.77	-9.54
C ₈ H ₁₇ CONH ₂	-167.92	-662.24	26.11	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	-292.68	-920.59	-22.95
C ₉ H ₁₉ CONH ₂	-174.94	-675.79	23.07	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	-300.05	-934.96	-26.10
C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	-209.26	-744.45	8.86	C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂	-334.43	-1004.07	-40.24
C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂	-216.56	-761.56	6.58				

По энтропии кластеризации структур, построенных на основе Мономера 2, вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов примерно одинаков для обоих типов ориентирования «голов» в ассоциате с учетом стандартного отклонения. При этом вклад взаимодействий «последовательно» ориентированных «голов» ассоциатов амидов, построенных на основе Мономера 1, в энтропию кластеризации больше по абсолютному значению, чем для структур, построенных на основе Мономера 2. Кроме того, как уже отмечалось выше, в структурах ассоциатов с «последовательной» ориентацией функциональных групп в них, построенных на основе Мономера 1, реализуется меньшее число межмолекулярных СН…НС-взаимодействий, нежели в аналогичных структурах, образованных на основе Мономера 2. Поэтому более предпочтительным по энергии Гиббса кластеризации является образование структур с «последовательным» ориентированием функциональных групп в кластерах, базовой единицей которых является Мономер 2.

Близость рассчитанных угловых коэффициентов частных корреляций для димеров, тримеров и тетрамеров алифатических амидов позволяет объединить их в общую:

$$\Delta H_{293,m}^{Cl} = - (10.25 \pm 0.06) \cdot K_a - (10.17 \pm 0.43) \cdot n_{1,s} + (4.97 \pm 0.57) \cdot n_{1,p} - (6.64 \pm 0.42) \cdot n_{2,s} + (2.44 \pm 0.42) \cdot n_{2,p}, [N=88; R = 0.999; S = 2.30 \text{ кДж/моль}]; \quad (5.5)$$

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = - (22.20 \pm 0.75) \cdot K_a - (140.54 \pm 5.13) \cdot n_{1,s} - (54.97 \pm 6.79) \cdot n_{1,p} - (94.03 \pm 5.02) \cdot n_{2,s} - (82.99 \pm 5.02) \cdot n_{2,p}, [N=88; R = 0.999; S = 27.37 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}], \quad (5.6)$$

Таблица 5.5. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик кластеризации жирных амидов у $= (a \pm \Delta a)/K_a + (b \pm \Delta b)$ (объем выборки N=11)

Система	$\Delta H_{T,m}^{Cl}$, кДж/моль					
	(a ± Δa)	(b ± Δb)	R	S	(a ± Δa)	(b ± Δb)
	293 К			298 К		
Димер 1, s	-10.16±0.25	-9.00±1.25	0.997	1.32	-10.17±0.25	-8.94±1.25
Димер 2, s	-10.31±0.13	-6.05±0.72	0.999	0.70	-10.31±0.13	-5.98±0.72
Димер 2, p	-10.09±0.24	-	0.997	1.29	10.09±0.24	-
Тример 1, s	-10.16±0.23	-21.96±2.34	0.998	2.49	-10.17±0.23	-21.82±2.34
Тример 2, s	-10.32±0.11	-12.90±1.24	0.999	1.19	-10.33±0.11	-12.74±1.24
Тример 2, p	-10.12±0.21	-	0.998	2.18	-10.12±0.21	-
Тетрамер 1	-10.41±0.06	-6.19±1.28	0.999	1.28	-10.42±0.06	-5.98±1.28
Тетрамер 2	-10.25±4.49	-8.25±0.20	0.998	4.32	-10.25±0.20	-8.02±4.50
	$\Delta S_{T,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)					
Димер 1, s	-25.33±0.77	-132.14±3.84	0.996	4.09	-25.35±0.77	-133.92±3.84
Димер 2, s	-25.71±0.30	-90.82±1.66	0.999	1.60	-25.73±0.30	-90.55±1.66
Димер 2, p	-23.41±1.79	-93.40±9.84	0.975	9.48	-23.43±1.78	93.13±9.85
Тример 1, s	-24.45±0.75	-256.55±7.51	0.996	7.99	-24.47±0.75	-256.06±7.51
Тример 2, s	-25.90±0.61	-182.46±6.67	0.998	6.42	-25.92±0.61	-181.90±6.67
Тример 2, p	-24.82±1.57	-171.05±17.30	0.982	16.67	-24.84±1.57	-170.50±17.31
Тетрамер 1	-21.53±0.34	-402.37±7.07	0.999	7.07	-21.55±0.34	-401.64±7.07
Тетрамер 2	-20.44±0.87	-349.96±19.10	0.992	18.40	-20.46±0.87	-349.17±19.13
	$\Delta G_{T,m}^{Cl}$, кДж/моль					
Димер 1, s	-2.74±0.07	29.72±0.33	0.997	0.36	-2.61±0.07	30.37±0.33
Димер 2, s	-2.78±0.20	20.56±1.09	0.978	1.05	-2.65±0.20	21.01±1.10
Димер 2, p	-3.23±0.31	28.48±1.69	0.962	1.63	-3.11±0.31	28.99±1.73
Тример 1, s	-3.00±0.08	53.21±0.81	0.997	0.86	-2.88±0.08	54.49±0.81
Тример 2, s	-2.73±0.27	40.56±3.02	0.957	2.91	-2.60±0.28	41.47±3.06
Тример 2, p	-2.85±0.27	53.63±2.94	0.963	2.83	-2.72±0.27	54.48±3.02
Тетрамер 1	-4.11±0.06	111.70±1.20	0.999	1.20	-4.00±0.06	113.71±1.23
Тетрамер 2	-4.26±0.13	94.29±2.97	0.996	2.86	-4.17±0.14	96.03±3.02

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = - (10.29 \pm 0.06) \cdot K_a - (9.93 \pm 0.40) \cdot n_{1,s} + (5.67 \pm 0.54) \cdot n_{1,p} - (6.38 \pm 0.40) \cdot n_{2,s} + (2.70 \pm 0.40) \cdot n_{2,p}, [N=88; R = 0.999; S = 2.15 \text{ кДж/моль}]; \quad (5.7)$$

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = - (22.30 \pm 0.75) \cdot K_a - (139.94 \pm 5.12) \cdot n_{1,s} - (53.43 \pm 6.80) \cdot n_{1,p} - (93.39 \pm 5.01) \cdot n_{2,s} - (82.35 \pm 5.01) \cdot n_{2,p}, [N=88; R = 0.999; S = 27.27 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}], \quad (5.8)$$

где K_a – число межмолекулярных $\text{CН} \cdots \text{НС}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом ассоциате; его можно определить для всех рассматриваемых ассоциатов используя формулы для расчета данных взаимодействий для димеров как элементарных структурных единиц более крупных кластеров:

$$\text{- для димеров } 1,s: K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad (5.9)$$

$$\text{- для димеров } 1,p, 2,p \text{ и } 2,s: K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (5.10)$$

n – число метиленовых звеньев углеводородной цепи молекул алифатических амидов, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

$n_{i,s}$ и $n_{i,p}$ – дескрипторы взаимодействий соответственно последовательно и параллельно расположенных функциональных групп «голов» в структуре; i отвечает номеру соответствующего мономера, на основе которого был построен рассматриваемый кластер. Если взаимодействие функциональных групп «голов» реализуется в структуре кластера, то значение соответствующего дескриптора равно числу взаимодействий такого типа в кластере, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю.

Отметим, что коэффициенты корреляции для энтальпии и энтропии близки к единице, а соответствующие значения стандартных отклонений соизмеримы с таковыми для рассчитанных ранее классов дифильных соединений.

5.3 Большие и бесконечные кластеры

Приведенные выше корреляционные зависимости для расчета термодинамических параметров кластеризации (5.5)-(5.8) позволяют нам использовать найденные значения регрессионных коэффициентов для построения аддитивной схемы, используя которую становится возможным рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации ассоциатов амидов любой размерности вплоть до бесконечных 2D-пленок как сумму

соответствующих вкладов межмолекулярных СН··НС-взаимодействий, а также взаимодействий между гидрофильными частями молекул.

Прежде чем приступить к построению аддитивной схемы, рассмотрим геометрические параметры элементарных ячеек монослоев амидов, построенных на основе двух рассматриваемых конформаций Мономеров1 и 2. В результате оптимизации вышеописанных структур малых ассоциатов в рамках метода РМЗ были получены тетрамеры (см. рис. 5.7), которые можно рассматривать в качестве элементарной ячейки монослоев. Геометрические параметры данных тетрамеров составили: $a_1=4.74 \text{ \AA}$, $b_1=4.26 \text{ \AA}$, $\theta_1=89^\circ$ для 2D-пленки 1, построенной на основе Мономера1, и $a_2=4.51 \text{ \AA}$, $b_2=4.74 \text{ \AA}$, $\theta_2=84^\circ$ для 2D-пленки2, структурной единицей которой является Мономер2. При этом углы наклона молекул относительно нормалей к р- и q-направлениям распространения монослоя составили $\delta_1=23^\circ$ и $\varphi_1=10^\circ$ и $\delta_2=10^\circ$ и $\varphi_2=20,5^\circ$ для бесконечных 2D-кластеров 1 и 2 соответственно (см. рис. 5.8). Общий угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t составил 25° и 23° для рассматриваемых типов пленок алифатических амидов. Отметим, что рассчитанные согласно используемой процедуры значения t удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным значением угла наклона молекул амидов относительно нормали к поверхности раздела фаз – 18° [304].

На рис. 5.9 представлен фрагмент бесконечного 2D-кластера2, в котором, как и в бесконечного 2D-кластере1, можно выделить два типа взаимодействий между гидрофильными частями молекул амидов, обозначенные нами ранее как «параллельные» и «последовательные» в р- и q-направлениях соответственно. При этом в «последовательных» взаимодействиях голов амидов реализуется водородная связь между одним из водородов аминогруппы одной молекулы и карбонильным кислородом другой молекулы амидов, что подтверждается в [304]. Число как «последовательных», так и «параллельных» взаимодействий, реализующихся в кластере можно рассчитать по следующим формулам:

$$n_s = q \cdot (p - 1), \quad n_p = p \cdot (q - 1), \quad (5.11)$$

а зависимость числа межмолекулярных СН··НС-взаимодействий от длины углеводородного радикала можно определить следующим образом для ассоциатов, построенных на основе структур Мономеров1 и Мономеров2 соответственно:

$$K_{a_1} = q \cdot (p - 1) \left\{ \frac{n - 1}{2} \right\} + p \cdot (q - 1) \left\{ \frac{n}{2} \right\} \text{ и } K_{a_2} = [q \cdot (p - 1) + p \cdot (q - 1)] \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\}. \quad (5.12)$$

где n – число метиленовых звеньев в углеводородном радикале молекул амидов, а фигурные скобки обозначают целую часть числа.

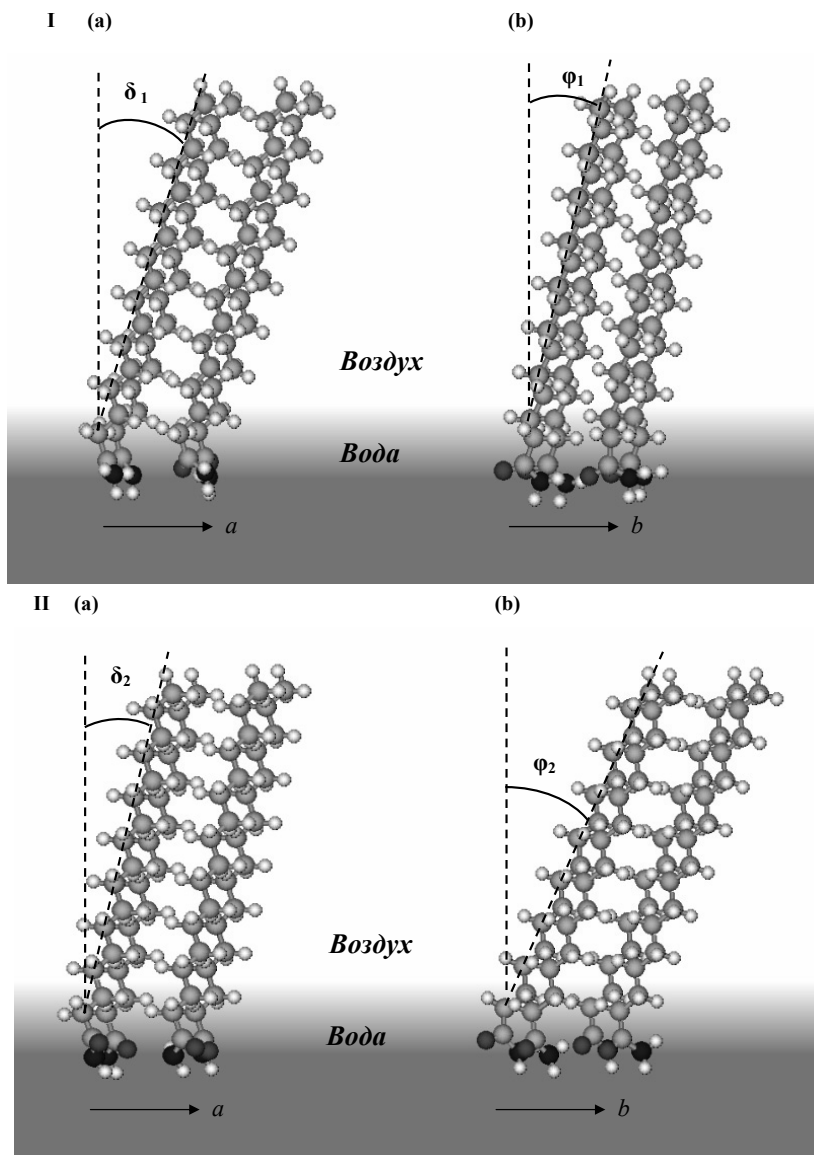


Рис. 5.8. Структура элементарной ячейки 2D-кластера 1 алифатических амидов: а) вид вдоль a -оси; б) вид вдоль b -оси

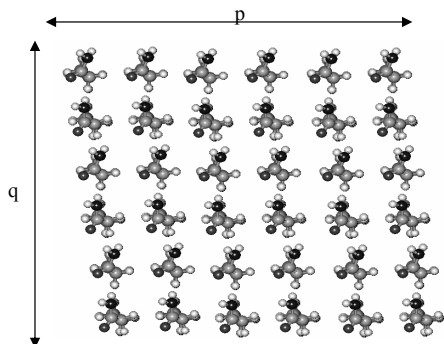


Рис. 5.9. Фрагмент бесконечной 2D-пленки 2 алифатических амидов

Проведя преобразование выражений (5.11) и (5.12), как и в случае вышеописанных классов ПАВ, получим числа описанных ранее взаимодействий «голов», приходящихся на одну молекулу бесконечных 2D-кластеров 1 и 2:

$$n_s = n_p = 1. \quad (5.13)$$

Число межмолекулярных $\text{NH} \cdots \text{NC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленки 1 и 2 соответственно, можно рассчитать по следующим формулам:

$$K_{a_1, \infty} / m = n - 1 \text{ и } K_{a_2, \infty} / m = 2 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\}. \quad (5.14)$$

После подстановки (5.13) и (5.14) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии (5.5)-(5.8) кластеризации получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации алифатических амидов, приходящихся на одну молекулу мономера:

$$A_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m = U_i \cdot K_{a_i} + V_i, \quad (5.15)$$

где значения коэффициентов U_i , V_i зависят от рассматриваемой термодинамической характеристики $A_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m$ (энтальпия, энтропия или энергия Гиббса), структуры мономера (идентификатор i отвечает его порядковому номеру), формирующего 2D-кластер, и температуры.

Значения угловых коэффициентов в выражении (5.15), характеризующих вклады межмолекулярных СН··НС-взаимодействий U_i , приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок 1 и 2, были одинаковы и составили для энтальпии -10.25 (-10.29) кДж/моль, для энтропии -22.20 (-22.30) Дж/(моль·К) и для энергии Гиббса -3.75 (-3.65) кДж/моль. Здесь и ниже значения без скобок приведены для температуры 293 К, а в скобках – для температуры 298 К. А величина свободного члена, определяющего вклад межмолекулярных взаимодействий функциональных групп «голов» V_i , приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок 1 и 2 соответственно, составили для энтальпии -5.20 (-4.26) и -4.20 (-3.68) кДж/моль, для энтропии -195.51 (-193.36) и -177.02 (-175.73) Дж/(моль·К), для энергии Гиббса 52.08 (53.36) и 47.67 (48.69) кДж/моль при 293 К (298 К). Например, для 2D-пленки 2, построенной на основе Мономера 2, зависимости термодинамических параметров кластеризации при $T=293$ К будут иметь вид:

$$\Delta H_{2(293)^\infty}^{Cl}/m = -20.50 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 4.20, \Delta S_{2(293)^\infty}^{Cl}/m = -44.40 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 177.02, \Delta G_{2(293)^\infty}^{Cl}/m = -7.50 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\} - 47.67.$$

Зависимости термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на одну молекулу от длины радикала алифатических амидов при 293 К для двух типов рассматриваемых пленок приведены на рис. 5.10 и 5.11 на примере энергии Гиббса кластеризации. Видно, что зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на один мономер, для рассматриваемых типов пленок 1 и 2 имеют различный характер: линейный и ступенчатый соответственно. Это связано с тем, что для данных пленок характерны различные зависимости межмолекулярных СН··НС-взаимодействий, реализующихся между взаимодействующими молекулами амидов в q-направлении распространения монослоя.

Как видно из графиков зависимостей энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластера, (см. рис. 5.10 и 5.11), при температуре 293 К самопроизвольная образование пленок амидов на основе структуры Мономера1 возможна при достижении их гидрофобным радикалом длины в 15 метиленовых групп. В то время как порог самопроизвольной кластеризации Мономера2 – ниже и составляет 14 метиленовых фрагментов в углеводородной цепи дифильной молекулы. Это хорошо согласуется с результатами экспериментального исследования ряда соединений $C_nH_{2n+1}CONH_2$ с $n=13, 15$ и 17 [311], зафиксировавшими наличие устойчивых пленок для $C_{15}H_{31}CONH_2$ и их отсутствие для $C_{13}H_{27}CONH_2$.

Кроме того из анализа графиков зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящихся на один мономер кластеров, для двух рассматриваемых структур пленок алифатических амидов можно сделать предположения относительно пути протекания кластеризации и структуры образуемых доменов. Так, образование 2D-пленки2 будет протекать через преимущественное образование Димеров 2,q и

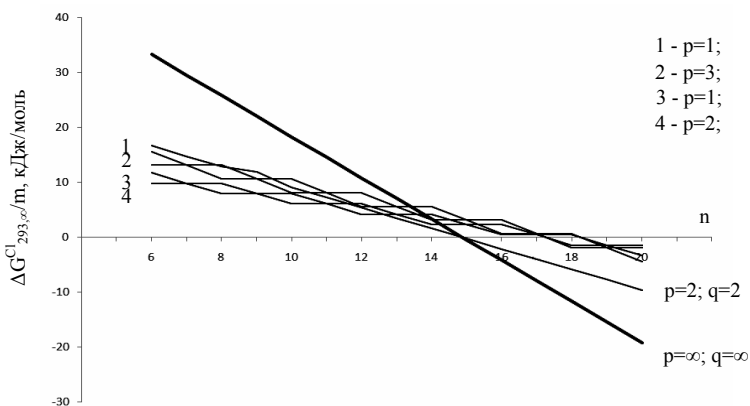


Рис. 5.10. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации 2D-пленки 1 жирных амидов от длины углеводородной цепи (p, q – количества молекул мономеров, определяющих размер двумерного кластера)

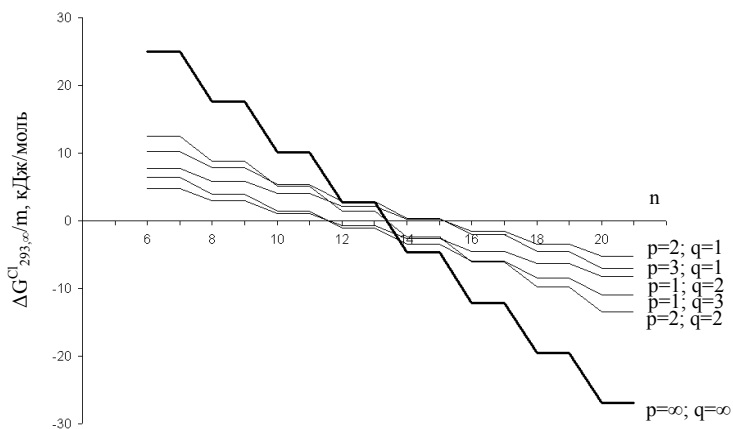


Рис. 5.11. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации 2D-пленки 2 жирных амидов от длины углеводородной цепи (p, q – количества молекул мономеров, определяющих размер двумерного кластера)

Тримеров 2,q, их дальнейшее укрупнение и сшивку в Тетрамеры 2 и более крупные ассоциаты, которые содержат и менее энергетически выгодные взаимодействия гидрофильных частей молекул, как в Димерах 2,p. То есть,

образование 2D-пленок 2 будет протекать через преимущественное образование линейных ассоциатов, обуславливающих более «рыхлую», дендритную, структуру монослоя. В случае же 2D-монослоя1 димеры алифатических амидов будут предпочтительно ассоциироваться между собой в структуры Тетрамеров1, поскольку их образование более предпочтительно по сравнению с практически изоэнергетичным образованием обоих линейных структур Тримеров 1,р и 1,q, тем самым обеспечивая более плотную структуру образующихся монослоев.

Поскольку ранее квантово-химические расчеты термодинамических параметров кластеризации других замещенных алканов были проведены при $T=298$ К, то в случае сравнения порогов самопроизвольной кластеризации алифатических амидов с уже рассчитанными значениями для девяти других классов ПАВ (аминов, нитрилов, спиртов, тиоспиртов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, α -аминокислот и производных меламина [27, 33-35, 37-41]) следует воспользоваться приведенными выше значениями коэффициентов уравнения (5.15), отвечающим температуре 298 К.

Графики зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на один мономер кластера, при 298 К имеют аналогичных характер, как и приведенные выше для термодинамических параметров кластеризации, рассчитанных при 293 К, и поэтому не приведены. Однако, как можно рассчитать по формуле (5.15), самопроизвольная кластеризация жирных амидов в структуру 2D-пленки2 при 298 К возможна для молекул, гидрофобный радикал которых содержит не менее 14 метиленовых групп, как и в случае температуры в 293 К. В случае же 2D-пленки1, то ее образование станет возможным по достижении гидрофобной цепью молекул амидов длины в 16 углеродных атомов, что на один углеродный атом больше, чем необходимо для образования пленки этой структуры при 293 К. Таким образом, среди всех изученных нами ранее классов дифильных соединений алифатические амиды имеют такой же порог самопроизвольной кластеризации как и насыщенные карбоновые кислоты, α -аминокислоты и тиоспирты ($n=14-15$).

Интересным представляется сопоставить пороги самопроизвольной кластеризации для ПАВ, отличающихся лишь одной функциональной группой, таких как насыщенные карбоновые кислоты – амиды и спирты – амины, с целью определить влияние функциональных групп $-OH$ и $-NH_2$ на термодинамику кластеризации данных классов соединений. В последующих главах в рамках метода РМЗ [35] будет показано, что порог самопроизвольной кластеризации аминов составляет 18-19 углеродных атомов в цепи молекулы, в то время как для спиртов была определена такая возможность при достижении их гидрофобным радикалом длины в 10-12 углеродных атомов. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые показали наличие

устойчивых пленок для спиртов, начиная с додеканола [26], и для аминов, – с гексадециламина [311]. Данный факт указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия функциональных групп, реализующиеся между молекулами аминов вносят больший дестабилизирующий вклад в значение энергии Гиббса кластеризации, нежели взаимодействия между молекулами спиртов с аналогичной длиной радикала. Это подтверждается также тем фактом, что тетрадециламин не способен образовывать устойчивые пленки на межфазной поверхности вода/воздух [311], в то время как тетрадеканол образует стабильные пленки [26]. В то же время замена гидроксильной группы в карбоновых кислотах на аминогруппу не приводит к какому-либо существенному сдвигу порога самопроизвольной кластеризации в сторону больших длин радикала. Это, возможно, объясняется сопоставимостью вкладов межмолекулярных водородных связей $O\cdots H-O$, возникающих между молекулами карбоновых кислот, и межмолекулярных водородных связей $O\cdots H-N$ [304], возникающих между молекулами амидов.

Глава 6

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАСТЕРИЗАЦИИ ГОМОХИРАЛЬНЫХ α -ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Среди обширного множества дифункциональных ПАВ можно выделить ряд α -замещенных кислот с неразветвленным строением цепи, которые являются базовой единицей синтеза белковых молекул. Поскольку α -замещенные кислоты проявляют оптическую активность, они могут найти применение в создании пленок и структур с заданными оптическими свойствами, а также в направленной 3D-кристаллизации хиральных веществ и перерастворении энантиомеров [7-9]. Другой сферой применения данных соединений может быть получение твердых мембран, использующихся в качестве химических сенсоров [10-13]. В этой связи расчет параметров кластеризации данных ПАВ представляет интерес как для биологии мембран так и для супрамолекулярной химии и физики конденсированных сред. Данная глава посвящена изучению структурных и энергетических характеристик процесса кластеризации α -аминокислот $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ ($n=5-15$) и α -гидроксикислот $C_nH_{2n+1}CH(OH)COOH$ ($n=5-15$) на поверхности раздела фаз вода/воздух.

6.1 α -Аминокислоты

Все исследуемые здесь α -аминокислоты содержат асимметрический атом углерода, и следовательно оптически активны. Поскольку термодинамические характеристики энантиомеров практически одинаковы [319, 320], при проведении конформационного анализа мономеров в качестве исходных структур были взяты только α -аминокислоты S-ряда, представляющие наибольший биологический интерес [321]. Кроме того, в работах [88, 150, 322, 323] отмечалась предпочтительное гомохиральное агрегирование молекул энантиомеров из рацемических смесей.

6.1.1 Мономеры

Была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов функциональных групп: $\angle\alpha=C_2-C_3-C_4-O_1$ и $\angle\beta=C_2-C_3-N-H_1$ карбоксильной группы и аминогруппы соответственно (см. рис. 6.1). Оба торсионные угла варьировали от 0° до 360° с шагом 15° . В качестве иллюстрации на рис. 6.2 приведен график полученной поверхности потенциальной энергии мономера α -аминогексадекановой кислоты от величин соответствующих торсионных углов.

На этой поверхности отчетливо видны 6 минимумов. Дополнительная оптимизация структур мономеров в указанных точках минимумов подтвердила наличие шести устойчивых конформаций, соответствующих следующим значениям торсионных углов α и β : -81° и -55° , -107° и 48° , 88° и -53° , 67° и 64° , -160° и 160° , 34° и 160° соответственно. 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 выгодным – шестой ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$).

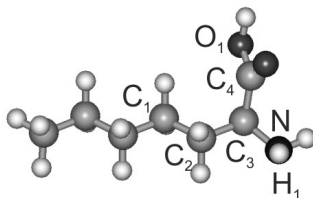


Рис. 6.1. Торсионные углы функциональных групп α -аминокислот

Для наиболее энергетически выгодной конформации α -аминогексадекановой кислоты ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$) был построен график зависимости теплоты образования мономера от значения торсионного угла γ между «головой» молекулы и ее гидрофобным радикалом («голова» включает в себя обе функциональные группы). В результате были обнаружены три устойчивых минимума, соответствующие значениям γ , равным 74° , 166° и 295° (см. рис. 6.3). Несмотря на большую энергетическую выгодность структур мономеров с $\gamma=166^\circ$, ниже будет показано, что более крупные кластеры реализуются на основе мономеров с $\gamma=74^\circ$. Геометрические структуры полученных шести мономеров с $\gamma=74^\circ$ представлены на рис. 6.4.

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 взаимодействия между одним из атомов аминогруппы и гидроксильным кислородом. Мономер 3 стабилизирован за счет взаимодействия одного из атомов водорода аминогруппы с гидроксильным водородом COOH-группы, а также внутримолекулярного взаимодействия карбонильного кислорода с γ -водородом гидрофобного остова молекулы. Устойчивость мономера 4 обусловлена наличием взаимодействий между гидроксильным атомом кислорода с одним из атомов водорода аминогруппы и атомом водорода углеводородного радикала молекулы аминокислоты. В мономере 5 и 6 реализуется взаимодействие между атомами водорода углеводородного остова молекулы и карбонильным кислородом и

гидроксильным кислородом соответственно. В табл. 6.1 и 6.2 приведены рассчитанные термодинамические параметры образования (энтальпия и энергия Гиббса), а также абсолютная энтропия для полученных устойчивых конформаций мономеров при 278 К и 298 К.

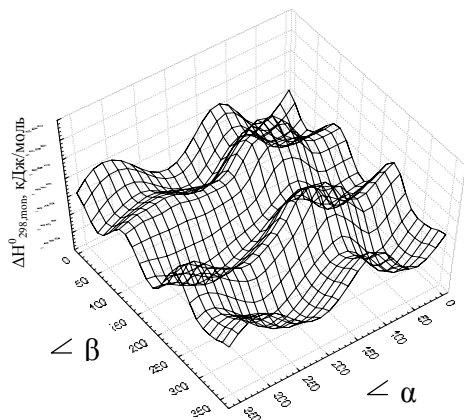


Рис. 6.2. Поверхность потенциальной энергии мономера α -аминогексадекановой кислоты

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. Зная стандартную теплоту образования кристаллической формы S-аланина (-561.2 кДж/моль [314]) и теплоту его сублимации (138.1 кДж/моль [314]), нетрудно рассчитать стандартную теплоту образования газообразной формы S-аланина, которая 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 S-аланина $\Delta H_{298}^0 = -423.0$ кДж/моль. На основе расчетных данных,

приведенных в табл. 6.1–6.2, были построены корреляционные зависимости значений стандартных

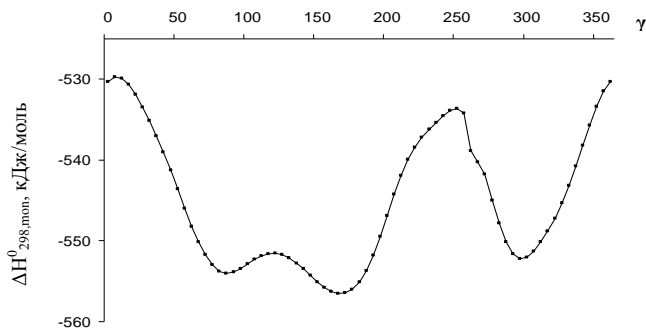


Рис. 6.3. График зависимости энтальпии образования мономера α -аминооктановой кислоты от значения угла γ

термодинамических характеристик от длины углеводородного радикала аминокислот. Как и в случае других классов соединений (спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот, аминов), исследованных ранее в работах [26–29, 33, 34], данные зависимости имеют линейный характер. Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад метиленовых групп радикала, для энтальпии изменяется в пределах от -22.94 (-22.54) до -22.97 (-22.58) кДж/моль, для энтропии 30.21 (31.57) до 30.28 (31.65) Дж/(моль·К). Здесь и ниже первые значения рассчитаны при 278 К, а в скобках указаны значения, рассчитанные при 298 К. Величина свободного члена, характеризующего вклад гидрофильной части молекулы в энергетику образования, для энтальпии составляла от -389.07 (-387.13) до -398.49 (-396.71) кДж/моль, для энтропии от 307.34 (313.53) до 313.08 (319.80) Дж/(моль·К). Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции позволяет объединить эти частные корреляции в общую:

$$\Delta H_{278, \text{mon}}^0 = -(22.96 \pm 0.11) \cdot n - (370.82 \pm 1.08) \quad [R = 0.999; S = 4.43 \text{ кДж/моль}; N = 90]; \quad (6.1)$$

$$S_{278, \text{mon}}^0 = (30.25 \pm 0.06) \cdot n + (280.24 \pm 0.57) \quad [R = 0.9998; S = 2.35 \text{ Дж/моль·К}; N = 90]; \quad (6.2)$$

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22.56 \pm 0.11) \cdot n - (369.41 \pm 1.08) \quad [R = 0.999; S = 4.45 \text{ кДж/моль}; N = 90]; \quad (6.3)$$

$$S_{298,\text{mon}}^0 = (31.60 \pm 0.06) \cdot n + (285.15 \pm 0.59) \\ [R = 0.9998; S = 2.41 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; N = 90]. \quad (6.4)$$

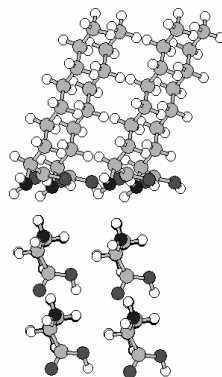
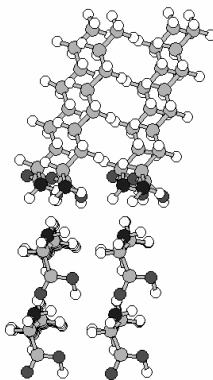
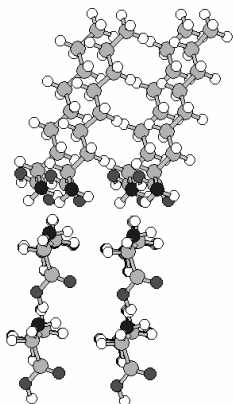
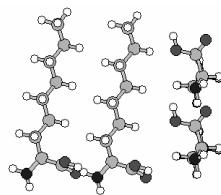
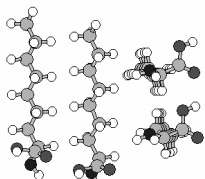
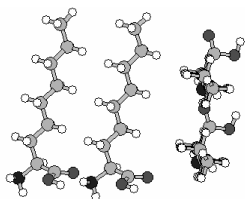
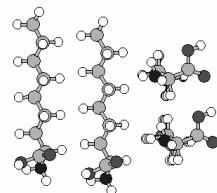
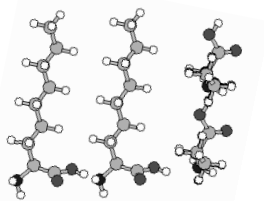
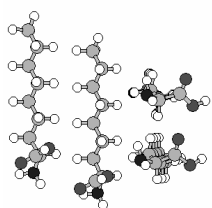
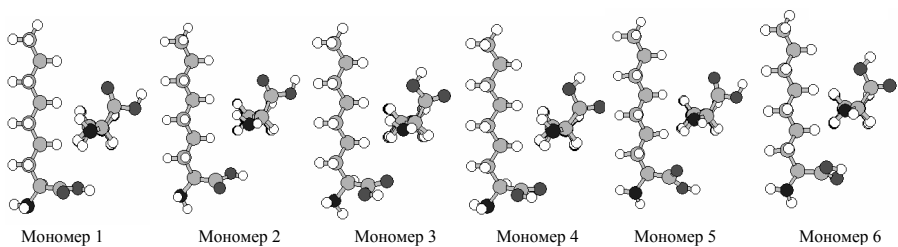


Рис. 6.4. Геометрические структуры ассоциатов α -аминокислот

Таблица 6.1. Термодинамические параметры образования мономеров α -аминокислот при 278 К

Система	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5	Мономер 6
$\Delta H_{278, \text{мон.}}^0$, кДж/моль						
C ₃ H ₇ NO ₂	-425.18	-423.37	-421.53	-420.85	-415.20	-413.15
C ₄ H ₉ NO ₂	-443.47	-443.01	-440.40	-440.35	-434.37	-432.27
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-466.38	-465.99	-463.34	-463.37	-457.10	-455.09
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-489.36	-488.96	-486.31	-486.32	-480.11	-478.09
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-512.41	-512.01	-509.39	-509.39	-503.13	-501.13
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-535.47	-535.06	-532.43	-532.43	-526.19	-524.19
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-558.53	-558.12	-555.51	-555.51	-549.25	-547.25
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-581.61	-581.19	-578.58	-578.57	-572.33	-570.32
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-604.68	-604.26	-601.65	-601.64	-595.40	-593.40
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-627.75	-627.33	-624.72	-624.71	-618.47	-616.47
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-650.82	-650.40	-647.80	-647.79	-641.55	-639.54
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-673.90	-673.47	-670.87	-670.86	-664.62	-662.62
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-696.97	-696.55	-693.95	-693.94	-687.69	-685.69
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-720.05	-719.62	-717.02	-717.01	-710.77	-708.77
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-743.12	-742.70	-740.10	-740.09	-733.84	-731.84
$\Delta S_{278, \text{мон.}}^0$, Дж/(моль·К)						
C ₃ H ₇ NO ₂	-421.64	-421.57	-420.33	-423.74	-418.96	-415.56
C ₄ H ₉ NO ₂	-525.40	-525.52	-524.79	-527.41	-522.08	-521.54
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-627.74	-627.69	-626.89	-629.69	-623.48	-623.68
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-730.05	-729.80	-729.09	-731.74	-725.92	-725.93
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-832.20	-832.23	-831.60	-833.96	-828.10	-828.17
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-934.50	-934.50	-933.83	-936.64	-930.75	-930.49
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-1037.21	-1037.31	-1036.72	-1039.09	-1033.18	-1033.25
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-1139.99	-1139.61	-1138.79	-1140.97	-1135.70	-1135.64
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-1242.76	-1242.72	-1242.61	-1244.57	-1238.64	-1238.37
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-1345.58	-1345.00	-1345.41	-1347.31	-1341.82	-1342.05
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-1448.78	-1448.31	-1448.61	-1450.36	-1444.39	-1444.58
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-1551.80	-1551.79	-1550.92	-1553.83	-1548.91	-1547.75
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-1654.89	-1654.94	-1654.39	-1656.92	-1651.24	-1650.35
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-1758.75	-1758.02	-1757.27	-1759.91	-1754.79	-1754.78
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-1861.79	-1861.03	-1861.78	-1863.52	-1858.49	-1856.72
$\Delta G_{278, \text{мон.}}^0$, кДж/моль						
C ₃ H ₇ NO ₂	-307.96	-306.17	-304.68	-303.05	-298.73	-297.62
C ₄ H ₉ NO ₂	-297.40	-296.92	-294.51	-293.72	-289.23	-287.28
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-291.87	-291.49	-289.07	-288.31	-283.78	-281.71
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-286.41	-286.08	-283.63	-282.90	-278.30	-276.28
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-281.06	-280.65	-278.20	-277.55	-272.92	-270.90
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-275.68	-275.27	-272.83	-272.05	-267.44	-265.51
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-270.19	-269.75	-267.30	-266.64	-262.03	-260.01
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-264.69	-264.37	-261.99	-261.38	-256.60	-254.61
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-259.19	-258.78	-256.21	-255.65	-251.05	-249.13
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-253.68	-253.42	-250.70	-250.16	-245.44	-243.38
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-248.06	-247.77	-245.08	-244.59	-240.01	-237.95
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-242.49	-242.08	-239.72	-238.89	-234.02	-232.34
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-236.91	-236.47	-234.03	-233.31	-228.65	-226.89
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-231.11	-230.89	-228.50	-227.76	-222.94	-220.94
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-225.54	-225.33	-222.53	-222.03	-217.18	-215.68

Таблица 6.2. Термодинамические параметры образования мономеров α -аминокислот при 298 К

Система	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5	Мономер 6
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
C ₃ H ₇ NO ₂	-423.00	-421.20	-419.36	-418.68	-413.03	-410.97
C ₄ H ₉ NO ₂	-440.90	-440.45	-437.83	-437.78	-431.79	-429.69
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-463.42	-463.03	-460.38	-460.40	-454.14	-452.12
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-486.01	-485.61	-482.96	-482.97	-475.88	-474.73
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-508.67	-508.26	-505.64	-505.64	-499.38	-497.38
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-531.33	-530.92	-528.29	-528.29	-522.05	-520.04
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-554.00	-553.59	-550.97	-550.97	-544.71	-542.72
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-576.68	-576.26	-573.64	-573.64	-567.39	-565.39
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-599.35	-598.94	-596.32	-596.32	-590.07	-588.07
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-622.04	-621.62	-619.01	-619.00	-612.75	-610.75
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-644.71	-644.29	-641.69	-641.68	-635.43	-633.43
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-667.39	-666.98	-664.37	-664.36	-658.11	-656.11
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-690.08	-689.66	-687.05	-687.04	-680.80	-678.79
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-712.76	-712.34	-709.73	-709.72	-703.48	-701.47
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-735.44	-735.02	-732.42	-732.41	-726.16	-724.15
$\Delta S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)						
C ₃ H ₇ NO ₂	-428.03	-427.96	-426.71	-430.12	-425.32	-421.93
C ₄ H ₉ NO ₂	-533.65	-533.77	-533.03	-535.65	-530.30	-529.76
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-637.85	-637.81	-636.98	-639.80	-633.56	-633.77
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-742.02	-741.77	-741.05	-743.70	-734.98	-737.88
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-846.03	-846.07	-845.43	-847.79	-841.91	-841.98
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-950.20	-950.20	-949.52	-952.33	-946.43	-946.17
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-1054.77	-1054.88	-1054.27	-1056.65	-1050.73	-1050.79
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-1159.42	-1159.05	-1158.21	-1160.39	-1155.11	-1155.04
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-1264.06	-1264.02	-1263.89	-1265.86	-1259.92	-1259.64
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-1368.73	-1368.16	-1368.55	-1370.46	-1364.96	-1365.19
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-1473.80	-1473.34	-1473.62	-1475.38	-1469.39	-1469.58
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-1578.69	-1578.69	-1577.79	-1580.71	-1575.78	-1574.62
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-1683.64	-1683.70	-1683.13	-1685.66	-1679.98	-1679.08
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-1789.38	-1788.64	-1787.88	-1790.52	-1785.39	-1785.37
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-1894.28	-1893.52	-1894.25	-1896.00	-1890.95	-1889.18
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
C ₃ H ₇ NO ₂	-295.45	-293.67	-292.20	-290.50	-286.28	-285.24
C ₄ H ₉ NO ₂	-281.87	-281.39	-278.99	-278.15	-273.76	-271.82
C ₅ H ₁₁ NO ₂	-273.34	-272.97	-270.56	-269.74	-265.33	-263.26
C ₆ H ₁₃ NO ₂	-264.89	-264.56	-262.13	-261.34	-256.85	-254.84
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-256.55	-256.13	-253.70	-253.00	-248.49	-246.47
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-248.17	-247.76	-245.33	-244.49	-240.01	-238.08
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-239.68	-239.24	-236.80	-236.09	-231.60	-229.58
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-231.17	-230.86	-228.50	-227.84	-223.17	-221.19
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-222.67	-222.26	-219.69	-219.09	-214.61	-212.69
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-214.15	-213.90	-211.18	-210.60	-205.99	-203.92
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-205.52	-205.24	-202.55	-202.02	-197.55	-195.49
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-196.94	-196.53	-194.19	-193.30	-188.53	-186.87
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-188.35	-187.91	-185.48	-184.71	-180.16	-178.42
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-179.53	-179.32	-176.94	-176.14	-171.43	-169.43
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-170.95	-170.75	-167.93	-167.40	-162.66	-161.18

Значения угловых коэффициентов (см. (6.1)–(6.4)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов дифильных соединений (см. [26–29, 33, 34]). Так, значение углового коэффициента при 298 К для энтальпии образования аминов, насыщенных карбоновых кислот и спиртов составляет -22.68 кДж/моль; для абсолютных энтропий 39.24 Дж/моль·К, 38.38 Дж/моль·К и 38.61 Дж/моль·К; для энергий Гиббса 6.23 кДж/моль, 6.52 кДж/моль и 6.44 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о том, что вклад метиленовых групп в значения термодинамических характеристик мономеров различных классов аддитивен, что позволяет объединить корреляционные зависимости для разных классов соединений в одну.

6.1.2 Димеры, тетрамеры и гексамеры

На основе полученных конформаций мономеров были построены димеры, структура которых проиллюстрирована на рис. 6.5 (на основе мономера 1). Стрелками схематично обозначена взаимная направленность функциональных групп. В соответствии с этим обозначением, структуры димеров (а затем и более сложных кластеров) разделили условно на два класса – с параллельной (см. рис. 6.5, а) и последовательной (см. рис. 6.5, б) взаимной ориентацией «голов». Как уже было сказано выше, рассматриваемые здесь димеры и другие более крупные кластеры построены на основе мономеров с $\gamma=74^\circ$. Мономеры в димерах располагали друг относительно друга таким образом, чтобы получить «а»-тип СН \cdots НС-взаимодействий, поскольку, как доказано в работах [26, 35], они более энергетически выгодны. При этом в димерах с последовательной ориентацией мономеры располагались под углом 9° , а в димерах с параллельной ориентацией – под углом в 30° относительно нормали к поверхности раздела фаз. Данный выбор был обусловлен необходимостью дальнейшего формирования тетрамера как элементарной ячейки двумерного бесконечного кластера.

В табл. 6.3 приведены рассчитанные термодинамические параметры кластеризации трех конформаций исследуемых α -аминокислот (соответствующих мономерам 1, 3 и 6), на основе которых возможно построение наиболее выгодных структур 2D-пленок. Порядковый номер димеров, тетрамеров и гексамеров соответствует номеру исходного мономера, из которого он был построен. При этом структуры гексамеров, построенные на основе димеров с параллельным расположением функциональных групп, обозначены буквой *p*, а с последовательным – буквой *s*. На рис. 6.6 приведены три проекции каждого из видов гексамеров. Как видим, в данных структурах молекулы мономеров ориентированы под углом в 30° к нормали относительно одной из сторон

элементарной ячейки, в то время как относительно нормали к другой стороне ячейки они расположены практически параллельно (под углом 9°). Из данных, приведенных в табл. 6.3, следует, что энергетически более выгодными являются ассоциаты с расположением молекул под 30° к нормали относительно поверхности раздела фаз, что обусловлено большим числом $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в данных структурах, нежели в структурах с практически перпендикулярным расположением относительно межфазной поверхности. Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров кластеризации (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (K_a).

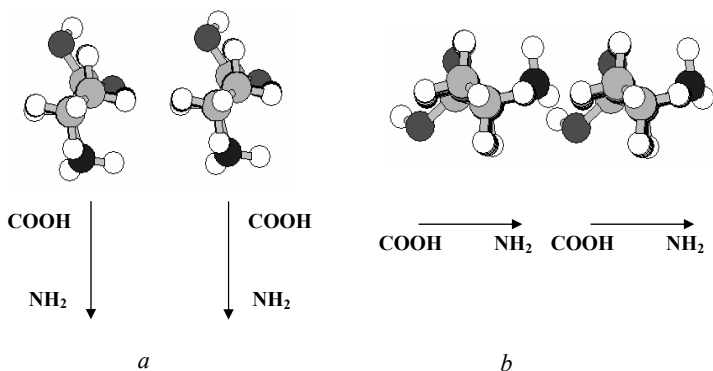
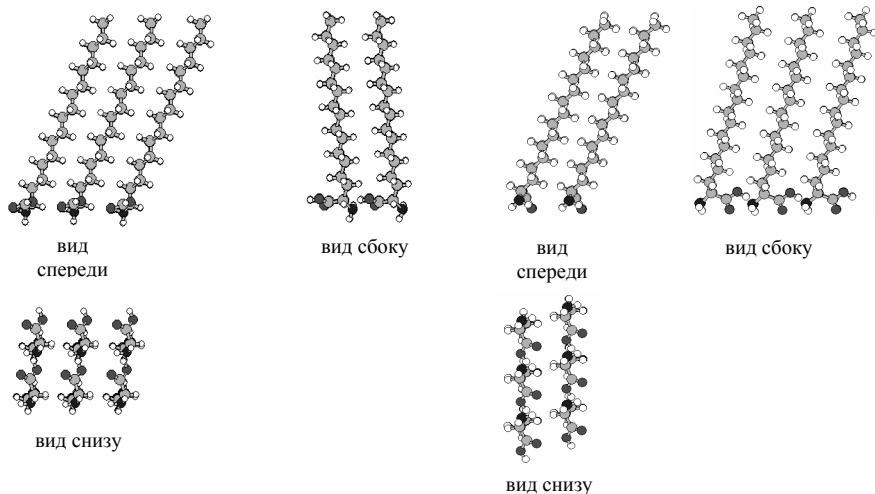


Рис. 6.5. Взаимное расположение мономеров в димере:
а) параллельное (*p*); б) последовательное (*s*).

Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между радикалами молекул α -аминокислот, для энтальпии изменялись в пределах от -9.83 (-9.86) до -10.42 (-10.45) кДж/моль, для энтропии от -19.64 (-19.73) до -24.89 (-24.98) Дж/(моль·К) и энергии Гиббса от -3.07 (-2.58) до -4.59 (-4.20) кДж/моль. Здесь и далее значения, указанные вне скобок приведены для температуры 278 К, а в скобках – для температуры 298 К. Величина свободного члена составляла для димеров, тетрамеров и гексамеров в порядке их упоминания на рис. 3 и рис. 6: -2.27 (-1.94), -19.49 (-19.32), -2.63 (-2.31), -18.95 (-18.77), -4.05 (-3.72), -10.34 (-10.07), -42.78 (-42.13), -34.55 (-33.81), -20.97 (-20.11), -47.60 (-46.34), -74.79 (-73.79) кДж/моль. Для энтропии эти величины составляют: -94.72 (-93.54), -159.95 (-159.35), -106.94 (-105.82), -160.54 (-159.88), -106.87 (-105.77), -140.06 (-139.12), -471.89 (-469.64), -461.73

(-459.16), -429.76 (-426.81), -689.12 (-684.70), -782.34 (-778.83) Дж/(моль·К), а для энергии Гиббса: 24.06 (25.94), 24.97 (28.17), 27.10 (29.23), 25.68 (28.88), 25.66 (27.80), 28.59 (31.39), 88.41 (97.82), 93.81 (103.02), 98.50 (107.08), 143.98 (157.70), 142.70 (158.30) кДж/моль.



Гексамер 1, p

Гексамер 1, s

Рис. 6.6. Геометрические структуры гексамеров

Из анализа вышеуказанных данных, приведенных на одно взаимодействие между мономерами, нетрудно сделать следующие несколько выводов. Так самопроизвольная кластеризация α -аминокислот возможна лишь при такой длине углеводородного цепи, при которой отрицательный вклад $\text{NH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в энергию Гиббса кластеризации перекрывает положительный вклад взаимодействия гидрофильных частей молекул. Кроме того, взаимодействия в димерах с последовательной ориентацией «голов» вносят больший вклад (отрицательный по знаку) в значение энтальпии, чем димеры с параллельной ориентацией, в то время как по энтропии наблюдается обратный эффект: меньший вклад (отрицательный по знаку) вносят взаимодействия в димерах с параллельной ориентацией. Поскольку вклад энтропийного фактора на значение энергии Гиббса значительно превышает вклад энтальпийного фактора,

то по энергии Гиббса более выгодным является параллельное расположение «голов» в димере.

Таблица 6.3. Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров, тетрамеров и гексамеров α -аминокислот в приближении метода РМЗ ($\Delta H_{T,m}^{Cl}$, $\Delta G_{T,m}^{Cl}$ в кДж/моль, а $\Delta S_{T,m}^{Cl}$ – в Дж/(моль·К))

Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$	$\Delta H_{278,m}^{Cl}$	$\Delta S_{278,m}^{Cl}$	$\Delta G_{278,m}^{Cl}$
Димер 1, p ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-31.28	-155.27	14.99	-31.54	-156.18	11.87
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-33.41	-171.66	17.74	-33.66	-172.56	14.31
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-41.48	-184.24	13.42	-41.72	-185.07	9.73
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-43.71	-196.77	14.93	-43.94	-197.58	10.99
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-51.79	-211.77	11.32	-52.00	-212.50	7.08
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-54.09	-221.27	11.84	-54.30	-221.98	7.41
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-62.16	-237.00	8.47	-62.35	-237.65	3.72
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-64.56	-245.86	8.71	-64.73	-246.48	3.79
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-72.53	-262.81	5.78	-72.69	-263.36	0.53
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-73.90	-255.00	2.09	-74.06	-255.55	-3.02
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-82.93	-286.03	2.31	-83.06	-286.49	-3.42
Димер 1, s ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-31.32	-185.27	23.89	-31.48	-185.81	20.18
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-36.85	-194.40	21.08	-36.99	-194.86	17.18
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-40.10	-216.02	24.27	-40.22	-216.42	19.95
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-46.77	-216.89	17.86	-46.89	-217.29	13.52
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-49.53	-238.43	21.52	-49.62	-238.74	16.75
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-57.08	-245.10	15.96	-57.17	-245.41	11.05
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-59.62	-254.91	16.34	-59.70	-255.19	11.25
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-67.46	-270.16	13.04	-67.53	-270.37	7.64
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-70.01	-279.13	13.17	-70.06	-279.32	7.59
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-77.85	-293.48	9.61	-77.89	-293.60	3.73
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-80.37	-304.93	10.50	-80.40	-305.04	4.40
Димер 3, p ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-31.48	-168.27	18.66	-31.74	-169.15	15.28
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-34.01	-180.72	19.85	-34.25	-181.57	16.23
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-41.82	-193.12	15.73	-42.05	-193.92	11.86
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-44.36	-206.13	17.06	-44.58	-206.90	12.94
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-52.19	-217.66	12.68	-52.39	-218.37	8.32
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-54.74	-230.06	13.82	-54.93	-230.74	9.21
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-62.57	-244.14	10.18	-62.75	-244.75	5.29
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-65.12	-254.87	10.83	-65.30	-255.46	5.72
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-72.97	-267.75	6.82	-73.12	-268.28	1.47
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-75.53	-280.48	8.06	-75.66	-280.97	2.45

C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-82.91	-284.60	1.90	-83.04	-285.07	-3.80
Димер 3, s ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-30.59	-189.09	25.76	-30.76	-189.65	21.96
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-37.07	-205.85	24.27	-37.20	-206.30	20.16
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-39.30	-207.28	22.47	-39.43	-207.76	18.33
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-47.06	-232.01	22.08	-47.16	-232.38	17.44
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-49.36	-233.89	20.34	-49.47	-234.28	15.66
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-57.30	-254.75	18.62	-57.39	-255.04	13.51
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-59.71	-260.55	17.93	-59.80	-260.85	12.71
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-67.64	-279.18	15.56	-67.70	-279.38	9.97
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-70.09	-287.87	15.70	-70.14	-288.06	9.94
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-78.01	-304.14	12.62	-78.04	-304.25	6.54
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-80.48	-310.95	12.18	-80.52	-311.05	5.95
Димер 6, p ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-33.24	-175.04	18.92	-33.48	-175.86	15.41
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-35.37	-185.09	19.78	-35.61	-185.92	16.07
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-43.42	-199.16	15.93	-43.63	-199.90	11.94
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-45.73	-211.43	17.28	-45.94	-212.17	13.04
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-53.71	-226.37	13.75	-53.89	-227.02	9.22
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-56.09	-236.49	14.38	-56.28	-237.13	9.64
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-64.04	-251.16	10.80	-64.21	-251.71	5.77
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-66.50	-261.65	11.47	-66.66	-262.19	6.23
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-74.42	-278.28	8.51	-74.55	-278.74	2.93
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-76.91	-285.05	8.03	-77.04	-285.50	2.33
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-84.81	-302.62	5.37	-84.91	-302.98	-0.68
Димер 6, s ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-22.42	-169.00	27.94	-22.67	-169.86	24.55
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-27.44	-178.08	25.63	-27.66	-178.85	22.06
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-30.76	-196.62	27.84	-30.97	-197.35	23.89
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-37.46	-205.19	23.68	-37.67	-205.89	19.57
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-39.98	-212.55	23.36	-40.17	-213.23	19.10
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-47.84	-230.68	20.90	-48.02	-231.29	16.28
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-50.34	-240.43	21.31	-50.52	-241.04	16.49
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-58.23	-258.95	18.94	-58.38	-259.46	13.75
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-60.76	-267.81	19.05	-60.91	-268.32	13.69
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-68.64	-280.35	14.91	-68.76	-280.78	9.29
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-71.13	-292.33	15.98	-71.25	-292.75	10.14
Тетрамер 1 ($\alpha=81^\circ$, $\beta=-55^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-131.16	-642.46	60.30	-131.59	-643.93	47.42
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-138.95	-650.06	54.77	-139.39	-651.61	41.76
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-162.20	-714.41	50.70	-162.52	-715.56	36.40
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-179.91	-731.18	37.98	-180.25	-732.39	23.35
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-202.12	-788.54	32.86	-202.36	-789.40	17.09

C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-221.45	-816.83	21.96	-221.70	-817.65	5.60
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-243.27	-886.74	20.97	-243.40	-887.22	3.24
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-262.97	-893.54	3.30	-263.10	-893.99	-14.57
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-285.06	-948.23	-2.49	-285.13	-948.48	-21.45
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-304.58	-970.74	-15.30	-304.61	-970.82	-34.72
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-326.83	-1029.00	-20.19	-326.79	-1028.85	-40.77
Тетрамер 3 ($\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-119.78	-629.98	67.95	-120.31	-631.78	55.32
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-135.06	-667.33	63.81	-135.50	-668.90	50.46
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-157.28	-711.15	54.64	-157.69	-712.56	40.40
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-176.15	-759.46	50.16	-176.49	-760.66	34.97
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-198.29	-794.42	38.45	-198.59	-795.47	22.56
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-217.75	-840.96	32.86	-217.99	-841.77	16.02
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-239.96	-880.47	22.42	-240.16	-881.14	4.80
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-259.46	-926.85	16.74	-259.59	-927.27	-1.81
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-281.71	-968.25	6.83	-281.77	-968.51	-12.52
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-301.21	-1009.41	-0.41	-301.21	-1009.43	-20.59
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-323.48	-1047.99	-11.18	-323.44	-1047.86	-32.14
Тетрамер 6 ($\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO ₂	-106.06	-595.42	71.37	-106.71	-597.64	59.44
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-119.29	-620.96	65.76	-119.91	-623.11	53.31
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-143.36	-699.82	65.19	-143.84	-701.47	51.17
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-159.82	-704.06	49.99	-160.36	-705.90	35.88
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-181.90	-762.77	45.40	-182.34	-764.34	30.14
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-201.97	-819.74	42.31	-202.32	-820.94	25.90
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-223.37	-847.93	29.31	-223.72	-849.14	12.34
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-242.89	-872.72	17.18	-243.20	-873.77	-0.29
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-265.05	-931.13	12.42	-265.30	-931.97	-6.21
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-284.49	-948.87	-1.72	-284.68	-949.55	-20.71
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-306.69	-1016.62	-3.73	-306.79	-1017.04	-24.06
Гексамер 1, p ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$)						
C ₇ H ₁₅ NO	-203.12	-1025.20	102.39	-203.91	-1028.00	81.87
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-240.67	-1105.99	88.92	-245.96	-1135.28	69.65
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-284.64	-1225.51	80.56	-285.42	-1250.27	62.15
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-312.39	-1245.60	58.80	-315.02	-1273.13	38.91
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-354.65	-1341.15	45.02	-352.18	-1392.14	34.83
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-385.08	-1389.97	29.13	-387.28	-1489.96	26.93
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-427.50	-1541.36	31.82	-420.33	-1538.77	7.45
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-458.03	-1591.67	16.29	-460.05	-1631.90	-6.38
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-500.67	-1682.85	0.82	-493.06	-1684.64	-24.73
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-531.08	-1726.57	-16.56	-532.97	-1772.62	-40.18
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-573.74	-1826.53	-29.43	-566.01	-1825.64	-58.48
Гексамер 1, s ($\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$)						

C ₇ H ₁₅ NO	-211.74	-1102.15	116.70	-205.79	-1070.05	91.68
C ₈ H ₁₇ NO ₂	-245.38	-1133.24	92.33	-241.39	-1108.53	66.78
C ₉ H ₁₉ NO ₂	-285.09	-1249.10	87.14	-285.08	-1227.08	56.05
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	-314.60	-1271.66	64.36	-312.93	-1247.51	33.87
C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	-352.11	-1391.87	62.66	-355.04	-1342.55	18.19
C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	-387.14	-1489.54	56.74	-385.44	-1391.17	1.30
C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	-420.31	-1538.68	38.21	-427.63	-1541.83	0.99
C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	-460.14	-1632.19	26.25	-458.07	-1591.85	-15.54
C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	-493.24	-1685.22	8.95	-500.58	-1682.62	-32.81
C ₁₆ H ₃₃ NO ₂	-533.26	-1773.66	-4.70	-530.94	-1726.07	-51.09
C ₁₇ H ₃₅ NO ₂	-566.39	-1827.00	-21.95	-573.46	-1825.53	-65.96

Следует также отметить, что с увеличением числа мономеров в ассоциатах структура образуемого кластера все больше приближается к структуре соответствующей 2D-пленки, при этом, «голова», за исключением периферийных, ориентируются оптимально, отвечая минимуму энергии Гиббса кластеризации. Отметим, что для больших кластеров самопроизвольная кластеризация начинается при меньшей длине радикала, чем для более мелких: так для наиболее энергетически выгодного димера 1 кластеризация начинается при длине радикала в 14 атомов углерода, а для гексамера – при длине в 12 атомов.

Необходимо сказать, что угловые коэффициенты регрессий α -аминокислот близки к аналогичным коэффициентам, рассчитанным ранее для спиртов, тиоспиртов, цианоалканов, аминов и карбоновых кислот. Значения этих коэффициентов для энтальпий кластеризации рассмотренных ранее систем при 298 К [26-29, 33, 34] находились в пределах от -10.07 до -10.36 кДж/моль. Для энтропий они составили соответственно от -22.87 до -26.89 Дж/моль·К.

Близость рассчитанных угловых коэффициентов частных корреляций позволяет объединить их в общую:

$$\Delta H_{278,m}^{Cl} = -(10.26 \pm 0.04) \cdot K_a - (18.14 \pm 0.41) \cdot n_{1,b} - (17.41 \pm 0.52) \cdot n_{3,b} - (7.37 \pm 0.69) \cdot n_{6,b} - (2.35 \pm 0.71) \cdot n_{6,a},$$

[N=121; R = 0.9999; S = 3.01 кДж/моль]; (6.5)

$$\Delta S_{278,m}^{Cl} = -(21.62 \pm 0.45) \cdot K_a - (141.89 \pm 4.55) \cdot n_{1,b} - (76.35 \pm 4.91) \cdot n_{1,a} - (144.46 \pm 6.25) \cdot n_{3,b} - (87.85 \pm 6.48) \cdot n_{3,a} - (119.40 \pm 6.25) \cdot n_{6,b} - (93.28 \pm 6.48) \cdot n_{6,a}$$

[N=121; R = 0.999; S = 26.79 Дж/моль·К]; (6.6)

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -(10.28 \pm 0.04) \cdot K_a - (17.98 \pm 0.41) \cdot n_{1,b} - (17.20 \pm 0.52) \cdot n_{3,b} -$$

$$-(7.22 \pm 0.69) \cdot n_{6,b} - (2.18 \pm 0.71) \cdot n_{6,a} \quad [N=121; R = 0.9999; S = 2,99 \text{ кДж/моль}]; \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{278,m}^{Cl} = & -(21.72 \pm 0.45) \cdot K_a - (141.64 \pm 4.53) \cdot n_{1,b} - (75.47 \pm 4.89) \cdot n_{1,a} - \\ & - (144.04 \pm 6.22) \cdot n_{3,b} - (86,91 \pm 6,44) \cdot n_{3,a} - (118.66 \pm 6.22) \cdot n_{6,b} - (92.39 \pm 6.44) \cdot n_{6,a} \\ & [N=121; R = 0.999; S = 26.64 \text{ Дж/моль} \cdot K], \end{aligned} \quad (6.8)$$

где K_a – число $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий;

$n_{i,a}$ и $n_{i,b}$ – идентификаторы взаимодействия соответственно параллельно и последовательно расположенных функциональных групп «голов» в структуре; i отвечает номеру соответствующего димера. Если $n_{i,a}=1$ или $n_{i,b}=1$, то данное взаимодействие реализуется в структуре, если $n_{i,a}=0$ или $n_{i,b}=0$, то нет.

Стандартное отклонение описания энтальпии составило 2.99 кДж/моль, что практически совпадает с таковым для аминов [323] (3.01 кДж/моль). Описание энтропии характеризуется отклонением 26.64 Дж/моль·К, которое ниже, чем для спиртов [26] (36.1 Дж/моль·К) и аминов [150] (37.7 Дж/моль·К) и тиоспиртов [34] (29.58 Дж/моль·К), и несколько выше, чем для карбоновых кислот [33] (17.2 Дж/моль·К).

6.1.3 Большие и бесконечные кластеры

Здесь были рассмотрены бесконечные кластеры с элементарной ячейкой соответствующих тетраметров, которые были построены на основе трех ранее описанных наиболее энергетически выгодных конформаций мономеров 1, 3 и 6. Для структур с ограниченным числом мономеров в кластере (димеров, тетрамеров и гексамеров) было показано ранее, что ассоциаты, ориентированные к нормали под углом 30° энергетически более выгодны, нежели ориентированные под углом 9° . Поэтому ниже нами рассматриваются кластеры с расположением молекул под углом в 30° относительно нормали к межфазной поверхности (см. рис. 6.6).

Необходимо обратить внимание на геометрию элементарной ячейки бесконечных кластеров α -аминокислот (см. рис. 6.7). Рассчитанные в рамках полумпирического метода РМЗ значения параметров элементарной 2D-ячейки (см. табл. 6.4) хорошо согласуются с экспериментальными данными [79], полученными с помощью рентгеноструктурного анализа, соответствующими следующим значениям: $a=4,91 \text{ \AA}$, $b=5,25 \text{ \AA}$, $\theta=112^\circ$. Угол наклона t между осью молекул и нормалью к поверхности раздела фаз составил $\sim 36^\circ$.

Как видно из рис. 6.8, бесконечные кластеры содержат два вида межмолекулярных взаимодействий между гидрофильными частями молекул α -аминокислот: группами $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, а также двумя группами $-\text{COOH}$, реализующихся при последовательном и параллельном расположении

функциональных групп в структуре элементарной ячейки кластера. Количество взаимодействий между «головами» в p -направлении (между кислотной и аминогруппами) обозначили как $n_{\text{COOH-NH}_2}$, а в q -направлении (между кислотными группами) – как $n_{\text{COOH-COOH}}$. Из рис. 6.8 видно, что число, как первых, так и вторых взаимодействий можно определить по формулам:

$$n_{\text{COOH-NH}_2} = p \cdot (q-1) \quad n_{\text{COOH-COOH}} = q \cdot (p-1) \quad (6.9)$$

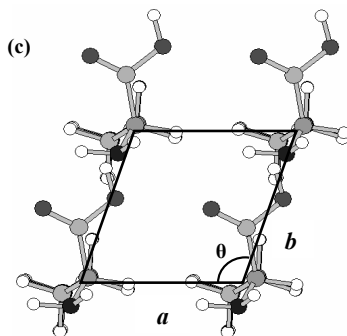
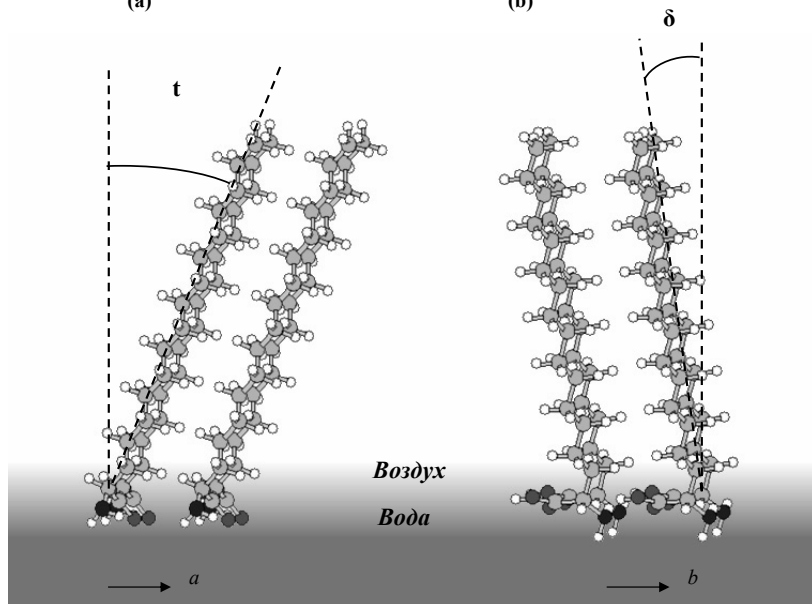


Рис. 6.7. Структура элементарной ячейки 2D-кластера α -аминокислот: а) вид вдоль p -оси; б) вид вдоль q -оси; в) вид снизу

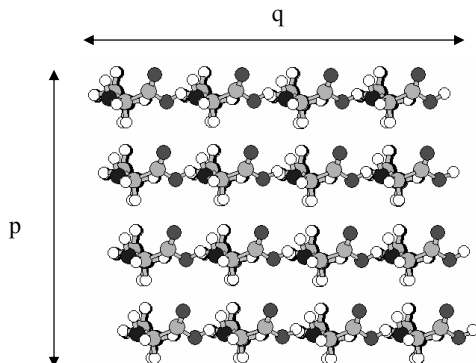


Рис. 6.8. Фрагмент геометрической структуры бесконечного 2D-кластера 1

Тогда как зависимость числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий от длины углеводородного радикала можно описать следующим выражением:

$$K_a = p \cdot (q - 1) \left\{ \frac{n - 2}{2} \right\} + q \cdot (p - 1) \left\{ \frac{n + 1}{2} \right\} \quad (6.10)$$

где n – число углеродных атомов в углеводородном радикале, фигурные скобки обозначают целую часть числа.

Таблица 6.4. Параметры элементарной ячейки 2D-бесконечных кластеров

Конформер	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\theta, ^\circ$	$t, ^\circ$
Расчет				
Тетрамер 1	4.57÷4.71	5.67÷5.75	100÷103	31
Тетрамер 2	4.82÷4.87	5.59÷5.95	90÷93	31
Тетрамер 3	4.61÷4.88	5.39÷5.47	103÷106	31
Тетрамер 4	4.80÷4.85	5.74÷5.84	88÷91	30
Тетрамер 5	4.75÷4.83	5.26÷5.52	100÷103	31
Тетрамер 6	4.59÷4.67	5.71÷5.80	100÷105	31
Эксперимент [79]				
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$	4.91	5.25	112	36

Для перехода к параметрам бесконечного 2D-кластера, приходящимся на молекулу мономера, необходимо разделить (6.9) и (6.10) на число мономеров в кластере ($m=p \cdot q$) и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Тогда для бесконечного 2D-кластера, содержащего

как «последовательные» так и «параллельные» межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами ($p=\infty$, $q=\infty$) зависимости (6.9), (6.10) приобретают следующий вид:

$$n_{\text{COOH-NH}_2, \infty} / m = 1 \quad n_{\text{COOH-COOH}, \infty} / m = 1 \quad K_{a, \infty} / m = \left\{ \frac{n-2}{2} \right\} + \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} \quad (6.11)$$

После подстановки (6.11) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии (6.5)–(6.8) кластеризации получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономера, для бесконечных 2D-пленок трех наиболее энергетически выгодных конформаций α -аминокислот. Полученные выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

$$A_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m = U_i \cdot \left[\left\{ \frac{n-2}{2} \right\} + \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} \right] + V_i \quad (6.12)$$

Здесь значения коэффициентов U_i и V_i зависят от рассматриваемой термодинамической характеристики $A_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m$, температуры и типа кластера и приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров

Вид бесконечного 2D-кластера	$\Delta H_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m$, кДж/моль		$\Delta S_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m$, Дж/(моль·К)		$\Delta G_i^{Cl}{}_{(T), \infty} / m$, кДж/моль	
	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta S}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta G}$	$V_{\Delta G}$
T=278 К						
Бесконечный кластер 1	-10.26	-18.14	-21.62	-218.24	-4.25	42.54
Бесконечный кластер 3	-10.26	-17.41	-21.62	-232.31	-4.25	47.17
Бесконечный кластер 6	-10.26	-9.72	-21.62	212.68	-4.25	49.40
T=298 К						
Бесконечный кластер 1	-10.28	-17.98	-21.72	-217.11	-3.81	47.32
Бесконечный кластер 3	-10.28	-17.20	-21.72	-230.95	-3.81	51.62
Бесконечный кластер 6	-10.28	-9.40	-21.72	-211.05	-3.81	53.49

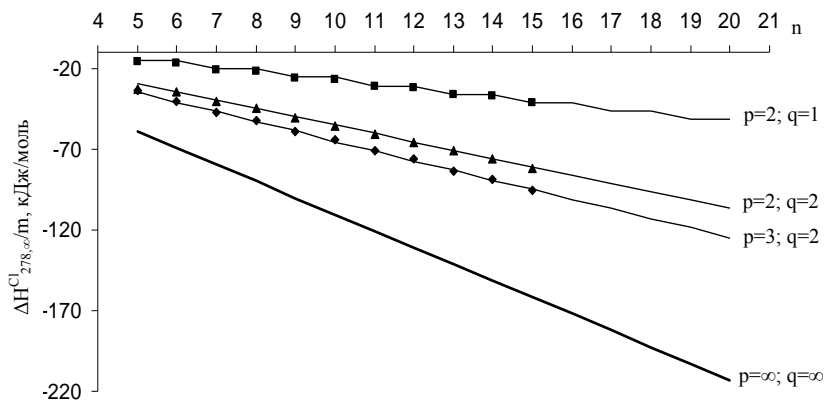


Рис. 6.9. Зависимость изменения энтальпии кластеризации от длины углеводородной цепи (p, q – количества молекул мономеров, определяющих размер пленки двумерного кластера)

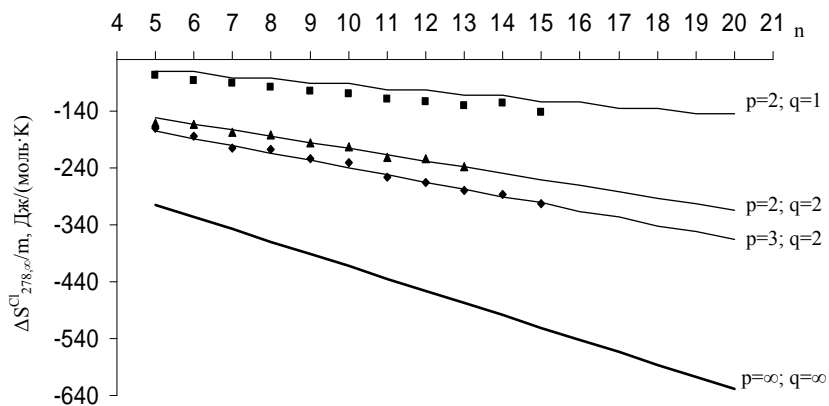


Рис. 6.10. Зависимость изменения энтропии кластеризации от длины углеводородной цепи (p, q обозначают то же, что и на рис. 6.9)

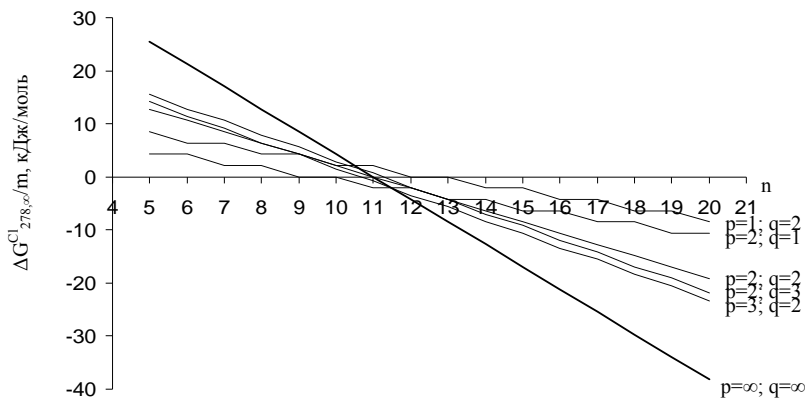


Рис. 6.11. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации от длины углеводородного радикала (p, q обозначают то же, что и на рис. 6.9)

Поскольку ранее в работах [26-29, 33, 34] кластеризация ПАВ рассматривалась при 298 К, то для сопоставления и обобщения результатов расчетов термодинамических параметров начала самопроизвольной кластеризации различных типов замещенных алканов на поверхности раздела вода/воздух необходимо провести соответствующие расчеты и при 298 К. Параметры кластеризации, приходящиеся на один мономер, проводили аналогично расчетам при 278 К. Параметры соответствующих зависимостей термодинамических параметров приведены в табл. 6.5. Расчет показал, что повышение температуры до 298 К приводит к тому, что кластеризация всех указанных выше конформаций α -аминокислот начинается при большей длине углеводородного радикала, на 2 атома превышающей длину радикала при 278 К. То есть самопроизвольная кластеризация α -аминокислот начинается при длине цепи в 13–14 углеродных атома для кластера 1, тогда как кластеризация спиртов начинается при достижении их радикалом длины в 10–12 [28] углеродных атома, карбоновых кислот и тиоспиртов при 14–15 [34, 72], аминов при 18–19 [35].

6.1.4 N-алкилпроизводные α -аминокислот

Ранее уже было сказано, что N-алкилпроизводные α -аминокислот являются одними из широко распространенных систем, используемыми при изучении хиральных эффектов в мономолекулярных пленках (данные ПАВ имеют два хиральных центра). Здесь мы ограничимся лишь кратким описанием возможных

конформаций мономеров S,S-N-алкилпроизводных аланина, а также рассмотрим термодинамические и структурные параметры лишь наиболее энергетически предпочтительной пленки данных ПАВ.

При проведении конформационного анализа в гидрофильной части молекулы рассматриваемых ПАВ были выделены три торсионных угла, определяющих возможные структуры мономеров: $\angle \alpha = C_5-C_4-C_6-O_1$, $\angle \beta = C_2-C_3-N-C_4$ и $\angle \gamma = C_1-C_2-C_3-N$ (см. рис. 6.12a). Для каждого из торсионных углов были построены графики зависимости потенциальной энергии образования мономера на примере N-гексадецилаланина (см. рис. 6.12b-d). Все три торсионные углы варьировали от 0° до 360° с шагом 5° .

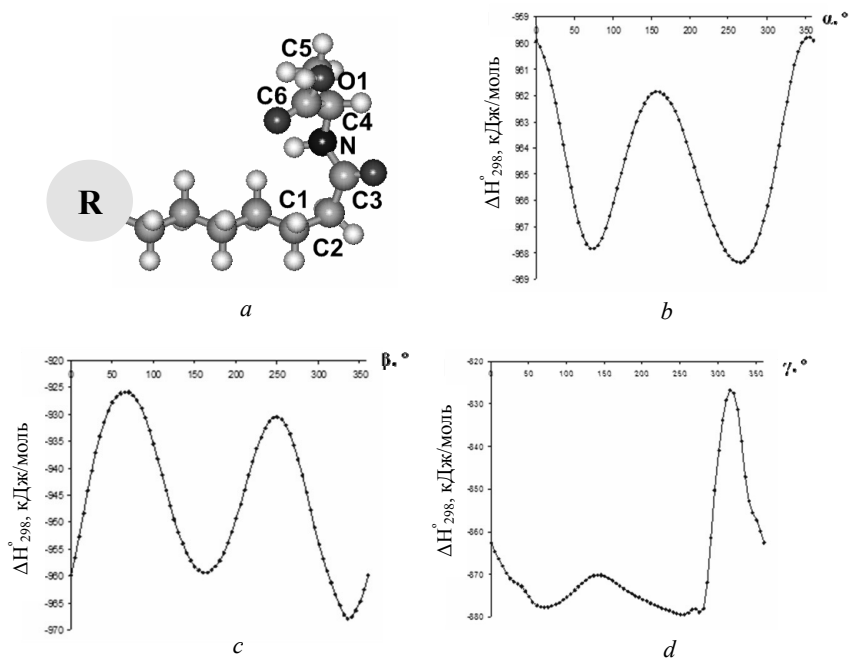


Рис. 6.12. Конформационный анализ мономеров N-алкилпроизводных аланина: торсионные углы мономера ПАВ (a); графики зависимости потенциальной энергии образования мономера от значения торсионных углов α (b), β (c) и γ (d)

На каждом из графиков отчетливо видны по два минимума: угол α принимает значения 75° и -75° , угол β – 170° и -25° , угол γ – 70° и -85° . Дополнительная оптимизация структур мономеров в указанных точках минимумов подтвердила

наличие шести устойчивых конформаций, соответствующих каждому из двух значений углов α . На рис.6.13 приведены геометрические структуры полученных шести мономеров с $\alpha=-75^\circ$ (на примере структур с длиной цепи $n=8$). Среди данных конформеров наиболее энергетически предпочтительным является образование шестого мономера. Поэтому при дальнейшем построении малых кластеров был использован лишь данный мономер.

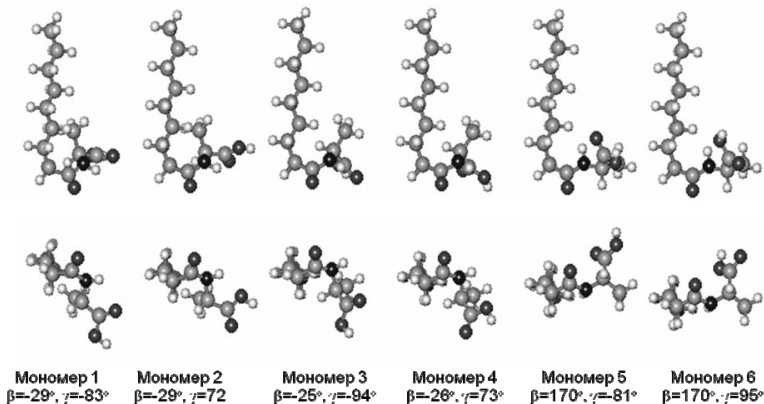


Рис. 6.13. Оптимизированные геометрические структуры N-ацилаланина ($n=8, \alpha=-75^\circ$)

Также как для других классов ПАВ, для N-алкилпроизводных аланина были построены два типа димеров с «последовательным» и «параллельным» взаимным расположением гидрофильных частей молекул в них. Для определения углов наклона молекул ПАВ относительно нормалей к направлениям распространения монослоя воспользовались описанной ранее процедурой. В итоге для «параллельных» димеров был найден угол $\delta=10^\circ$, а для «последовательных» – $\varphi=42^\circ$. Найденные значения углов δ и φ обусловили общий угол наклона молекул дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности $t=47^\circ$. Полученное значение общего угла наклона t хорошо согласуется с экспериментально зафиксированным значением 46° [81].

На основе димеров с найденными углами δ и φ был построены тетрамер, который является элементарной ячейкой соответствующего монослоя (см. рис. 6.14с). В результате оптимизации в рамках метода PM3 были получены следующие значения сторон элементарной ячейки: $a=4.65\text{\AA}$, $b=6.20\text{\AA}$, угол между ними $\theta=100^\circ$, угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела

фаз $t=47^\circ$. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, полученными в результате рентгеноструктурного анализа: $a=4.93\text{\AA}$, $b=5.64\text{\AA}$, $\theta=104^\circ$, $t=46^\circ$ [81]. Проанализировав значения геометрических параметров элементарных ячеек монослоев описанных выше ПАВ, можно сделать вывод, что чем больше размеры гидрофильной части дифильных соединений, тем под большим углом наклона относительно нормали к межфазной поверхности располагаются молекулы.

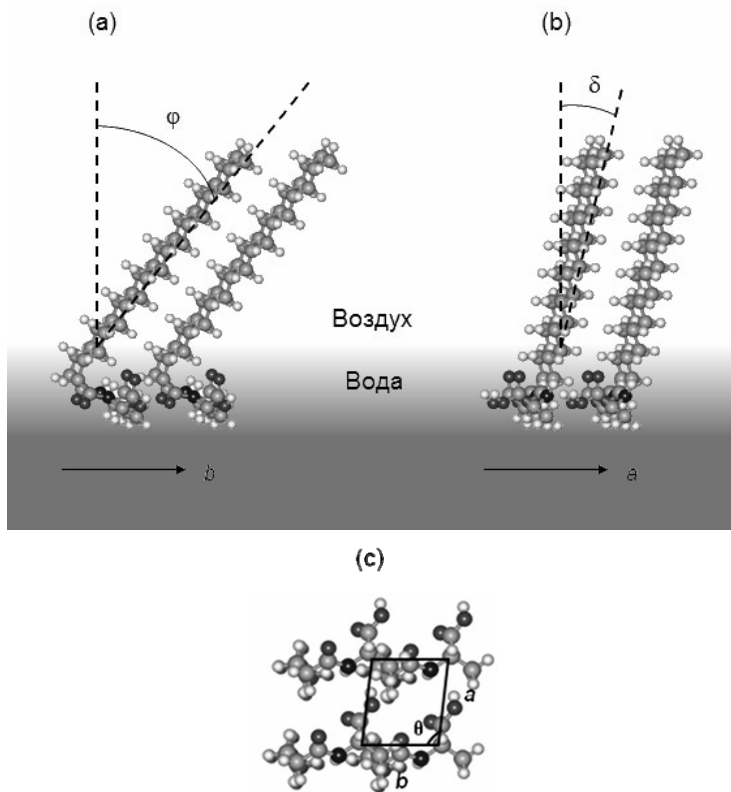


Рис. 6.14. Структура элементарной ячейки 2D-кластера N-ацилаланина: а) вид вдоль стороны a ; б) вид вдоль стороны b ; в) вид снизу

Для рядов «последовательных» и «параллельных» типов димеров, а также тетрамеров, построенных на основе Мономера 6, были рассчитаны их термодинамические параметры образования и кластеризации, построены их

корреляционные зависимости от числа СН··НС-взаимодействий, которые впоследствии были объединены в одну. Так же, как и ранее, были получены числа взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных пленок для взаимодействий между гидрофильными частями ПАВ в р- и q-направлениях распространения монослоя (n_p и n_q соответственно), а также для СН··НС-взаимодействий (K_a). Эти значения можно рассчитать по формулам для $p=\infty, q=\infty$:

$$n_{s,\infty}/m = n_{p,\infty}/m = 1 \quad \text{и} \quad K_{a,\infty}/m = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n-3}{2} \right\}. \quad (6.13)$$

Тогда зависимости термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок N-ацилаланина, приходящиеся на один мономер монослоя, принимают вид:

$$\Delta H_{6(288)\infty}^{Cl}/m = -10.25 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} \right) - 14.29, \quad (6.14)$$

$$\Delta S_{6(288)\infty}^{Cl}/m = -22.36 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} \right) - 214.43, \quad (6.15)$$

$$\Delta G_{6(288)\infty}^{Cl}/m = -3.81 \cdot \left(\left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} \right) + 47.47. \quad (6.16)$$

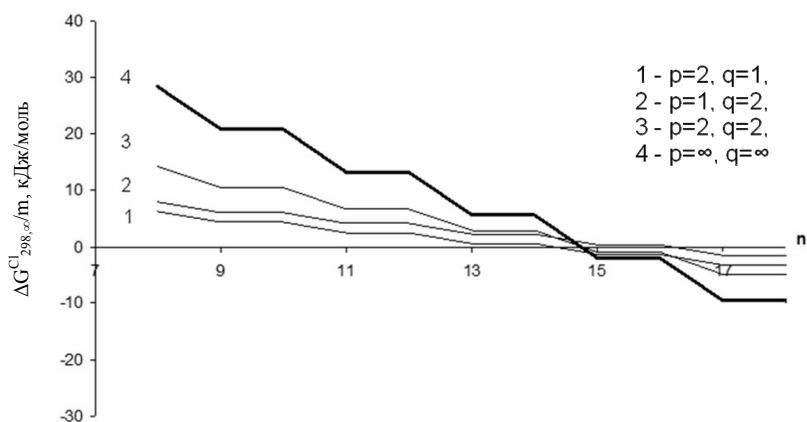


Рис. 6.15. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации N-ацилаланина от длины углеводородной цепи (p, q – количества молекул мономеров, определяющих размер пленки двумерного кластера)

График зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластера, (см. рис. 6.15), при температуре 288 К показывают, что самопроизвольная образование кристаллических пленок N-ацилаланина на основе структуры Мономера 6 возможна при достижении их гидрофобным фрагментом длины в 15 метиленовых звеньев, что хорошо согласуется с данными П-А-изотерм [81].

6.2 α -Гидроксикарбоновые кислоты

Также как и α -аминокислоты, α -гидроксикислоты имеют две функциональные группы. При этом гидроксильная группа является наименьшей из возможных функциональных групп. В этой связи было бы интересно проследить, как влияет объем второй функциональной группы на термодинамические и структурные параметры образования пленок α -замещенных кислот.

6.2.1 Мономеры

Так же как для всех описанных выше классов ПАВ, для α -гидроксикислот была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов функциональных групп: $\angle\alpha=C_2-C_3-C_4-O_2$ и $\angle\beta=C_2-C_3-O_1-H_1$ карбоксильной группы и гидроксигруппы соответственно (см. рис. 6.16). Оба торсионные угла варьировали от 0° до 360° с шагом 15° . В качестве иллюстрации на рис. 6.17, а приведен график полученной поверхности потенциальной энергии мономера α -гидрокситридекановой кислоты от величин соответствующих торсионных углов. На этой поверхности отчетливо видны пять минимумов. Дополнительная оптимизация структур мономеров в указанных точках минимумов подтвердила наличие пяти устойчивых конформаций, соответствующих следующим значениям торсионных углов α и β : -96° и -60° , 80° и -54° , 67° и 29° , -61° и -164° , -123° и 25° соответственно. Следует отметить, что теплоты образования всех пяти конформеров достаточно близки между собой, и среди них энергетически наиболее выгодным является второй мономер ($\alpha=-96^\circ$, $\beta=-60^\circ$), а наименее выгодным – четвертый ($\alpha=-61^\circ$, $\beta=-164^\circ$).

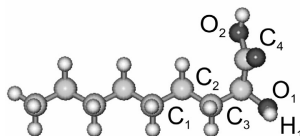


Рис. 6.16. Торсионные углы функциональных групп α -гидроксикислот

Для наиболее энергетически выгодной конформации α -гидрокситридекановой кислоты ($\alpha=96^\circ$, $\beta=60^\circ$) был построен график зависимости теплоты образования мономера от значения торсионного угла $\angle \gamma=C_1-C_2-C_3-C_4$ между «головой» молекулы и ее гидрофобным фрагментом («голова» включает в себя обе функциональные группы). В результате были обнаружены три минимума, соответствующие значениям γ , равным 73° , 168° и 291° (см. рис. 6.18). Отметим, что полученные значения угла γ для α -гидроксикислот практически совпадают с таковыми для α -аминокислот, исследованных ранее [39] (74° , 166° и 295°). При этом так же, как и в случае α -аминокислот, несколько более энергетически выгодными являются конформеры α -гидроксикислот с $\gamma=168^\circ$. Несмотря на это, ниже будет показано, что кластеризация мономеров с $\gamma=73^\circ$ протекает с большим понижением энергии Гиббса кластеризации. Следует также отметить, что для двух последних из найденных выше конформаций мономеров α -гидроксикислот с $\gamma=73^\circ$ характерны другие значения торсионных углов α и β : -176° и 171° , 98° и -172° для Мономера 4 и Мономера 5 соответственно. Поверхность потенциальной энергии для α -гидроксикислот с $\gamma=73^\circ$ приведена на рис. 6.17,b.

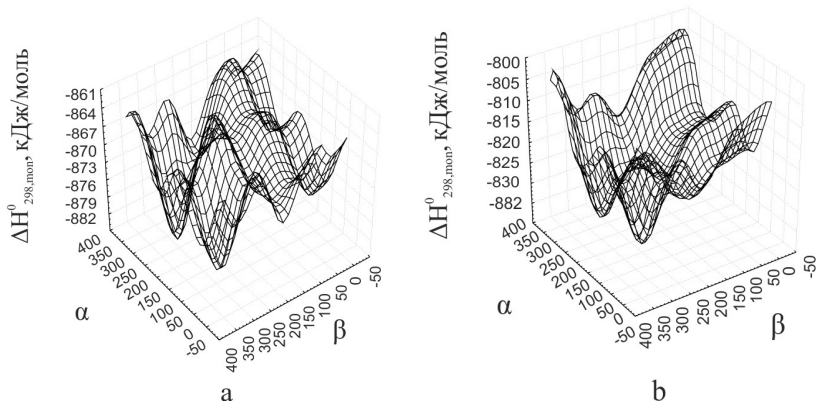


Рис. 6.17. Поверхность потенциальной энергии мономера α -гидрокситридекановой кислоты: а) $\gamma=168^\circ$; б) $\gamma=73^\circ$

Оптимизированные геометрические структуры полученных пяти конформаций мономеров α -гидроксикислот с $\gamma=73^\circ$ представлены на рис. 6.19. Видно, что момеры 1 и 4 стабилизированы за счет образования взаимодействий между атомом водорода гидроксигруппы и гидроксильным кислородом COOH-группы. Кроме того, в мономере 1 реализуется взаимодействие между

карбонильным кислородом и α -водородом гидрофобного остова молекулы, а в мономере 4 – между карбонильным кислородом и γ -водородом гидрофобной цепи молекулы. В мономере 2 наблюдается наличие внутримолекулярного взаимодействия между атомом водорода ОН-группы и карбонильным кислородом СООН-группы. Структура мономера 3 характеризуется наличием взаимодействия карбонильного атома кислорода с α -водородом гидрофобной цепи молекулы. Мономер 5 стабилизирован за счет взаимодействия атома водорода гидроксигруппы с гидроксильным кислородом СООН-группы, а также внутримолекулярного взаимодействия карбоксильного кислорода с γ -водородом гидрофобного остова молекулы.

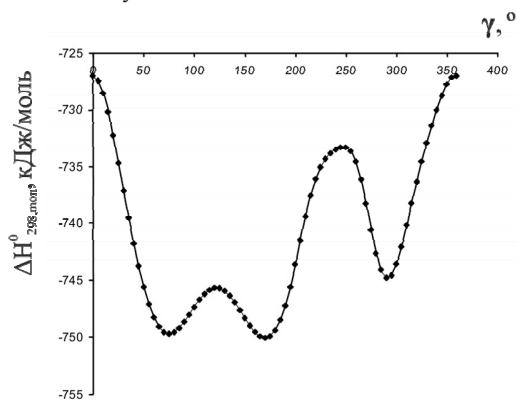


Рис. 6.18. Зависимость энтальпии образования мономера α -гидрокситридекановой кислоты от значения торсионного угла γ

Так же, как и в случае рассмотренных ранее α -аминокислот [39], наличие в гидрофильной части молекул α -гидроксикислот группировок атомов, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей, определило конформационные особенности данных соединений. Предположение о существовании внутримолекулярных водородных связей в молекулах α -амино- и α -гидроксикислот также подтверждается в [324-327] на примере R- α -молочной кислоты и α -аланина. Оказалось также, что значения торсионных углов функциональных групп для четырех из пяти найденных конформаций α -гидроксикислот (кроме Мономера 4) совпадают в пределах 50° с соответствующими структурными параметрами для мономеров α -аминокислот, описанными ранее. При этом пространственное расположение функциональных групп в наиболее энергетически предпочтительных структурах мономеров α -амино-

и α -гидроксикислот наиболее близки: $\angle\alpha=81^\circ$, $\angle\beta=55^\circ$ для Мономера 1 α -аминокислот и $\angle\alpha=96^\circ$ $\angle\beta=60^\circ$ для Мономера 2 α -гидроксикислот.

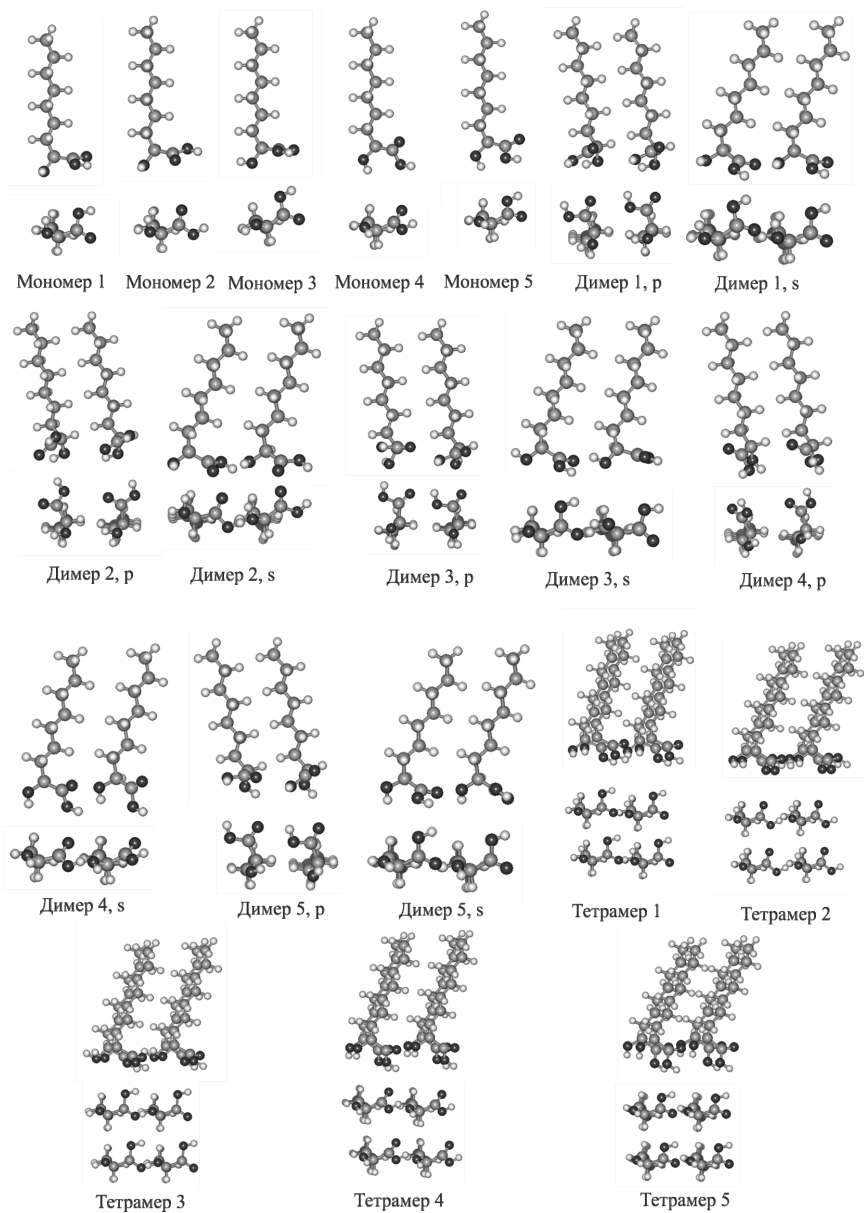


Рис. 6.19. Геометрические структуры ассоциатов α -гидроксикислот

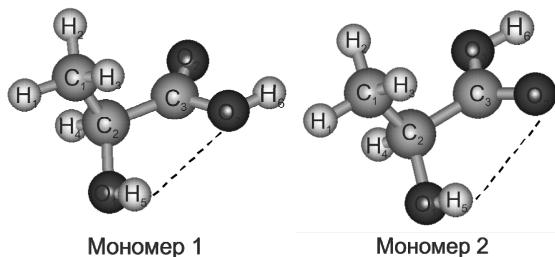


Рис. 6.20. Структура молекулы молочной кислоты

Следует также отметить, что структуры двух наиболее энергетически выгодных конформаций молочной кислоты, приведенных на рис. 6.20, согласуются со структурами, найденными в [324] с использованием *сс-pVDZ* базиса в рамках SCF и MP2 уровня. В данных конформерах реализуются водородные взаимодействия $O_3 \cdots H_5$ и $O_2 \cdots H_5$ между двумя функциональными группами, отмеченные на рисунке пунктирными линиями. При этом длины данных связей, полученные в рамках полуэмпирического метода PM3 несколько больше таковых, оцененных с помощью методов *ab initio*. Вместе с тем обе из рассматриваемых структур обладают меньшей энергией Гиббса образования по сравнению с остальными. При этом, как отмечается в [324], из приведенных структур молочной кислоты, Мономер 2 более энергетически предпочтителен, что согласуется с полученными нами результатами.

В табл. 6.6 приведены рассчитанные термодинамические параметры образования (энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса) α -гидроксикислот при 298 К для пяти найденных структур мономеров с $\gamma=73^\circ$. Необходимо сказать, что при расчете значений стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Как было показано ранее [27, 33-35], поправка на свободное вращение метиленовых групп различных классов ПАВ практически не зависит от природы функциональной. Поэтому в данном случае было использовано среднее значение поправки равное 6.7 Дж/(моль·К). Исправленные значения абсолютной энтропии и свободной энергии Гиббса для α -гидроксикислот приведены в табл. 6.6 в скобках.

Следует отметить, что экспериментальных данных по стандартным термодинамическим характеристикам образования α -гидроксикислот нормального строения крайне мало. Имеющиеся данные касаются лишь кристаллической фазы первых двух членов гомологического ряда. Так,

стандартная энтальпия, энтропия и энергия образования кристаллической фазы α -гидроксипропановой кислоты составляют -694.1 кДж/моль, 142.3 Дж/(моль·К) и Таблица 6.6. Термодинамические параметры образования α -гидроксикислот ($\gamma=73^\circ$) при 298 К

Система	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5
$\Delta H_{298, \text{мон.}}^0$ кДж/моль					
C ₃ H ₆ O ₃	-613.44	-618.19	-597.17	-604.02	-597.18
C ₄ H ₈ O ₃	-632.34	-637.45	-620.00	-622.45	-620.05
C ₅ H ₁₀ O ₃	-654.94	-660.40	-642.55	-644.66	-642.54
C ₆ H ₁₂ O ₃	-677.50	-683.37	-665.13	-667.28	-665.11
C ₇ H ₁₄ O ₃	-700.18	-706.42	-687.80	-689.90	-687.78
C ₈ H ₁₆ O ₃	-722.82	-729.46	-710.44	-712.57	-710.44
C ₉ H ₁₈ O ₃	-745.50	-752.53	-733.11	-735.24	-733.12
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-768.17	-775.59	-755.78	-757.91	-755.79
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-790.85	-798.66	-778.46	-780.59	-778.48
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-813.52	-821.73	-801.14	-803.27	-801.15
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-836.21	-844.80	-823.82	-825.96	-823.83
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-858.88	-867.87	-846.50	-848.64	-846.52
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-881.56	-890.95	-869.18	-871.32	-869.20
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-904.25	-914.02	-891.86	-894.00	-891.88
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-926.93	-937.10	-914.54	-916.69	-914.56
$\Delta S_{298, \text{мон.}}^0$ Дж/моль·К					
C ₃ H ₆ O ₃	341.02 (347.72)	334.21 (348.21)	349.39 (356.09)	345.88 (352.58)	350.68 (357.38)
C ₄ H ₈ O ₃	371.86 (385.26)	363.72 (385.78)	379.63 (393.03)	376.07 (389.47)	381.98 (395.38)
C ₅ H ₁₀ O ₃	404.22 (424.32)	394.33 (424.46)	412.22 (432.32)	408.87 (428.97)	413.00 (433.10)
C ₆ H ₁₂ O ₃	436.24 (463.04)	425.52 (463.72)	444.33 (471.13)	440.93 (467.73)	445.43 (472.23)
C ₇ H ₁₄ O ₃	468.43 (501.93)	456.27 (502.53)	476.34 (509.84)	473.23 (506.73)	477.04 (510.54)
C ₈ H ₁₆ O ₃	500.54 (540.74)	487.16 (541.49)	508.33 (548.53)	505.15 (545.35)	509.04 (549.24)
C ₉ H ₁₈ O ₃	532.59 (579.49)	517.35 (579.74)	539.80 (586.70)	537.21 (584.11)	541.28 (588.18)
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	564.35 (617.95)	547.85 (618.31)	571.83 (625.43)	568.97 (622.57)	573.27 (626.87)
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	595.22 (655.52)	578.35 (656.88)	603.14 (663.44)	600.66 (660.96)	604.00 (664.30)
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	627.39 (694.39)	608.43 (695.02)	635.09 (702.09)	631.96 (698.96)	635.45 (702.45)
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	659.33(733.03)	638.10 (732.75)	666.66 (740.36)	663.15 (736.85)	667.20 (740.90)
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	689.85 (770.25)	668.56 (771.28)	697.94 (778.34)	696.76 (777.16)	699.80 (780.20)
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	720.88 (807.98)	698.47 (809.25)	728.28 (815.38)	726.80 (813.90)	729.77 (816.87)
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	752.12 (845.92)	727.65 (846.50)	760.95 (854.75)	758.92 (852.72)	762.47 (856.27)
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	783.49 (883.99)	757.83 (884.74)	791.78 (892.28)	788.52 (889.02)	791.96 (892.46)
$\Delta G_{298, \text{мон.}}^0$ кДж/моль					
C ₃ H ₆ O ₃	-501.60 (-503.59)	-504.39 (-506.39)	-487.82 (-489.82)	-493.62 (-495.62)	-488.21 (-490.21)
C ₄ H ₈ O ₃	-491.10 (-493.08)	-493.87 (-495.84)	-481.07 (-483.05)	-482.46 (-484.43)	-481.82 (-483.80)
C ₅ H ₁₀ O ₃	-482.74 (-486.71)	-485.35 (-489.32)	-472.73 (-476.70)	-473.84 (-477.82)	-472.95 (-476.92)
C ₆ H ₁₂ O ₃	-474.23 (-480.20)	-477.03 (-482.99)	-464.27 (-470.24)	-465.40 (-471.37)	-464.58 (-470.55)
C ₇ H ₁₄ O ₃	-465.89 (-473.86)	-468.64 (-476.60)	-455.87 (-463.84)	-457.05 (-463.02)	-456.07 (-464.03)
C ₈ H ₁₆ O ₃	-457.50 (-467.46)	-460.30 (-470.26)	-447.44 (-457.41)	-448.62 (-458.59)	-447.65 (-457.62)
C ₉ H ₁₈ O ₃	-449.13 (-461.08)	-451.76 (-463.72)	-438.89 (-450.85)	-440.24 (-452.20)	-439.33 (-451.29)
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-440.65 (-454.61)	-443.33 (-457.28)	-430.50 (-444.45)	-431.78 (-445.73)	-430.94 (-444.89)
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-431.93 (-447.88)	-434.90 (-450.85)	-421.90 (-437.85)	-423.29 (-439.24)	-422.17 (-438.12)
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-423.59 (-441.53)	-426.34 (-444.29)	-413.49 (-431.44)	-414.70 (-432.65)	-413.61 (-431.56)
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-415.18 (-435.12)	-417.66 (-437.60)	-404.97 (-424.92)	-406.07 (-426.01)	-405.15 (-425.10)
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-406.35 (-428.29)	-409.22 (-431.16)	-396.37 (-418.31)	-398.16 (-420.10)	-396.94 (-418.89)
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-397.67 (-421.61)	-400.61 (-424.55)	-387.49 (-411.43)	-389.19 (-413.12)	-387.96 (-411.89)
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-389.06 (-414.99)	-391.79 (-417.73)	-379.30 (-405.24)	-380.84 (-406.77)	-379.78 (-405.71)
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-380.48 (-408.42)	-383.27 (-411.20)	-370.56 (-398.49)	-371.74 (-399.67)	-370.64 (-398.57)

–522.9 кДж/моль. Для α -гидроксипутановой кислоты экспериментальные данные относительно стандартных термодинамических параметров образования ограничиваются лишь энтальпией –676.6 кДж/моль [313, 314]. Поэтому сравнить полученные расчетные данные с экспериментом не представляется возможным.

На основе расчетных данных были построены корреляционные зависимости значений стандартных термодинамических характеристик от длины углеводородного радикала α -гидроксикислот. Как и в случае других классов ПАВ, исследованных ранее в работах [26, 33, 34, 37-42], данные зависимости имеют линейный характер, их параметры и стандартные отклонения приведены в табл. 6.7. Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов частных корреляций позволяет объединить их в общую:

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22,68 \pm 0,21) \cdot n - (581,43 \pm 1,91) \quad [S = 7,86 \text{ кДж/моль; } N = 75], \quad (6.17)$$

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (31,41 \pm 0,27) \cdot n + (312,99 \pm 2,41) \quad [S = 9,92 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K); } N = 75]. \quad (6.18)$$

Таблица 6.7. Корреляционные уравнения вида: $y=(c \pm \Delta c) \cdot n+(d \pm \Delta d)$ мономеров α -гидроксикислот (объем выборки 15), где n число метиленовых звеньев в цепи

Конформер	Характеристики	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	S
1	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22.57 ± 0.06	-590.53 ± 0.52	0.96
	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	31.69 ± 0.06	310.24 ± 0.90	0.49
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	8.55 ± 0.03	-511.60 ± 0.26	0.48
2	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22.50 ± 0.06	-587.92 ± 0.51	0.94
	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	31.66 ± 0.06	309.86 ± 0.50	0.92
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	8.55 ± 0.03	-508.88 ± 0.25	0.47
3	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22.66 ± 0.00	-574.51 ± 0.04	0.06
	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	31.70 ± 0.05	317.69 ± 0.47	0.75
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	8.50 ± 0.01	-498.34 ± 0.11	0.17
4	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22.54 ± 0.07	-577.97 ± 0.61	1.13
	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	31.77 ± 0.06	314.05 ± 0.50	0.93
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	8.55 ± 0.04	-500.17 ± 0.37	0.67
5	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22.67 ± 0.00	-574.51 ± 0.05	0.08
	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	31.64 ± 0.05	319.04 ± 0.49	0.79
	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	8.51 ± 0.01	-498.74 ± 0.14	0.14

Значения угловых коэффициентов (см. (6.17), (6.18)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов ПАВ (см. [26, 33, 34, 37-42]). Так, для рассмотренных ранее дифильных соединений вклады метиленовых фрагментов в значения энтальпии и абсолютной энтропии образования были в пределах от –22.56 до –22.68 кДж/моль и от 30.53 до 39.28

Дж/(моль·К) соответственно. Стандартные погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования α -гидроксикислот соизмеримы с соответствующими значениями для исследованных ранее классов дифильных соединений, а коэффициенты корреляций соответствующих регрессионных зависимостей превышают 0.997.

6.2.2 Димеры и тетрамеры

На основе полученных структур мономеров с $\gamma=73^\circ$ были построены димеры, проиллюстрированные на рис. 6.21 (на примере структур, образованных из Мономера 2). Здесь стрелкой обозначен вектор, проведенный через центры атомов кислорода двух OH-групп, одна из которых входит в состав карбоксильной группы, и определяющий взаимное ориентирование «голов» мономеров в димере. В соответствии с таким обозначением, как и ранее [40, 41], структуры димеров условно разделены на два типа – с «параллельной» (*p*) и «последовательной» (*s*) взаимной ориентацией «голов». Например, обозначение «Димер 2, р» означает, что структура данного димера была построена на основе Мономера 2, при этом гидрофильные «головы» молекул мономеров расположены «параллельно» в димере (см. рис. 6.21,а).

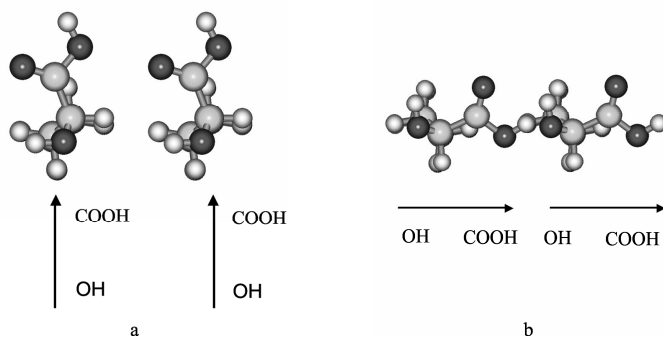


Рис. 6.21. Взаимное положение мономеров α -гидроксикислот в димере: а) параллельное и б) последовательное

Отметим, что при построении димеров, которые являются базовыми единицами для более крупных кластеров вплоть до 2D-пленок, возможна реализация различных углов наклона углеводородных цепей молекул α -гидроксикислот δ и φ относительно нормалей к *p*- и *q*-направлениями

элементарной ячейки кластера соответственно. Далее на основе найденных значений углов φ и δ возможно построение более крупных ассоциатов, в частности, тетрамеров, которые можно рассматривать в качестве элементарной ячейки соответствующего монослоя, и определить общий угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности t . Как описано ранее, угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности можно рассчитать по формулам (2.1) и (2.2), зная значения углов φ и δ .

Зависимость энергии Гиббса димеризации для структур Димера 2,r и Димера 2,s от величин углов наклона цепей молекул относительно нормали к q- и r-направлениям распространения монослоя приведена в табл. 6.8. Из приведенных данных видим, что минимальной энергией Гиббса димеризации обладают структуры димеров со значениями φ_2 равными 9.8° , 22.0° и 40.9° . Дополнительная оптимизация данных структур димеров с $\varphi_2=9.8^\circ$ и 22.0° показала существование лишь одной устойчивой структуры с $\varphi_2=9.8^\circ$. Наличие второго минимума энергии Гиббса димеризации, которому отвечают структуры с $\varphi_2=40.9^\circ$, характерны для димеров, в которых реализуется на одно $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействие меньше, чем в структуре димера α -гидрокситридекановой кислоты, приведенной на рис. 6.22. Потеря одного $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействия сказывается на увеличении энергии Гиббса димеризации, т.е. меньшей предпочтительности данных структур по сравнению с теми, в которых реализуется их максимальное число.

Следует отметить, что в структуре Димера 2,s реализуется два межмолекулярных взаимодействия: между водородом карбоксильной группы одной молекулы кислоты и кислородом гидроксильной группы другой молекулы, а также между водородом гидроксильной группы второй молекулы кислоты с кислородом карбоксильной группы первой. Данные взаимодействия показаны на рис. 6.22 обоюдно острыми жирными стрелками. Наличие описанных взаимодействий обуславливает ориентирование димера под углом $\varphi_2=9.8^\circ$ к нормали относительно q-направления.

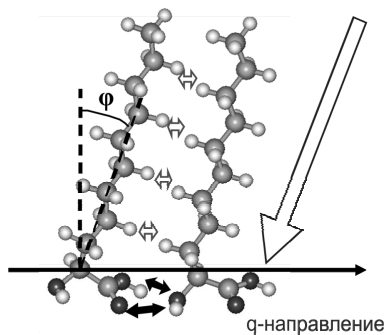


Рис. 6.22. Определение угла наклона молекул относительно нормали к q-направлению

Для димеров 2,p с «параллельной» ориентацией «голов» минимальным значениям энергии Гиббса димеризации отвечают углы наклона δ_2 равные 10.2°, 21.0° и 36.6° (см. табл. 6.8). При дополнительной оптимизации структур с углом наклона $\delta_2=10.2^\circ$ и 21.0° было выявлено существование единственного минимума, соответствующего структуре димера с $\delta_2=21.0^\circ$. Отметим, что второму значению минимума $\delta_2=36.6^\circ$ соответствуют димеры, в которых реализуется на одно СН...НС-взаимодействие меньше, чем в структуре димера α -гидрокситридекановой кислоты с $\delta_2=21.0^\circ$.

Таблица 6.8. Зависимость энергии Гиббса димеризации α -гидроксикислот, построенных на основе Мономера 2 (n=12), от величины углов (φ и δ) наклона молекул к нормали в q- и p-направлениях распространения монослоя

Угол наклона молекул, $\varphi_2,^\circ$	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	Угол наклона молекул, $\delta,^\circ$	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль
53.7	-41.59	-221.81	24.51	54.3	-43.48	-201.21	16.49
51.1	-43.09	-231.26	25.83	51.1	-50.93	-253.50	24.61
40.9	-50.99	-226.12	16.40	36.6	-53.87	-224.40	13.00
35.7	-54.58	-265.73	24.61	34.0	-61.76	-284.91	23.14
22.0	-57.61	-245.97	15.69	21.0	-60.84	-235.28	9.27
11.5	-51.41	-242.15	20.75	10.2	-60.66	-233.64	8.96
9.8	-58.62	-260.34	18.96	9.8	-55.97	-238.86	15.21

Проведение описанной выше процедуры для димеров, построенных на основе других конформаций α -гидроксикислот, позволило определить углы ориентирования данных ПАВ в ассоциатах относительно нормалей к направлениям распространения монослоя. Значения углов φ и δ составили 21.1° и 21.2°, 9.8° и 21.0°, 19.6° и 7.2°, 20.6° и 9.9, 20.9° и 9.9° для структур димеров, построенных на основе Мономеров 1-5 соответственно. На основе найденных значений углов δ и φ для всех пяти конформаций мономеров были построены ряды димеров с «последовательным» и «параллельным» ориентированием гидрофильных частей в них (см. рис. 6.19). Данные димеры являются базовыми для построения тетрамеров и более крупных кластеров. Отметим, что лишь в Димерах 5,p реализуется взаимодействие между водородом карбоксильной группы одной молекулы кислоты с карбонильным кислородом другой молекулы. В то время как в Димерах 1,s, 2,s, 3,s и 4,s присутствует взаимодействие между водородом гидроксильной группы одной молекулы мономера с карбонильным кислородом другого мономера. А в «последовательных» димерах, построенных на

основе Мономера 5, осуществляется иное взаимодействие между водородом гидроксильной группы одного мономера и гидроксильным кислородом COOH-группы второго мономера.

Для всех описанных выше структур димеров и построенных на их основе тетрамеров были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Соответствующие значения приведены в табл. 6.9. Здесь для структур тетрамеров, построенных на основе Мономера 4 с короткими длинами углеводородных цепей в 7 и 9 метиленовых фрагментах, мы не приводим значения их термодинамических параметров кластеризации, поскольку ввиду наличия в них краевых эффектов данные структуры в дальнейшем не участвуют в построении аддитивной схемы для расчета термодинамических параметров кластеризации α -гидроксикислот.

Таблица 6.9. Термодинамические характеристики кластеризации α -гидроксикислот в приближении метода РМЗ ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ в Дж/(моль·К))

Система	$\Delta H_{298,m}^{dim}$	$\Delta S_{298,m}^{dim}$	$\Delta G_{298,m}^{dim}$	Система	$\Delta H_{298,m}^{dim}$	$\Delta S_{298,m}^{dim}$	$\Delta G_{298,m}^{dim}$
Димер 1, p				Димер 1, s			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-31.31	-161.06	16.68	C ₇ H ₁₄ O ₃	-29.78	-168.89	20.55
C ₈ H ₁₆ O ₃	-33.82	-174.14	18.07	C ₈ H ₁₆ O ₃	-38.92	-197.00	19.79
C ₉ H ₁₈ O ₃	-41.66	-188.95	14.65	C ₉ H ₁₈ O ₃	-40.17	-198.18	18.89
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-44.17	-199.31	15.22	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-49.09	-221.82	17.02
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-51.71	-203.33	8.88	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-50.53	-222.04	15.64
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-54.57	-223.25	11.96	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-59.33	-244.87	13.64
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-62.07	-233.03	7.37	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-60.79	-248.32	13.21
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-64.88	-245.24	8.20	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-69.65	-268.35	10.32
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-72.46	-255.27	3.61	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-71.13	-270.56	9.50
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-75.34	-271.13	5.45	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-79.98	-292.64	7.23
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-82.84	-281.51	1.05	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-81.43	-292.98	5.88
Димер 2, p				Димер 2, s			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-29.74	-156.19	16.80	C ₇ H ₁₄ O ₃	-30.67	-197.03	28.05
C ₈ H ₁₆ O ₃	-32.00	-166.78	17.70	C ₈ H ₁₆ O ₃	-36.06	-204.89	25.00
C ₉ H ₁₈ O ₃	-39.90	-180.76	13.97	C ₉ H ₁₈ O ₃	-39.20	-220.91	26.64
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-42.40	-191.96	14.81	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-45.81	-228.65	22.33
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-50.27	-207.90	11.68	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-48.64	-245.37	24.48
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-52.75	-219.17	12.56	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-56.06	-254.37	19.74
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-60.66	-234.64	9.26	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-58.62	-260.80	19.10
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-63.15	-242.89	9.23	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-66.42	-278.51	16.58
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-71.05	-259.09	6.16	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-68.97	-288.66	17.05
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-73.56	-265.20	5.47	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-76.79	-300.96	12.89
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-81.44	-281.70	2.51	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-79.36	-311.87	13.57
Димер 4, p				Димер 4, s			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-31.61	-159.55	15.94	C ₇ H ₁₄ O ₃	-0.11	-168.89	50.22

C ₈ H ₁₆ O ₃	-34.22	-169.37	16.25	C ₈ H ₁₆ O ₃	-8.29	-176.13	44.20
C ₉ H ₁₈ O ₃	-41.92	-186.05	13.53	C ₉ H ₁₈ O ₃	-9.48	-172.01	41.78
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-44.53	-196.10	13.91	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-18.54	-206.81	43.09
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-52.27	-211.75	10.83	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-19.90	-209.32	42.47
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-54.86	-221.69	11.20	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-28.89	-234.60	41.02
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-62.65	-236.35	7.79	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-30.18	-230.94	38.64
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-65.22	-249.90	9.25	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-39.26	-263.83	39.36
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-73.03	-263.14	5.38	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-40.64	-259.74	36.76
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-75.60	-274.32	6.15	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-49.63	-286.39	35.71
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-83.40	-285.81	1.77	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-51.05	-283.30	33.37
Димер 5, p				Димер 5, s			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-34.66	-170.78	16.23	C ₇ H ₁₄ O ₃	-15.97	-157.63	31.00
C ₈ H ₁₆ O ₃	-37.00	-189.23	19.39	C ₈ H ₁₆ O ₃	-30.46	-179.36	22.99
C ₉ H ₁₈ O ₃	-44.96	-200.42	14.77	C ₉ H ₁₈ O ₃	-31.84	-179.73	21.72
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-47.39	-216.01	16.98	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-40.76	-213.59	22.89
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-55.30	-227.02	12.35	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-42.05	-208.02	19.95
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-57.79	-238.99	13.43	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-51.12	-238.09	19.83
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-65.68	-254.14	10.05	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-52.46	-238.06	18.48
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-68.19	-267.63	11.56	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-61.50	-264.86	17.42
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-76.07	-279.71	7.29	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-62.87	-260.13	14.65
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-78.59	-292.62	8.61	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-71.89	-290.15	14.58
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-86.46	-302.73	3.76	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-73.29	-286.60	12.12
Димер 3, s				Димер 1			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-33.05	-191.29	23.95	C ₇ H ₁₄ O ₃	-111.66	-613.89	71.28
C ₈ H ₁₆ O ₃	-38.90	-181.14	15.08	C ₈ H ₁₆ O ₃	-139.38	-669.62	60.17
C ₉ H ₁₈ O ₃	-41.77	-215.68	22.50	C ₉ H ₁₈ O ₃	-149.26	-690.32	56.45
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-48.95	-210.85	13.88	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-177.79	-749.15	45.46
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-51.39	-226.40	16.08	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-198.55	-786.79	35.92
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-59.56	-243.33	12.95	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-218.01	-828.24	28.81
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-61.76	-254.91	14.21	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-238.78	-869.46	20.32
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-69.68	-260.74	8.02	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-258.43	-900.15	9.82
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-72.17	-278.81	10.91	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-278.88	-928.44	-2.21
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-80.03	-291.19	6.74	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-298.93	-963.20	-11.89
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-82.55	-304.90	8.31	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-320.30	-1010.78	-19.08
Тетрамер 2				Тетрамер 3			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-115.65	-631.74	72.61	C ₇ H ₁₄ O ₃	-126.33	-658.21	69.82
C ₈ H ₁₆ O ₃	-131.96	-666.44	66.64	C ₈ H ₁₆ O ₃	-136.62	-647.05	56.20
C ₉ H ₁₈ O ₃	-154.36	-716.54	59.17	C ₉ H ₁₈ O ₃	-159.85	-720.85	54.97
C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-170.55	-735.51	48.63	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-178.15	-736.40	41.30
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-193.79	-797.08	43.74	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-198.94	-786.20	35.35
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-211.82	-814.95	31.03	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-219.64	-813.80	22.87
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-233.99	-860.32	22.39	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-240.68	-869.82	18.53
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-253.23	-896.65	13.97	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-261.43	-889.03	3.50
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-275.64	-947.87	6.82	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-282.36	-948.41	0.27
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-294.98	-974.88	-4.47	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-303.02	-983.86	-9.83
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-317.38	-1029.48	-10.59	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-324.04	-1034.73	-15.69
Тетрамер 4				Тетрамер 5			
C ₇ H ₁₄ O ₃	-63.36	-621.15	121.74	C ₇ H ₁₄ O ₃	-117.25	-637.75	72.80
C ₈ H ₁₆ O ₃	-	-	-	C ₈ H ₁₆ O ₃	-131.82	-672.26	68.51
C ₉ H ₁₈ O ₃	-101.39	-676.24	100.13	C ₉ H ₁₈ O ₃	-150.36	-708.51	60.78

C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-	-	-	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	-171.64	-740.71	49.09
C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-142.74	-759.27	83.52	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	-189.90	-760.44	36.71
C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-166.13	-815.04	76.75	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-213.35	-822.11	31.63
C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-184.41	-844.93	67.37	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	-231.66	-844.00	19.85
C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-207.74	-910.72	63.66	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-255.09	-902.09	13.73
C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-226.04	-930.55	51.27	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	-273.43	-929.84	3.66
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-249.42	-990.69	45.80	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	-296.85	-985.17	-3.27
C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-267.81	-1010.85	33.42	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-315.34	-1014.21	-13.11

Следует отметить, что в данной работе, также как и ранее [26, 33, 34, 37-42], мы рассматриваем 2D-пленки с регулярной структурой входящих в них мономеров. Хотя для малых ассоциатов (как правило, димеров) возможно искажение их структуры за счет возникновения краевых эффектов. Однако, в связи с вышесказанным, рассматривать такие кластеры при построении аддитивной схемы позволяющей рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации пленок с регулярной структурой, представляется нерациональным. Напомним, что под краевыми эффектами мы понимаем возникновение между молекулами мономеров таких взаимодействий (как между функциональными группами «голов», так и между гидрофобными цепями), которые отсутствуют в бесконечных 2D-пленках. Однако, при построении более крупных кластеров прямоугольной структуры (тетрамеры, гексамеры) удастся избежать проявления данных краевых эффектов, поскольку с ростом числа мономеров в кластере его оптимизированная структура становится более упорядоченной за счет того, что возникающие между группами атомов взаимодействия становятся более регулярными. Поэтому структуры Димеров 3,р, в которых возникают краевые эффекты, при дальнейшем построении общей корреляции для всех рассматриваемых ассоциатов не включены, а соответствующие энергетические вклады взаимодействий, реализующихся между функциональными группами молекул α -гидроксикислот, были получены из Тетрамеров 3, в которых данные взаимодействия не искажены краевыми эффектами.

Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров кластеризации (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий (K_a), реализуемых в исследуемых структурах ассоциатов α -гидроксикислот. Параметры корреляционных уравнений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации приведены в табл. 6.10. Из приведенных данных видно, что значения углового коэффициента регрессий, характеризующего вклад $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в соответствующие значения термодинамических параметров кластеризации, находились в пределах от -9.80 до -10.83 кДж/моль

для энтальпии, от -19.35 до -26.69 Дж/(моль·К) для энтропии и от -2.56 до -4.56 кДж/моль для энергии Гиббса. Данные значения близки к значениям аналогичных коэффициентов для исследованных ранее классов ПАВ (спиртов, карбоновых кислот, α -аминокислот, алкиламидов). Так, для данных ПАВ значения рассматриваемых вкладов находились в пределах от -9.20 до -10.50 кДж/моль для энтальпии, от -17.75 до -24.49 Дж/(моль·К) для энтропии и от -2.81 до -4.93 кДж/моль для энергии Гиббса кластеризации [26, 33, 34, 37-42].

Вклад от взаимодействий «последовательно» ориентированных «голов» молекул α -гидроксикислот в энтальпию кластеризации был отрицателен для всех димеров, кроме структуры димера 4, s. Вероятно, это обусловлено структурными особенностями данного димера, в котором атом кислорода ОН-группы одного мономера и карбонильный кислород другого мономера взаимно отталкиваются. Это в свою очередь приводит к меньшей энергетической предпочтительности образования димеров на основе Мономера 4 по сравнению с «последовательными» димерами, построенными на основе других конформаций мономеров α -гидроксикислот. Вклад от взаимодействий «параллельно» ориентированных «голов» молекул α -гидроксикислот в энтальпию был статистически незначимым (кроме структур, построенных на основе Мономера 5). Поэтому в соответствующих ячейках табл. 6.10 стоят прочерки. В случае энтропии кластеризации вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул α -гидроксикислот для «последовательных» димеров был больше (по абсолютному значению), чем для «параллельных» димеров. Кроме того, как было отмечено ранее, в димерах с «последовательной» ориентацией «голов» реализуется меньшее число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, чем в «параллельных» димерах (для структур с нечетной длиной цепи). В итоге более предпочтительным по энергии Гиббса кластеризации является образование структур с «параллельным» ориентированием функциональных групп в кластерах. При этом среди ассоциатов, построенных на основе всех рассматриваемых структур мономеров, энергетически более предпочтительным является образование кластеров, базовой единицей которых является Мономер 3.

Таблица 6.10. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик кластеризации α -гидроксикислот $y = (c \pm \Delta c) \cdot K_a + (d \pm \Delta d)$ (объем выборки N=11)

Система	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	R	S
$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль				
Димер 1, p	-10.19 ± 0.28	-	0.997	1.48
Димер 1, s	-10.24 ± 0.14	-8.95 ± 0.72	0.999	0.76
Димер 2, p	-10.25 ± 0.25	-	0.997	1.33

Димер 2, s	-9.80±0.33	-8.82±1.63	0.995	1.74
Димер 3, s	-9.96±0.30	-11.09±1.48	0.996	1.58
Димер 4, p	-10.23±0.26	-	0.997	1.41
Димер 4, s	-10.21±0.16	21.33±0.77	0.999	0.82
Димер 5, p	-10.26±0.25	-5.20±1.39	0.997	1.34
Димер 5, s	-10.83±0.28	-	0.997	1.46
Тетрамер 1	-10.33±0.13	-10.75±2.78	0.999	2.87
Тетрамер 2	-10.14±0.09	-11.20±1.86	0.999	1.86
Тетрамер 3	-10.14±0.13	-18.28±2.80	0.999	2.80
Тетрамер 4	-10.34±0.08	41.78±1.87	0.999	1.56
Тетрамер 5	-10.13±0.12	-10.75±2.50	0.999	2.50
$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)				
Димер 1, p	-23.15±1.50	-99.39±8.29	0.982	7.99
Димер 1, s	-24.32±0.34	-123.73±1.73	0.999	1.84
Димер 2, p	-24.71±1.04	-88.47±5.72	0.992	5.51
Димер 2, s	-22.62±1.32	-146.87±6.63	0.985	7.05
Димер 3, s	-23.14±2.30	-132.35±11.46	0.958	12.19
Димер 4, p	-25.17±1.19	-90.38±6.54	0.990	6.30
Димер 4, s	-25.67±1.14	-105.18±5.70	0.991	6.06
Димер 5, p	-25.49±1.56	-105.53±8.57	0.984	8.26
Димер 5, s	-26.69±0.53	-102.60±2.62	0.998	2.79
Тетрамер 1	-19.35±0.45	-432.02±9.54	0.998	9.54
Тетрамер 2	-19.55±0.41	-433.59±8.51	0.998	8.51
Тетрамер 3	-19.55±0.74	-435.18±15.49	0.993	15.49
Тетрамер 4	-20.59±0.68	-400.66±15.16	0.996	12.66
Тетрамер 5	-19.11±0.50	-437.53±10.54	0.997	10.54
$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль				
Димер 1, p	-3.30±0.19	27.48±1.07	0.985	1.03
Димер 1, s	-2.99±0.15	27.92±0.77	0.988	0.81
Димер 2, p	-2.88±0.10	26.13±0.56	0.995	0.54
Димер 2, s	-3.06±0.16	34.95±0.78	0.989	0.83
Димер 3, s	-3.06±0.42	28.35±2.07	0.926	2.20
Димер 4, p	-2.73±0.11	24.58±0.61	0.993	0.58
Димер 4, s	-2.56±0.34	52.69±1.67	0.930	1.78
Димер 5, p	-2.66±0.22	26.24±1.24	0.969	1.19
Димер 5, s	-2.87±0.38	33.19±1.88	0.931	2.00
Тетрамер 1	-4.56±0.10	118.00±2.02	0.998	2.02
Тетрамер 2	-4.31±0.08	118.01±1.66	0.998	1.66
Тетрамер 3	-4.31±0.13	111.40±2.76	0.996	2.75
Тетрамер 4	-4.20±0.12	161.18±2.76	0.997	2.31
Тетрамер 5	-4.43±0.10	119.64±2.07	0.998	2.07

Как и ранее [26, 33, 34, 37-42], при построении аддитивной схемы частные корреляции для димеров и тетрамеров α -гидроксикислот были объединены в общую:

$$\Delta H_{298}^{Cl} = -(10.11 \pm 0.02) \cdot (K_a + n_{3,s}) - (7.97 \pm 0.34) \cdot n_{1,s} - (5.94 \pm 0.28) \cdot (n_{2,s} + n_{5,p}) + (21.11 \pm 0.48) \cdot n_{4,s} - (2.77 \pm 0.49) \cdot n_{4,p}, [N=152; R = 0.9999; S = 2.08 \text{ кДж/моль}]; \quad (6.19)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl} = - (20.02 \pm 0.47) \cdot K_a - (89.90 \pm 4.36) \cdot (n_{1,p} + n_{2,p}) - (126.97 \pm 4.22) \cdot (n_{1,s} + n_{2,s}) - (65.78 \pm 8.02) \cdot n_{3,p} - (147.09 \pm 7.18) \cdot n_{3,s} - (107.15 \pm 2.67) \cdot (n_{4,p} + n_{4,s} + n_{5,p} + n_{5,s}), [N=152; R=0.9991; S=22.67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}], \quad (6.20)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl} = -(4.24 \pm 0.12) \cdot K_a + (28.90 \pm 0.69) \cdot (n_{1,p} + n_{1,s} + n_{2,p} + n_{4,p} + n_{4,s}) + (54.32 \pm 0.57) \cdot n_{4,s} + (32.21 \pm 0.81) \cdot (n_{2,s} + n_{3,s} + n_{5,s}) + (22.82 \pm 1.20) \cdot n_{3,p} + (54.73 \pm 1.08) \cdot n_{4,s}, [N=152; R = 0.9851; S = 5.71 \text{ кДж/моль}], \quad (6.21)$$

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом кластере; его можно определить по следующим формулам для димеров с «последовательной» и «параллельной» ориентацией «голов» мономеров в них соответственно:

$$K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \text{ и } K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}; \quad (6.22)$$

n – число метиленовых звеньев углеводородной цепи α -гидроксикислот;
 $n_{i,s}$ и $n_{i,p}$ – дескрипторы взаимодействия соответственно «последовательно» и «параллельно» расположенных функциональных групп «голов» в структуре димера; i отвечает номеру мономера, из которого образован соответствующий димер. Если взаимодействие функциональных групп «голов» реализуется в структуре кластера, то значение $n_{i,s}$ или $n_{i,p}$ равно числу таких взаимодействий, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю. Отметим, что значения стандартных отклонений для энтальпии и энтропии кластеризации α -гидроксикислот не превышают таковые для исследованных ранее классов дифильных соединений [26, 33, 34, 37-42].

6.2.3 Большие и бесконечные кластеры

Приведенные выше корреляционные зависимости для расчета термодинамических параметров кластеризации (6.19)-(6.22) позволяют нам

использовать найденные значения регрессионных коэффициентов для построения аддитивной схемы, используя которую становится возможным рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации ассоциатов α -гидроксикислот любой размерности вплоть до бесконечных 2D-пленок как сумму соответствующих вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, а также взаимодействий между гидрофильными частями молекул.

Прежде чем приступить к построению аддитивной схемы, рассмотрим геометрические параметры элементарных ячеек монослоев α -гидроксикислот, построенных на основе пяти рассматриваемых конформаций мономеров. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что чем ближе OH -группа находится к COOH -группе ПАВ, тем менее упорядоченной является упаковка гидрофобных цепей данных дифильных соединений [270, 273] и тем больше угол наклона цепей молекул относительно нормали к межфазной поверхности [162]. Это связано с тем, что в случае расположения OH -группы во второй, третьей и даже четвертой позиции относительно гидрофобной цепи молекулы кислоты обе функциональные группы ведут себя как единая гидрофильная «голова» ПАВ, вовлекая в водную фазу 1-2 метиленовых фрагмента, находящихся между двумя функциональными группами [270]. При этом естественно, что объем такой гидрофильной части значительно больше, чем объем отдельной COOH -группы карбоновой кислоты или f -гидроксикислот с $f=9, 11, 12$ и 16 . Поэтому 2-, 3- или 4-гидроксикислоты хотя и образуют конденсированные пленки, но их гидрофобные цепи менее упорядочены и ориентируются значительно более наклонно относительно нормали к межфазной поверхности, чем их изомеры с функциональными группами более отделенными друг от друга вдоль гидрофобной цепи. Ввиду меньшей упорядоченности монослоев α -гидроксикислот и отсутствию дальнего порядка наклона цепей, зафиксированного методами микроскопии Брюстера [273, 275], данные о структуре кристаллической ячейки данных соединений несколько противоречивы. Так, для рацемических α -гидроксикислот характерно образование монослоев с гексагональной кристаллической решеткой [276], а для гомохиральных – с косоугольной [273] или гексагональной [275].

Применяемая в данной работе модель позволяет оценить значения геометрических параметров элементарных ячеек монослоев α -гидроксикислот (см. рис. 6.23 на примере монослоя, построенного на основе Мономера 2). Так, в результате оптимизации в рамках метода РМЗ были получены тетрамеры (см. рис. 6.19), которые можно рассматривать в качестве элементарной ячейки соответствующих монослоев (см. табл. 6.11). Сравнить расчетные значения геометрических параметров элементарных ячеек монослоев α -гидроксикислот

возможно с имеющимися экспериментальными данными, касающимися лишь 9-, 11- и 12-гидроксиоктадекановых кислот. Можно предположить, что параметры

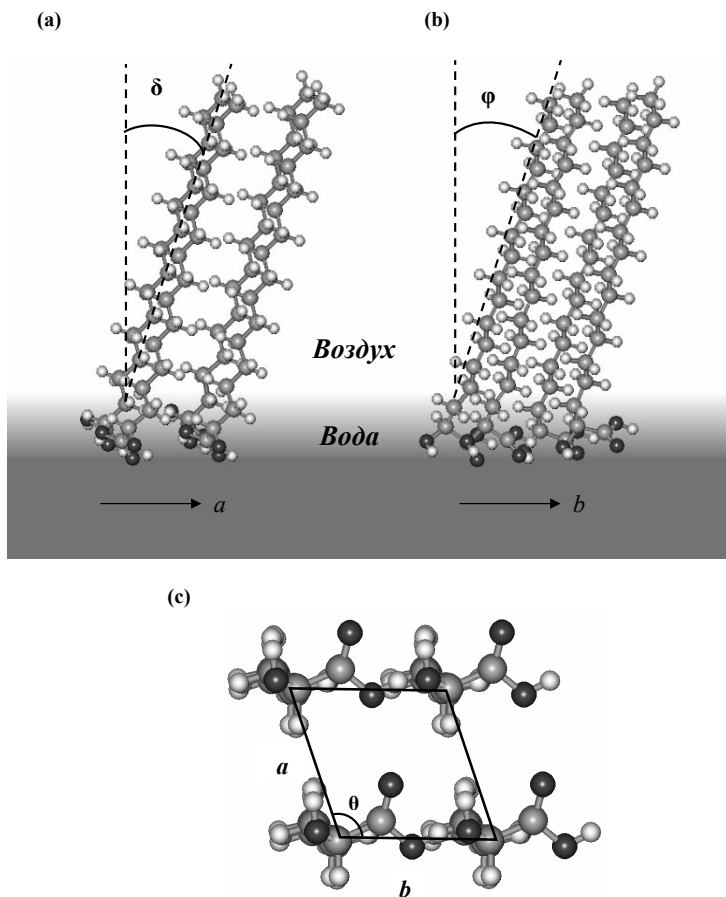


Рис. 6.23. Структура элементарной ячейки 2D-кластера α -гидроксициклот: а) вид вдоль p -оси; б) вид вдоль q -оси; в) вид снизу

элементарной ячейки α -гидроксициклот будут подобны таковым для α -аминокислот [39, 79], поскольку структура данных ПАВ одинакова за исключением того, что ОН-группа обладает меньшим размером по сравнению с NH_2 -группой. Как можно видеть из табл. 6.11, экспериментально найденные значения данных параметров довольно близки для этих ПАВ. Однако угол

наклона гидрофобных цепей α -гидроксикислот меньше, чем для α -аминокислот, и был зафиксирован в пределах 12.6° - 21.5° , в то время как для α -аминокислот он составил 30° . Это может быть обусловлено тем, что аминогруппа несколько объемнее ОН-группы, что позволяет α -гидроксикислотам ориентироваться под меньшими значениями угла t относительно нормали к межфазной поверхности.

Фрагмент пленки α -гидроксикислот проиллюстрирован на рис. 6.24 на примере структуры, построенной на основе Мономера 2. Здесь, как и в остальных бесконечных 2D-кластерах, можно выделить два типа взаимодействий между гидрофильными частями молекул α -гидроксикислот, обозначенные нами ранее как «параллельные» и «последовательные» в p - и q -направлениях соответственно. При этом в «последовательных» взаимодействиях голов данных ПАВ возможна реализация водородных связей, описанных выше в разделе «Димеры и тетрамеры». В то время как для «параллельных» взаимодействий наличие водородных связей преимущественно не характерно, за исключением ассоциатов, построенных на основе Мономера 5. Число как «последовательных», так и «параллельных» взаимодействий, реализующихся в кластере можно рассчитать по следующим формулам:

$$n_s = q \cdot (p - 1), \quad n_p = p \cdot (q - 1), \quad (6.23)$$

а зависимость числа межмолекулярных $\text{NH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий от длины углеводородной цепи можно определить следующим образом:

$$K_a = q \cdot (p - 1) \left\{ \frac{n - 1}{2} \right\} + p \cdot (q - 1) \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (6.24)$$

где n – число метиленовых звеньев в углеводородном радикале молекул α -гидроксикислот, а фигурные скобки обозначают целую часть числа.

Для того чтобы определить число описанных выше взаимодействий, приходящихся на одну молекулу бесконечного 2D-кластера, необходимо полученные выше выражения (6.23) и (6.24) разделить на число мономеров в кластере ($m = p \cdot q$), а затем взять предел от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Тогда для бесконечных 2D-кластеров α -гидроксикислот ($p = \infty$, $q = \infty$) зависимости (6.23) приобретают следующий вид:

$$n_{s,\infty} / m = n_{p,\infty} / m = 1. \quad (6.25)$$

Число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок, можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_{a,\infty}/m = n - 1. \quad (6.26)$$

Таблица 6.11. Геометрические параметры элементарных ячеек монослоев α -гидроксикислот в приближении метода РМЗ

Структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\theta, ^\circ$	$t, ^\circ$
Расчет				
2D-кластер 1	4.73	4.87	110	32.1
2D-кластер 2	4.86	5.44	94	23.3
2D-кластер 3	4.85	5.41	95	21.7
2D-кластер 4	4.69	5.20	97	24.4
2D-кластер 5	4.70	5.26	97	24.7
Эксперимент				
9-гидроксиоктадекановая кислота [87]	4.75	4.89	120.7	12.6
11-гидроксиоктадекановая кислота [87]	4.95	4.99	120.5	21.5
12-гидроксиоктадекановая кислота [87]	4.60	4.99	112.3	19.5
α -аминооктадекановая кислота [79]	4.91	5.25	112.0	36.0

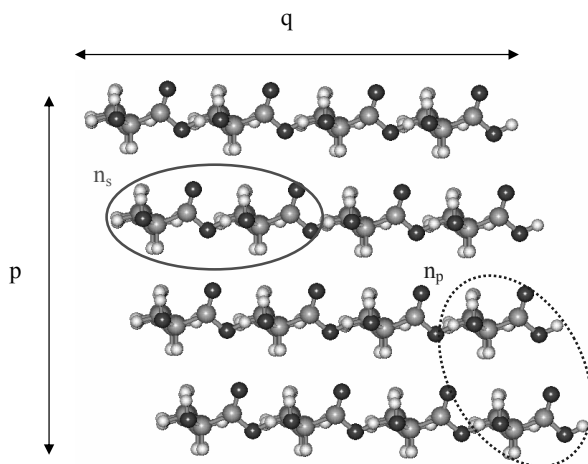


Рис. 6.24. Фрагмент бесконечного 2D-кластера α -гидроксикислот: n_s и n_p – схематическое обозначение «последовательных» и «параллельных» взаимодействий функциональных групп мономеров соответственно

После подстановки (6.25) и (6.26) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии и энергии Гиббса (6.19)-(6.21) кластеризации получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации α -гидроксикислот, приходящихся на одну молекулу мономера:

$$A_i^{Cl}{}_{(T),\infty}/m = U_i \cdot K_a + V_i, \quad (6.27)$$

где значения коэффициентов U_i , V_i зависят от рассматриваемой термодинамической характеристики $A_i^{Cl}{}_{(T),\infty}/m$ (энтальпия, энтропия или энергия Гиббса), структуры мономера (идентификатор i отвечает его порядковому номеру), формирующего 2D-кластер, и температуры. Значения данных коэффициентов приведены в табл. 6.12.

Зависимости термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на одну молекулу от длины цепи α -гидроксикислот при 298 К, приведены на рис. 6.25-6.27 на примере наиболее энергетически предпочтительной структуры 2D-пленки 3. Здесь линиям соответствуют зависимости, рассчитанные в рамках аддитивной схемы согласно уравнению (6.27), а точками обозначены результаты прямого расчета с использованием метода РМЗ. Как видно из приведенных графиков, результаты, полученные в рамках аддитивной схемы, хорошо согласуются с результатами прямого расчета.

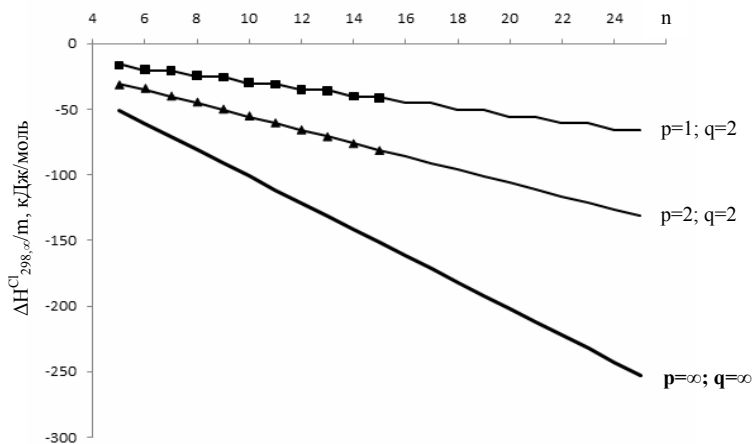


Рис. 6.25. Зависимость изменения энтальпии кластеризации 2D-пленки 3 α -гидроксикислот от длины углеводородной цепи (p, q – количества молекул мономеров, определяющих размер двумерного кластера)

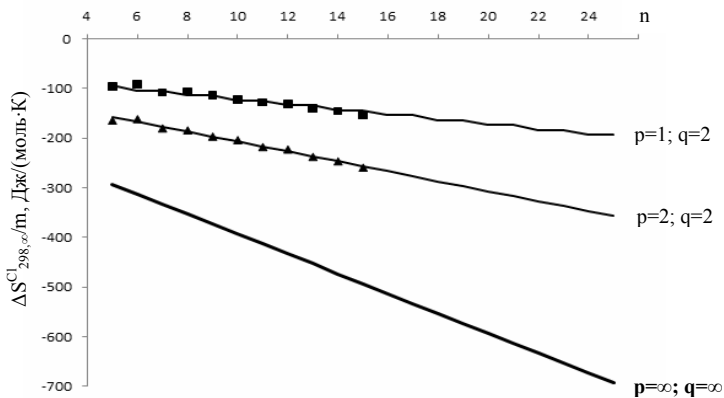


Рис. 6.26. Зависимость изменения энтропии кластеризации 2D-пленки 3 α -гидроксикислот от длины углеводородной цепи (параметры p, q имеют тот же смысл, что и на рис. 6.21)

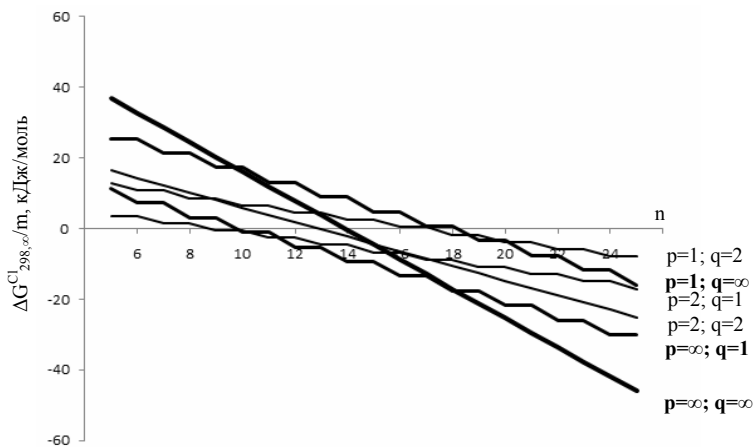


Рис. 6.27. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации 2D-пленки 3 α -гидроксикислот от длины углеводородной цепи (параметры p, q имеют тот же смысл, что и на рис. 6.21)

Графики зависимостей энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластера, (см. рис. 6.27, 6.28), при температуре 298 К

показывают, что самопроизвольная образование пленок α -гидроксикислот на основе структуры Мономера 3 возможна при достижении их гидрофобным фрагментом длины в 14 метиленовых звеньев. В то время как для остальных структур мономеров этот порог смещается в область больших длин цепей и составляет 15 метиленовых фрагментов в цепи для Мономеров 1, 2, 5 и 21 – для Мономера 4. Значение порога самопроизвольной кластеризации для наиболее энергетически предпочтительной 2D-пленки 3 хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований монослоев рассматриваемых ПАВ, которые зафиксировали возможность образования пленок для α -гидроксигексадекановой кислоты [160, 49].

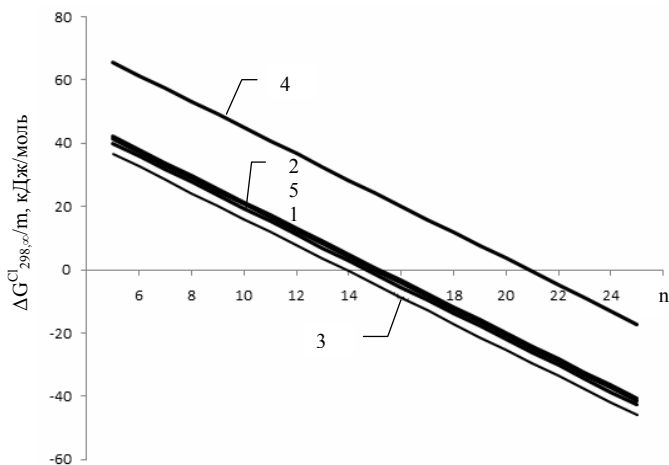


Рис. 6.28. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации α -гидроксикислот от длины углеводородной цепи (порядковые номера линий соответствуют номерам мономеров, формирующих пленку)

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, то по ее изменению можно судить о предпочтительности пребывания системы в том или ином состоянии, т.е. о направлении термодинамического процесса. Если изменение энергии Гиббса меньше нуля, то система самопроизвольно переходит из начального состояния в конечное. Вместе с тем, поскольку в наших работах, посвященных кластеризации ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух [26, 33, 34, 37-42], кроме образования пленок мы рассматриваем процессы образования малых кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров), это дает возможность судить о более тонких деталях протекания процесса пленкообразования. В этой связи на

основе графических данных об энергии Гиббса кластеризации для кластеров различной размерности, приведенных на рис. 6.28, можно сделать предположения относительно того, каким образом будет идти образование монослоев α -гидроксикислот. Видим, что кластеризация α -гидроксикислот с длиной цепи $n=10-16$ атомов углерода будет происходить через образование «параллельных» димеров, их дальнейшее укрупнение и образование линейных кластеров, которые агрегируются с образованием двумерных ассоциатов, содержащих и менее энергетически выгодные взаимодействия гидрофильных частей молекул, как в «последовательных» димерах. То есть, образование 2D-пленок α -гидроксикислот будет протекать через образование линейных ассоциатов, обуславливающих более «рыхлую» структуру монослоя. Данное предположение согласуется с результатами брестероскопической микроскопии, указывающими на то, что структурные различия между конденсированной и жидкой фазами монослоя α -гидроксигексадекановой кислоты невелики: конденсированный монослой лишь немного более неоднородный, чем однородный жидкий монослой [177, 275]. Некоторая неупорядоченность конденсированного монослоя α -гидроксикислот была зафиксирована также и в рамках дифракционных методов. Как уже отмечалось выше, такая ситуация обусловлена тем, что обе функциональные группы данного ПАВ ведут себя как единая гидрофильная «голова», объем которой существенно выше, чем каждой из них по отдельности. В результате чего несоответствие в площадях поперечного сечения гидрофобного «хвоста» и гидрофильной «головой» ПАВ может быть не полностью скомпенсировано наклоном «хвостов» относительно межфазной поверхности при увеличении поверхностного давления на молекулу ПАВ в конденсированном монослое.

Таблица 6.12. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономера пленок α -гидроксикислот

Вид бесконечного 2D-кластера	$\Delta H_i^{Cl}{}_{(298),\infty} / m$, кДж/моль		$\Delta S_i^{Cl}{}_{(298),\infty} / m$, Дж/(моль·К)		$\Delta G_i^{Cl}{}_{(298),\infty} / m$, кДж/моль	
	V_{AH}	U_{AH}	V_{AS}	U_{AS}	V_{AG}	U_{AG}
2D-кластер 1	-7.97	-10.14	-216.86	-20.02	56.65	-4.17
2D-кластер 2	-5.94	-10.14	-216.86	-20.02	58.68	-4.17
2D-кластер 3	-10.14	-10.14	-212.87	-20.02	53.30	-4.17
2D-кластер 4	18.34	-10.14	-214.30	-20.02	82.20	-4.17
2D-кластер 5	-5.94	-10.14	-214.30	-20.02	57.92	-4.17

Интересным представляется сопоставить пороги самопроизвольной кластеризации для дизамещенных алканов, в которых вторая функциональная группа находится в α -положении. Ранее нами были рассмотрены α -аминокислоты, порог самопроизвольной кластеризации которых составил 13-14 атомов углерода в цепи при 298 К [39]. Как можно видеть, замена аминогруппы на гидроксильную несущественно сказывается на значении порога самопроизвольной кластеризации ПАВ, указывая тем самым на сопоставимость вкладов взаимодействий гидрофильных частей рассматриваемых дифильных соединений в значение энергии Гиббса кластеризации. Следует отметить, что определить значение порога самопроизвольной кластеризации дизамещенных алканов как среднее арифметическое соответствующих значений для монозамещенных алканов было бы некорректно. Поскольку в дизамещенных алканах, где вторая полярная группа находится в α -положении, обе функциональные группы ведут себя как единое целое, характеристики которого отличны от суммы заместителей. Кроме того, ввиду увеличения объема гидрофильной «головы» молекулы дизамещенных алканов ориентируются под большим значением угла наклона относительно нормали к межфазной поверхности ($0-9^\circ$ для спиртов, карбоновых кислот, аминов, 18° для алкиламидов, 22° для α -гидроксикислот и 36° для α -аминокислот). Это, в свою очередь, приводит к уменьшению числа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями дизамещенных алканов, в то время как в монослоях монозамещенных алканов реализуется их максимально число.

Глава 7

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ДРУГИХ КЛАССОВ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ

В данной главе будут рассмотрены особенности кластеризации четырех классов дифильных соединений: тиоспиртов, аминов, моноеновых карбоновых кислот и дизамещенных меламина. Каждый из этих классов ПАВ представляет интерес, поскольку отличается от классических тем, что их монослои на воде довольно редки и экспериментально слабо изучены (особенно тиоспирты и амины). Поэтому расчетные данные, представленные в этой главе, носят прогностический характер. Кроме того, наличие либо двойной связи в углеводородной цепи, либо двух углеводородных цепей в составе молекулы также оказывает влияние на агрегационные способности ПАВ, что позволяет оценить применяемая нами модель.

7.1 Тиоспирты

Тиоспирты, общая химическая формула $C_nH_{2n+1}SH$, как и многие другие вещества дифильного строения, способны к образованию двумерных монослоев на границах раздела фаз [328]. Однако попытки многих авторов сформировать устойчивый монослой на границе вода/воздух были безуспешными вследствие окисления тиоспиртов кислородом воздуха (см. обзор, представленный в работе [49]). Лишь в работе [49] при использовании в качестве субфазы водного раствора $BaCl_2$ (концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) был получен устойчивый монослой $C_{18}H_{37}SH$. Представленная в [49] изотерма поверхностного давления $C_{18}H_{37}SH$ при $21^\circ C$ показывает, что при площади на молекулу более 20 \AA^2 поверхностное давление монослоя близко к нулю. Это свидетельствует, как и в случае высших гомологов нормальных спиртов [26, 27], о высоком значении критического поверхностного давления (то есть, давления, при котором начинается двумерный фазовый переход), и следовательно, о высоком значении свободной энергии Гиббса кластеризации $C_{18}H_{37}SH$. При площади на молекулу $C_{18}H_{37}SH$, начиная от 20 \AA^2 и менее, поверхностное давление быстро растет (что указывает на конденсированное состояние монослоя), и при площади примерно равной 17 \AA^2 происходит, вероятно, коллапс монослоя. Мы полагаем, что теоретический анализ поведения монослоев тиоспиртов на границе вода/воздух представляет прогностический интерес, особенно в сравнении с поведением монослоев жирных спиртов или кислот.

7.1.1 Мономеры

При проведении конформационного анализа мономеров данного ряда соединений была получена зависимость потенциальной энергии от величины торсионного угла $\angle C-C-S-H$, представленная на рис. 7.1. Из графика видно наличие трех устойчивых конформаций: двух симметричных глобальных минимумов, соответствующих величинам торсионного угла $\angle C-C-S-H=65^\circ$ и 295° (Мономеры 1), и локального минимума – 180° (Мономеры 2). Приведенные выше структуры мономеров стабильны за счет наличия в них $CH_2 \cdots CH_2$ -взаимодействий между водородом тиогруппы и β -водородными атомами углеводородной цепи для Мономера 1 или α -водородными атомами – для Мономера 2. Структуры данных мономеров, а также димеров, тримеров и тетрамеров, полученных на их основе, показаны на рис. 7.2.

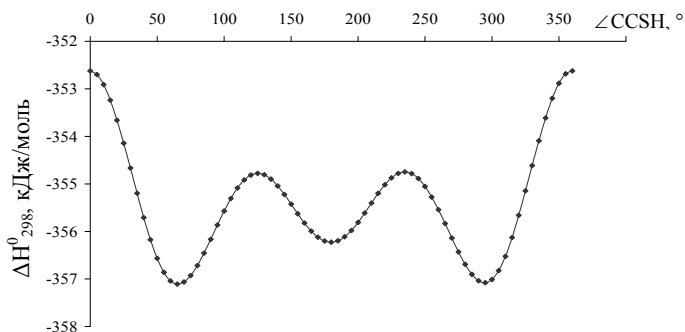


Рис. 7.1. Зависимость изменения энтальпии образования мономера $C_{16}H_{33}SH$ от величины торсионного угла $C-C-S-H$

Термодинамические характеристики реакций образования мономеров тиоспиртов из простых веществ были рассчитаны в рамках полуэмперических методов AM1, MINDO/3, MNDO и PM3. В табл. 7.1, в качестве иллюстрации, приведены результаты расчетов энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для Мономера 1, отвечающего глобальному минимуму. Кроме того, в таблице представлены экспериментальные данные для ряда тиоспиртов с длиной углеводородного остова 3-12 атомов углерода [223].

Сравнивая результаты расчета с экспериментом, видим, что наиболее близкие к эксперименту значения были получены с помощью методов MNDO и PM3. Среднеквадратическая ошибка описания изменения энтальпии образования в методах AM1, MINDO/3, MNDO и PM3, составила соответственно 6,8, 11,2, 4,3 и 3,8 кДж/моль для конформера 1, и 7,8, 12,4, 3,8 и 5,7 для конформера 2. При

Таблица 7.1. Стандартные термодинамические характеристики формирования Мономера 1.

Молекула	AM1	MINDO/3	MNDO	PM3	Эксп.
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	-75.30	-116.37	-76.33	-63.90	-67.5
C ₄ H ₉ SH	-103.96	-143.04	-96.11	-86.50	-87.8
C ₅ H ₁₁ SH	-133.25	-169.30	-115.82	-109.15	-109.8
C ₆ H ₁₃ SH	-161.24	-195.51	-135.52	-131.81	-129.2
C ₇ H ₁₅ SH	-189.02	-221.72	-155.22	-154.48	-149.5
C ₈ H ₁₇ SH	-218.53	-247.93	-174.93	-177.15	-170.1
C ₉ H ₁₉ SH	-247.17	-274.13	-194.63	-199.83	-190.8
C ₁₀ H ₂₁ SH	-275.82	-300.32	-214.33	-222.51	-210.9
C ₁₁ H ₂₃ SH	-304.47	-326.54	-234.04	-243.90	-232.5
C ₁₂ H ₂₅ SH	-333.12	-352.74	-253.74	-267.87	-253.2
C ₁₃ H ₂₇ SH	-361.77	-377.33	-273.45	-290.55	
C ₁₄ H ₂₉ SH	-390.42	-405.12	-293.14	-313.23	
C ₁₅ H ₃₁ SH	-419.07	-431.35	-312.85	-335.91	
C ₁₆ H ₃₃ SH	-447.71	-457.50	-332.53	-358.59	
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)					
C ₃ H ₇ SH	326.91 (345.00)	332.50 (344.89)	322.59 (341.43)	326.71 (347.80)	336.50
C ₄ H ₉ SH	360.22 (384.34)	367.76 (384.28)	356.00 (381.12)	359.60 (387.72)	375.20
C ₅ H ₁₁ SH	393.71 (423.86)	403.35 (424.00)	389.07 (420.47)	391.88 (427.03)	415.40
C ₆ H ₁₃ SH	426.25 (462.43)	438.04 (462.82)	422.04 (459.72)	424.37 (466.55)	454.70
C ₇ H ₁₅ SH	456.45 (498.66)	472.96 (501.87)	454.68 (498.64)	456.56 (505.77)	493.89
C ₈ H ₁₇ SH	492.22 (540.46)	507.38 (540.42)	487.64 (537.88)	488.90 (545.14)	533.14
C ₉ H ₁₉ SH	524.39 (578.66)	542.35 (579.52)	519.55 (576.07)	521.28 (584.55)	572.39
C ₁₀ H ₂₁ SH	549.45 (609.75)	576.12 (617.42)	552.07 (614.87)	552.78 (623.08)	611.64
C ₁₁ H ₂₃ SH	588.97 (655.30)	610.88 (656.31)	583.40 (652.48)	584.86 (662.19)	650.90
C ₁₂ H ₂₅ SH	621.90 (694.26)	642.99 (692.55)	615.74 (691.10)	617.46 (701.82)	690.10
C ₁₃ H ₂₇ SH	653.71 (732.10)	677.97 (731.66)	647.47 (729.11)	648.65 (740.04)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	686.23 (770.65)	710.22 (768.04)	678.94 (766.86)	680.50 (778.92)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	717.74 (808.19)	744.26 (806.21)	708.84 (803.04)	711.58 (817.03)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	749.03 (845.51)	775.26 (841.34)	740.92 (841.40)	743.95 (856.43)	
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль					
C ₃ H ₇ SH	-1.92 (-7.32)	-45.49 (-49.19)	-1.89 (-7.51)	10.44 (4.15)	2.58
C ₄ H ₉ SH	0.50 (-6.68)	-41.62 (-46.55)	9.03 (1.54)	18.73 (10.34)	11.39
C ₅ H ₁₁ SH	2.61 (-6.37)	-37.76 (-43.91)	20.13 (10.77)	27.02 (16.54)	18.04
C ₆ H ₁₃ SH	4.70 (-6.08)	-33.78 (-41.16)	31.17 (19.94)	35.23 (22.65)	27.56
C ₇ H ₁₅ SH	6.90 (-5.68)	-29.81 (-38.43)	42.30 (29.20)	43.50 (28.83)	36.219
C ₈ H ₁₇ SH	8.96 (-5.41)	-25.58 (-35.43)	53.49 (38.51)	51.76 (34.97)	44.557
C ₉ H ₁₉ SH	11.29 (-4.89)	-21.55 (-32.62)	64.90 (48.06)	60.21 (41.34)	52.796
C ₁₀ H ₂₁ SH	13.44 (-4.53)	-18.38 (-30.69)	76.25 (57.53)	64.29 (47.52)	61.63
C ₁₁ H ₂₃ SH	15.98 (-3.79)	-12.94 (-26.48)	87.63 (67.05)	77.09 (54.04)	68.97
C ₁₂ H ₂₅ SH	18.07 (-3.49)	-8.38 (-23.15)	98.98 (76.53)	85.23 (60.08)	77.23
C ₁₃ H ₂₇ SH	20.88 (-2.48)	-3.82 (-19.82)	110.82 (86.50)	93.92 (66.68)	
C ₁₄ H ₂₉ SH	22.98 (-2.18)	0.88 (-16.35)	122.47 (96.27)	102.20 (72.88)	
C ₁₅ H ₃₁ SH	25.88 (-1.07)	5.42 (-13.04)	134.10 (106.03)	110.99 (79.53)	
C ₁₆ H ₃₃ SH	27.01 (-1.74)	9.75 (-9.94)	145.60 (115.65)	119.49 (85.84)	

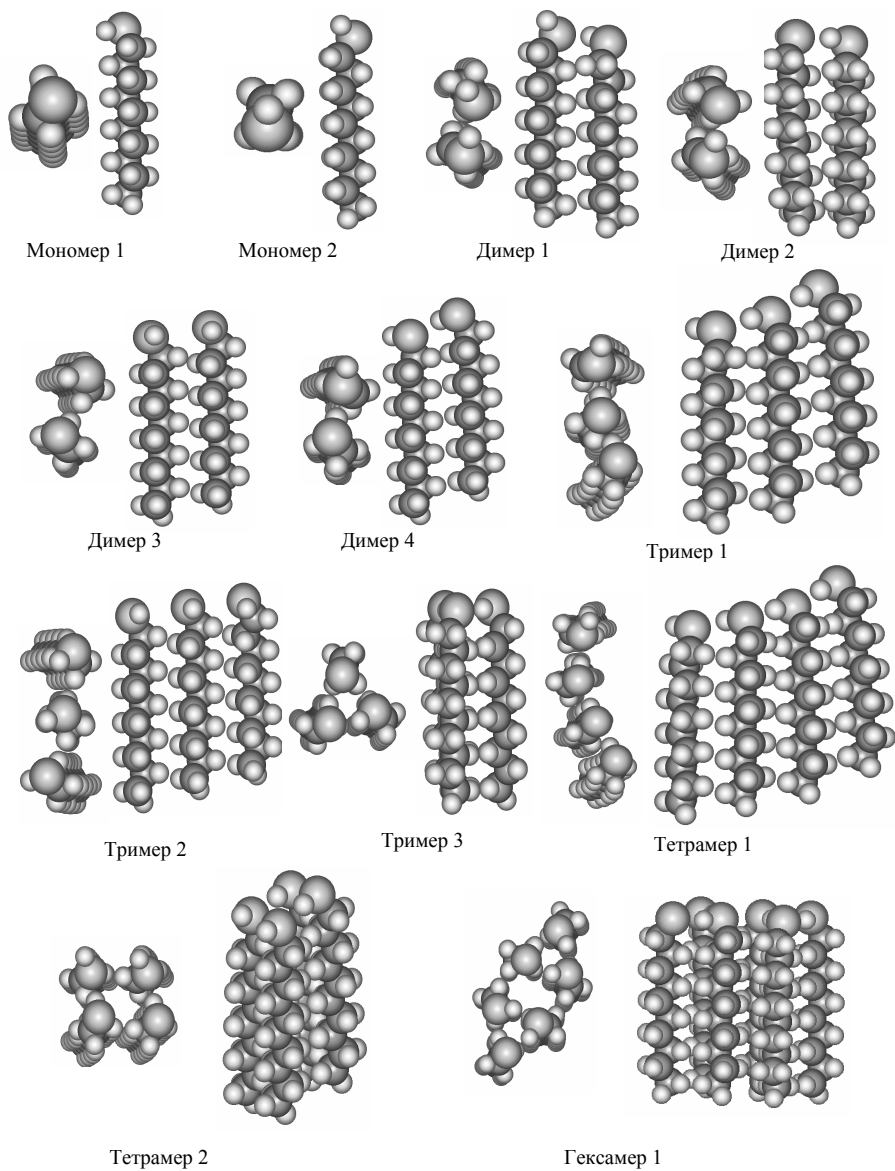


Рис. 7.2. Оптимизированные геометрические структуры мономеров и малых кластеров тиоспиртов

сравнении полученной для РМ3 метода стандартной ошибки (5.72 и 3.82 кДж/моль) с ошибками, рассчитанными ранее для спиртов (23.0 кДж/моль) [33] и кислот (5.9 кДж/моль) [27], видно, что среднеквадратичная погрешность расчета изменения энтропии тиоспиртов намного ниже аналогичной погрешности для спиртов и соизмерима с погрешностью для карбоновых кислот.

Погрешность же расчета стандартной энтропии для указанных методов составила 10.1, 8.7, 10.1 и 9.9 Дж/(моль·К) для Мономера 1 и 11.4, 8.6, 10.3 и 11.6 Дж/(моль·К) – для Мономера 2. Как и в предыдущих случаях в расчетах не учитывалось свободное вращение алкильных групп углеводородного радикала. Поправка на свободное вращение алкильных групп в рамках методов AM1, MINDO/3, MNDO и РМ3 составила соответственно: 6.03, 4.13, 6.28 и 7.03 Дж/(моль·К). Ее учет привел к существенному улучшению согласия с экспериментом. При этом среднеквадратичная ошибка описания экспериментальных данных для энтропии составила 2.8, 3.7, 2.3 и 1.5 Дж/(моль·К) – конформер 1; а для конформера 2 – 4.3, 3.5, 2.4 и 2.8 Дж/(моль·К). Исправленные значения $S_{298, \text{мон}}^0$ и $\Delta G_{298, \text{мон}}^0$ приведены в табл. 7.1 в скобках.

Таблица 7.2. Корреляционные уравнения вида: $y = (c \pm \Delta c) \cdot n + (d \pm \Delta d)$ мономеров тиоспиртов (объем выборки 14), где n число метиленовых звеньев в цепи

Мономер	Характеристика	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	S
1	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22.68 ± 0.06	4.08 ± 0.59	0.87
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)	39.07 ± 0.12	227.21 ± 1.20	1.76
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	6.28 ± 0.08	-15.23 ± 0.87	1.28
2	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	-22.67 ± 0.01	9.27 ± 0.03	0.04
	$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)	39.09 ± 0.05	231.80 ± 0.53	0.78
	$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	6.28 ± 0.01	-11.40 ± 0.14	0.21

Используя значения термодинамических параметров, приведенных в табл.7.1 были построены регрессионные зависимости $\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, $\Delta S_{298, \text{мон}}^0$ и $\Delta G_{298, \text{мон}}^0$ от длины углеводородной цепи. Как и для исследованных ранее спиртов и кислот они имеют линейный характер. Параметры данных регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл. 7.2. Коэффициенты корреляций во всех случаях превышают 0.999.

7.1.2 Димеры, тримеры и тетрамеры

Исходные структуры димеров исследуемых тиолов были получены на основе оптимизированной структуры Мономеров 1, отвечающего глобальному минимуму. Были построены соответствующие поверхности потенциальной энергии и проведен конформационный анализ. В качестве иллюстрации на рис. 7.3 представлена потенциальная поверхность для димера $C_{16}H_{33}SH$. Из приведенной зависимости видно, что на поверхности потенциальной энергии можно выделить четыре минимума. Вблизи данных минимумов была проведена дополнительная полная оптимизация геометрической структуры. Структуры четырех устойчивых конформаций димеров представлены на рис. 7.2. Видим, что три из полученных димеров содержат межмолекулярную водородную связь между серой тиогруппы одного мономера и водородом тиогруппы другого.

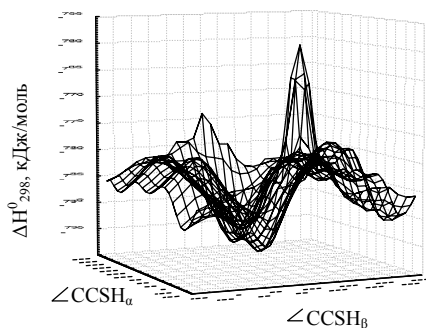


Рис. 7.3. Поверхность потенциальной энергии димера $C_{16}H_{33}SH$

Используя оптимизированную структуру устойчивых конформеров мономеров и димеров тиоспиртов, были определены исходные, а затем оптимальные структуры тримеров, тетрамеров и более сложных кластеров. Для полученных соединений были рассчитаны термодинамические параметры их образования. Так, в табл. 7.3 представлены стандартные энтальпии $\Delta H_{298,m}^{Cl}$, энтропии $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ и энергии Гиббса $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров тиоспиртов нормального строения общей формулой $C_nH_{2n+1}SH$ (где $n=6-16$). Для вычисления $\Delta H_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ использовали термодинамические характеристики мономеров с соответствующим типом $SH \cdots HS$ -взаимодействий. Следует заметить, что в таблице не приведены термодинамические характеристики для тетрамера, не содержащего в своем составе межмолекулярные водородные связи, т. к. при оптимизации соединений данного

ряда они стремились к образованию этих связей, что объясняется, по всей видимости, неустойчивостью больших кластеров с малыми длинами углеводородной цепи, связанных лишь $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиями. По той же причине в таблице не приведены данные для тримеров без водородной связи с длиной углеводородного остова менее девяти атомов углерода.

Таблица 7.3. Стандартные термодинамические характеристики образования димеров, тримеров и тетрамеров тиоспиртов в приближении метода РМЗ ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ в Дж/(моль·К))

Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$	Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
Димеры 1							
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	-36.39	-179.67	17.15	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	-66.59	-241.79	5.46
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	-38.48	-180.32	15.26	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$	-69.10	-248.42	4.93
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	-46.19	-202.84	14.26	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}$	-77.01	-266.08	2.29
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$	-48.40	-199.65	11.10	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SH}$	-79.44	-267.52	0.28
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	-56.36	-224.99	10.69	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	-87.35	-284.14	-2.68
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$	-58.19	-218.38	6.89				
Димеры 2							
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	-30.04	-180.46	23.74	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	-60.14	-246.94	13.45
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	-32.00	-183.67	22.74	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$	-62.58	-251.45	12.36
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	-39.75	-203.42	20.87	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}$	-70.46	-272.80	10.83
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$	-42.02	-206.81	19.61	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SH}$	-72.94	-271.32	7.91
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	-49.83	-220.03	15.74	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	-80.86	-290.44	5.69
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$	-54.82	-236.43	15.63				
Димеры 3							
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	-38.50	-159.44	9.02	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	-69.23	-230.50	-0.54
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	-40.61	-165.98	8.86	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$	-71.70	-234.65	-1.77
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	-48.56	-183.63	6.16	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}$	-79.22	-250.68	-4.52
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$	-50.93	-190.03	5.70	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SH}$	-82.10	-252.90	-6.74
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	-58.86	-207.97	3.11	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	-89.56	-245.85	-16.30
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$	-61.31	-213.51	2.31				
Димеры 4							
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	-32.11	-167.44	17.78	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	-62.68	-230.46	6.00
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	-33.98	-178.60	19.24	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$	-65.10	-237.11	5.56
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	-42.19	-192.21	15.09	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}$	-73.03	-249.85	1.42
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$	-44.35	-201.32	15.64	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SH}$	-75.50	-254.01	0.19
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	-52.37	-208.17	9.67	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	-83.41	-265.75	-4.22
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$	-57.29	-222.24	8.94				
Тримеры 1							
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	-65.03	-351.58	39.74	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	-125.92	-468.96	13.83
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	-68.48	-363.10	39.72	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$	-129.89	-473.07	11.09
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	-84.73	-391.40	31.91	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}$	-146.33	-502.83	3.51
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$	-88.70	-409.90	33.45	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SH}$	-150.58	-501.88	-1.02
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	-105.26	-430.74	23.10	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	-166.97	-534.05	-7.82
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$	-113.11	-446.34	19.90				

Тримеры 2							
C ₉ H ₁₉ SH	-81.63	-380.67	31.82	C ₁₃ H ₂₇ SH	-123.08	-465.26	15.57
C ₁₀ H ₂₁ SH	-97.83	-409.92	24.32	C ₁₄ H ₂₉ SH	-138.08	-483.25	5.93
C ₁₁ H ₂₃ SH	-106.19	-421.45	19.41	C ₁₅ H ₃₁ SH	-143.88	-505.07	6.63
C ₁₂ H ₂₅ SH	-117.32	-436.45	12.74	C ₁₆ H ₃₃ SH	-158.87	-523.44	-2.89
Тримеры 3							
C ₆ H ₁₃ SH	-97.46	-433.23	31.64	C ₁₂ H ₂₅ SH	-182.92	-578.03	-10.66
C ₇ H ₁₅ SH	-99.57	-432.40	29.29	C ₁₃ H ₂₇ SH	-185.05	-571.25	-14.82
C ₈ H ₁₇ SH	-125.90	-481.83	17.68	C ₁₄ H ₂₉ SH	-211.36	-621.95	-26.02
C ₉ H ₁₉ SH	-128.03	-481.97	15.60	C ₁₅ H ₃₁ SH	-213.58	-612.17	-31.16
C ₁₀ H ₂₁ SH	-154.39	-528.49	3.10	C ₁₆ H ₃₃ SH	-239.89	-668.29	-40.74
C ₁₁ H ₂₃ SH	-160.44	-526.62	-3.51				
Тетрамеры 1							
C ₆ H ₁₃ SH	-95.85	-480.71	47.40	C ₁₁ H ₂₃ SH	-168.22	-637.85	21.86
C ₇ H ₁₅ SH	-100.86	-510.15	51.17	C ₁₂ H ₂₅ SH	-187.86	-668.40	11.33
C ₈ H ₁₇ SH	-126.33	-555.68	39.27	C ₁₃ H ₂₇ SH	-194.35	-687.71	10.59
C ₉ H ₁₉ SH	-131.93	-580.17	40.96	C ₁₄ H ₂₉ SH	-218.95	-721.16	-4.05
C ₁₀ H ₂₁ SH	-152.54	-641.74	38.70				
Тетрамеры 2							
C ₆ H ₁₃ SH	-119.65	-572.49	50.96	C ₁₂ H ₂₅ SH	-243.47	-807.59	-2.81
C ₇ H ₁₅ SH	-137.08	-618.16	47.13	C ₁₃ H ₂₇ SH	-252.40	-824.75	-6.62
C ₈ H ₁₇ SH	-160.68	-637.12	29.18	C ₁₄ H ₂₉ SH	-285.10	-866.08	-27.00
C ₉ H ₁₉ SH	-169.68	-679.15	32.71	C ₁₅ H ₃₁ SH	-294.06	-878.13	-32.38
C ₁₀ H ₂₁ SH	-202.04	-727.33	14.70	C ₁₆ H ₃₃ SH	-325.94	-929.20	-49.04
C ₁₁ H ₂₃ SH	-215.88	-751.11	7.95				
Гексамеры 1							
C ₆ H ₁₃ SH	-250.93	-1072.71	68.74	C ₉ H ₁₉ SH	-352.25	-1245.97	19.05
C ₇ H ₁₅ SH	-274.66	-1119.07	58.82	C ₁₀ H ₂₁ SH	-406.27	-1331.28	-9.54
C ₈ H ₁₇ SH	-328.59	-1200.68	29.21	C ₁₆ H ₃₃ SH	-639.98	-1789.77	-106.63

Были построены регрессионные зависимости $\Delta H_{298,m}^{Cl}$, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ для приведенных соединений от длины углеводородной цепи. Как и в случае спиртов и кислот они имеют ступенчатый характер. Коэффициенты корреляции для ΔH_{298}^{dim} превышают 0.996 кДж/моль, а для ΔS_{298}^{dim} 0.96 Дж/моль·К. Следует отметить, что для всех рассмотренных кластеров угловые коэффициенты близки, что позволяет объединить эти корреляции в одну. При этом следует иметь в виду, что свободные члены этих корреляций различны и зависят от взаимной ориентации и, как следствие, взаимодействия тиольных групп в кластере. Можно выделить кластеры, в которых ориентация SH-групп одинакова, например Димеры 4, Тримеры 1, Тетрамеры 1 или Димеры 3 и Тримеры 2. Для них будут соответственно одинаковы свободные члены в корреляциях. В Тетрамерах 2 будут присутствовать как те, так и другие взаимодействия.

На рис. 7.4 в качестве иллюстрации приведены корреляционные зависимости энтальпии кластеризации от длины углеводородного радикала для

линейных кластеров с классической водородной связью. Точками представлены результаты соответствующего прямого расчета. Видно, что точки достаточно хорошо лежат на соответствующих ступенчатых кривых. Углы наклона одинаковы, что обусловлено одинаковым характером $\text{SH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в данных димерах. Аналогичные зависимости имеют место и для энтропий кластеризации.

В рассмотренных здесь кластерах имеют место четыре разных вида взаимодействия SH-групп (см. рис. 7.5). Число таких взаимодействий в кластерах будем обозначать следующим образом: $n_{\text{SH-SH}}$ – число классических водородных связей в кластере с последовательным расположением SH-связей (Димеры 4, Тримеры 1, Тетрамеры 1); $n_{\text{S-S}}$ – число взаимодействий SH-связей в кластере с параллельным их расположением (Димеры 3 и Тримеры 2); n_{tri} – число водородных SH-связей со взаимным расположением как в тримере 3; n_{lac} – число лакун, образованных в результате взаимодействия двух тримеров 3 при образовании Гексамера 1. Возможны и иные типы взаимодействия, обусловленные другим расположением SH-групп. В настоящей работе мы ограничимся представленными типами взаимодействий SH-связей, поскольку лишь они важны для описания рассмотренных в работе больших и бесконечных кластеров. Каждому из этих взаимодействий будет соответствовать свой параметр корреляции. В качестве иллюстрации приведем корреляцию стандартной энтальпии кластеризации от числа соответствующих взаимодействий:

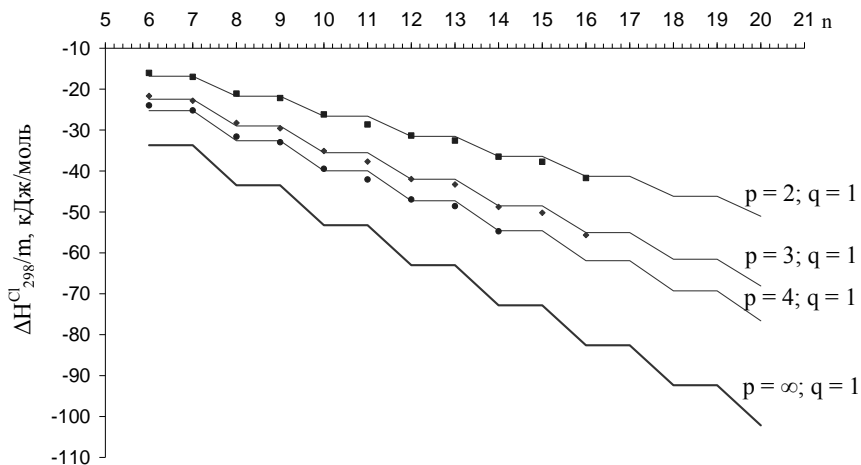


Рис. 7.4 Зависимость изменения энтальпии кластеризации от длины углеводородной цепи (p и q – число мономеров в кластере)

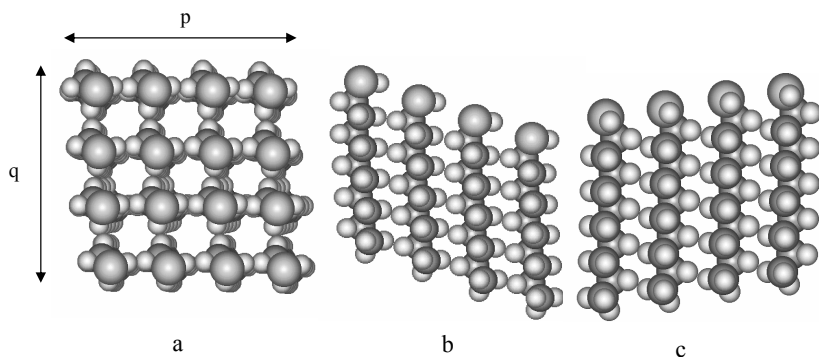


Рис. 7.5. Структура двумерного бесконечного кластера: а) вид сверху, б) вид в p -направлении, с) вид в q -направлении

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -(9.78 \pm 0.10)K_a - (4.35 \pm 0.64)n_{SH-SH} - (3.05 \pm 0.81)n_{S-S} - (2.87 \pm 0.67)n_{tri} \quad (7.1)$$

[$R=0.9996$, $S=4.86$ кДж/моль, $N=78$]

Видим, что угловой коэффициент регрессии близок к угловому коэффициенту аналогичных регрессий для спиртов [26, 27, 49] и кислот [33], что позволяет использовать параметры $CH \cdots HC$ -взаимодействий, найденные для

спиртов, при описании термодинамических параметров кластеризации других рядов дифильных соединений жирного ряда. Аналогичные корреляции можно построить и для энтропий:

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = -(17.75 \pm 0.64)K_a - (114.82 \pm 3.94) n_{SH-SH} - (97.07 \pm 4.98) n_{S-S} - (86.31 \pm 4.50) n_{\text{ти}} - (124.66 \pm 21.78) n_{\text{нас}}, [R=0.998, S=29.58 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}), N=78] \quad (7.2)$$

И в этом случае угловой коэффициент практически совпадает с найденным в случае спиртов ($-18.4 \pm 0.6 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$) [26]. При этом стандартное отклонение описания энтропии кластеризации тиоспиртов лежит между аналогичными величинами для спиртов [26, 27, 49] ($36.1 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$) и кислот [33] ($17.2 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$).

7.1.3 Большие и бесконечные кластеры

Как было указано выше, угловые коэффициенты корреляций энтальпии и энтропии кластеризации, полученные для спиртов, практически совпадают с соответствующими параметрами для тиоспиртов, что позволяет использовать спиртовые коэффициенты для построения аддитивной схемы термодинамических характеристик для тиоспиртов, как это было сделано в работе [33]. Термодинамические параметры больших и бесконечных кластеров были рассчитаны на основе формул (7.1) и (7.2).

На рис. 7.5 показана структура линейного кластера, и введены условные обозначения для его описания. Видим, что в приведенных кластерах присутствуют SH-SH; S-S-взаимодействия и $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействия «а»-типа (см. [28]). Число соответствующих взаимодействий легко определить из рисунка:

$$K_a = [(p - 1) \cdot q + (q - 1) \cdot p] \cdot \{n/2\} \text{ и } n_{SH-SH} = (p - 1) \cdot q; \quad n_{S-S} = (q - 1) \cdot p \quad (7.3)$$

Здесь, как и ранее, фигурная скобка обозначает целую часть числа.

Таким образом, подставляя вышеприведенные выражения в формулы (7.1) и (7.2) можно рассчитать стандартные энтальпии и энтропии кластеризации произвольных кластеров квадратной структуры (рис. 7.5). Для расчетов линейных и двумерных бесконечных кластеров число рассматриваемых взаимодействий, приходящихся на один мономер кластера, можно рассчитать по следующим формулам:

- для линейного бесконечного кластера ($p = \infty, q = 1$):

$$K_{a\infty}/m = \{n/2\}; \quad n_{SH-SH\infty}/m = 1; \quad n_{S-S\infty}/m = 0, \quad (7.4)$$

- для двумерного бесконечного кластера ($p = \infty, q = \infty$):

$$K_{a\infty}/m = 2 \cdot \{n/2\}; \quad n_{SH-SH\infty}/m = 1; \quad n_{S-S\infty}/m = 1. \quad (7.5)$$

Подставив полученные выражения в (7.1) и (7.2), получим выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на одну молекулу, для бесконечных кластеров. Так, например, для линейного бесконечного кластера, содержащего классические водородные связи ($p = \infty, q = 1$), формулы (7.1), (7.2) преобразуются в:

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = -9.78 \{n/2\} - 4.35 \text{ кДж/моль}, \quad (7.6)$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = -17.75 \{n/2\} - 114.82 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)} \quad (7.7)$$

Для двумерного бесконечного кластера, представленного на рис. 7.5, формула для расчета $\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m$ имеет вид:

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -8.98 \{n/2\} + 55.74 \text{ кДж/моль}. \quad (7.8)$$

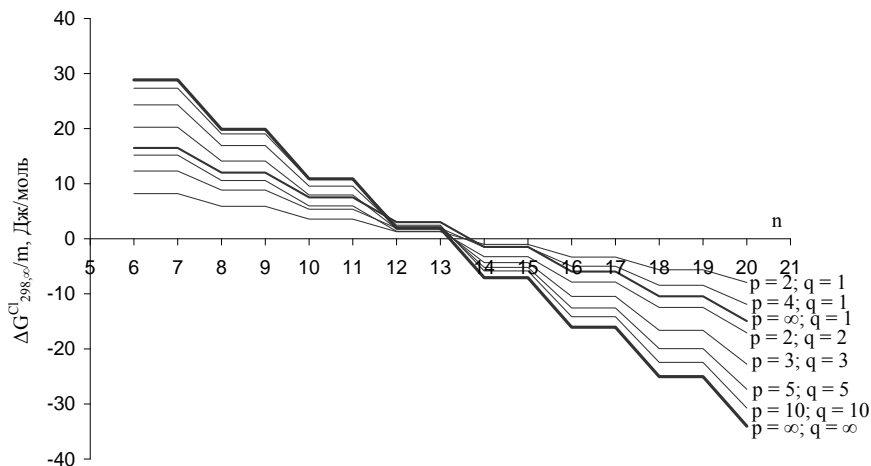


Рис. 7.6 Зависимость изменения свободной энергии кластеризации от длины углеводородной цепи для квадратных кластеров ($p \cdot q$)

В качестве иллюстрации на рис. 7.6, представлены зависимости свободной энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу, от длины углеводородной цепи для кластеров, представленных на рис. 7.5. Из представленного рисунка видно, что как димеры тиоспиртов, содержащие и классические водородные связи, и с S-S-взаимодействием, так и кластеры большей размерности становятся устойчивыми при достижении длины углеводородного фрагмента в 14-15 атомов углерода. При $n < 13$ самопроизвольная кластеризация в принципе невозможна, т. к. образующиеся кластеры должны распадаться на мономеры.

7.2 Амины

Экспериментальные исследования монослоев аминов довольно редки [311]. Тем не менее, данные ПАВ представляют интерес, поскольку они проявляют бактерицидные свойства, обусловлена их ориентацией на мембранах клеток и взаимодействии с клеточными белками бактерий [4]. Кроме того, с теоретической точки зрения, важно оценить вклад межмолекулярных водородных связей $N \cdots N$, так как они реализуются во многих биологических системах.

7.2.1 Мономеры

Для определения устойчивых конформаций мономеров аминов был проведен конформационный анализ путем вращения торсионного угла между плоскостью HNC аминокруппы и плоскостью CCN от 0 до 360° с шагом 5° . Результаты проведенного анализа (зависимости изменения стандартной энтальпии от величины торсионного угла C–C–N–H) представлены на рис. 7.7.

На приведенном рисунке видно наличие трех минимумов, соответствующих устойчивым конформациям мономеров. Так, более энергетически выгодному мономеру соответствует значение торсионного угла $\angle C-C-N-H=60^{\circ}$ (Мономеры 1), а менее выгодному – 180° (Мономеры 2). На рис. 7.7. присутствует также мономер, соответствующий значению торсионного угла на 300° (-60°). Данный мономер является зеркальным изомером Мономера 1, и его дополнительная оптимизация показала, что данные структуры изоэнергетичны. Поэтому в дальнейших расчетах использовался Мономеры 1. Оптимизированные геометрические структуры Мономеров 1 и 2 показаны на рис. 7.8. Видно, что Мономер 1 стабилизирован за счет наличия в нем водород-водородных взаимодействий между α -водородными атомами углеводородного радикала и

одним из водородов аминогруппы, а мономер 2 – за счет взаимодействия двух β -водородных атомов цепи с двумя атомами аминогруппы.

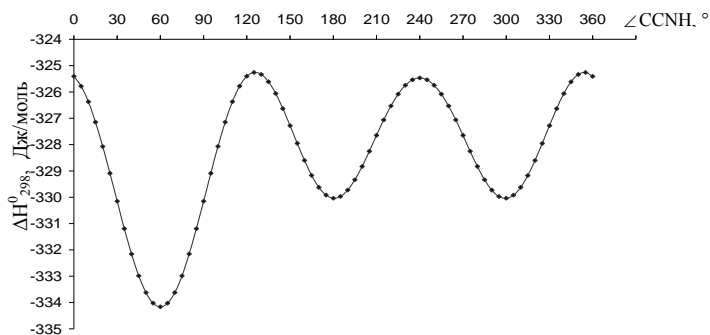


Рис. 7.7. Зависимость изменения энтальпии образования мономеров от величины торсионного угла $\angle C-C-N-H$

Для полученных устойчивых конформаций мономеров были рассчитаны их термодинамические параметры образования (стандартную энтальпию, энтропию и энергию Гиббса). Рассчитанные и экспериментальные значения [223, 224, 329, 330] представлены в табл. 7.4. Отметим, что при расчете стандартной энтропии не

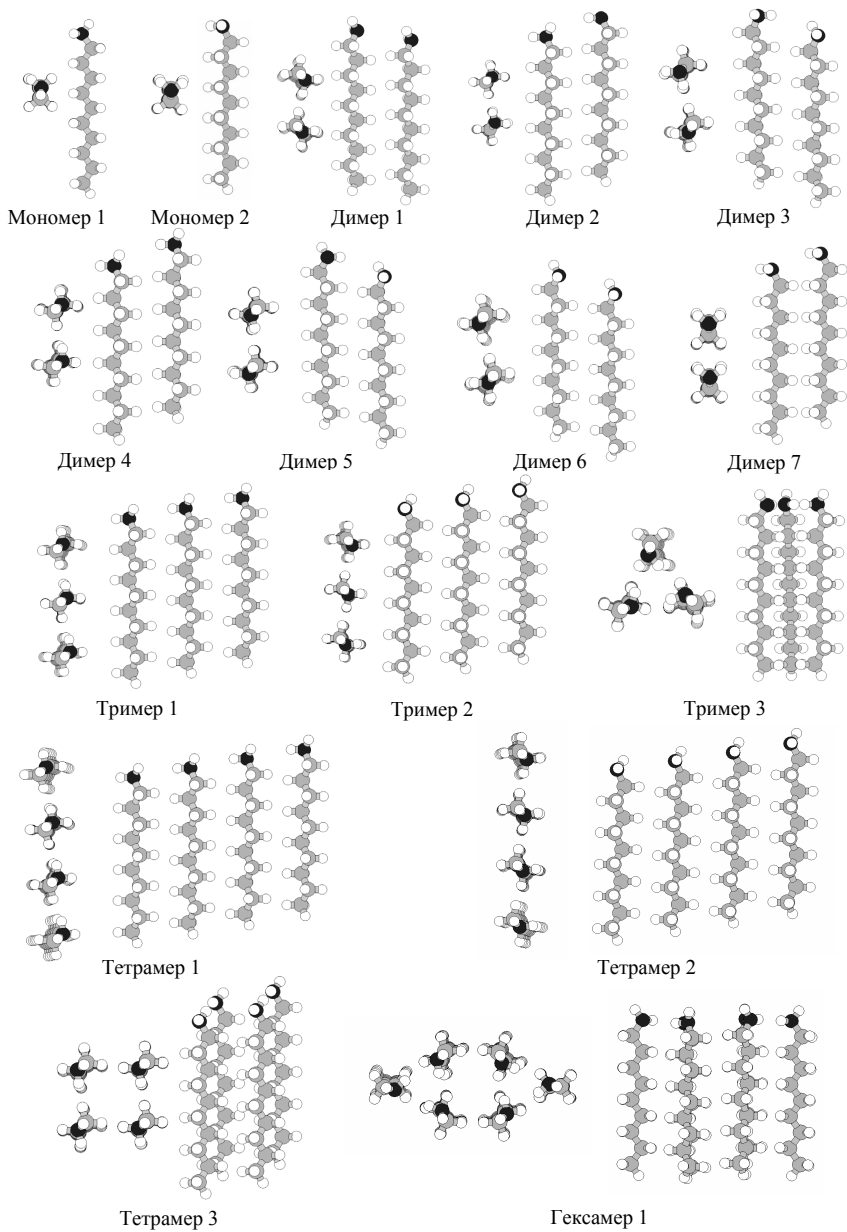


Рис. 7.8. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов аминок

Таблица 7.4. Термодинамические параметры образования мономеров аминов

Система	Мономер 1	Мономер 2	Эксперимент [223, 224, 329, 330]
ΔH_{298}^0 , мон, кДж/моль			
C ₃ H ₇ NH ₂	-74.78	-69.06	-70.5
C ₄ H ₉ NH ₂	-97.47	-91.65	-92.0
C ₅ H ₁₁ NH ₂	-120.12	-114.33	-113.0
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-142.79	-137.00	-133.3
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-165.46	-159.68	-153.0
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-188.14	-182.36	-174.6
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-210.82	-205.04	-195.2
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-233.50	-227.72	-215.8
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-256.18	-250.40	-236.0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-278.86	-273.09	-256.0
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-301.54	-295.77	-
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-324.23	-318.45	-298.2
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-346.91	-341.13	-
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-369.59	-363.82	-
S_{298}^0 , мон, Дж/(моль·К)			
C ₃ H ₇ NH ₂	307.34 (328.58)	308.55 (329.79)	324.2
C ₄ H ₉ NH ₂	339.79 (368.11)	340.98 (369.30)	363.0
C ₅ H ₁₁ NH ₂	372.50 (407.90)	373.65 (409.05)	402.0
C ₆ H ₁₃ NH ₂	405.04 (447.52)	406.09 (448.57)	443.2
C ₇ H ₁₅ NH ₂	437.36 (486.92)	438.57 (488.13)	480.0
C ₈ H ₁₇ NH ₂	469.50 (526.14)	470.88 (527.52)	525.1
C ₉ H ₁₉ NH ₂	502.19 (565.91)	503.26 (566.98)	561.1
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	534.47 (605.27)	535.22 (606.02)	600.4
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	566.05 (643.93)	566.99 (644.87)	638.0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	598.67 (683.63)	598.48 (683.44)	678.0
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	630.67 (722.71)	631.45 (723.49)	-
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	662.05 (761.17)	662.36 (761.48)	757.6
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	693.77 (799.97)	695.69 (801.89)	-
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	725.94 (839.22)	725.29 (838.57)	-
ΔG_{298}^0 , мон, кДж/моль			
C ₃ H ₇ NH ₂	43.58 (37.25)	48.94 (42.61)	41.7
C ₄ H ₉ NH ₂	51.82 (43.38)	57.29 (48.85)	49.3
C ₅ H ₁₁ NH ₂	60.03 (49.48)	65.48 (54.93)	57.3
C ₆ H ₁₃ NH ₂	68.27 (55.61)	73.75 (61.09)	65.4
C ₇ H ₁₅ NH ₂	76.57 (61.80)	81.99 (67.23)	75.3
C ₈ H ₁₇ NH ₂	84.92 (68.04)	90.29 (73.42)	81.9
C ₉ H ₁₉ NH ₂	93.10 (74.12)	98.56 (79.58)	90.2
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	101.41 (80.31)	106.97 (85.87)	98.5
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	109.92 (86.71)	115.42 (92.21)	108.0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	118.13 (92.81)	123.96 (98.64)	116.5
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	126.52 (99.09)	132.06 (104.63)	-
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	135.09 (105.55)	140.77 (111.23)	131.8
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	143.56 (111.91)	148.76 (117.11)	-
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	151.90 (118.14)	157.86 (124.11)	-

учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Для улучшения согласия между рассчитанными и экспериментальными данными была введена поправка на свободное вращения алкильных групп, которая составила 7.08 Дж/моль·К. После введения поправки согласие с экспериментальными данными значительно улучшилось, исправленные значения энтропии и свободной энергии приведены в скобках.

Среднеквадратичные ошибки описания экспериментальных значений энтальпии составили 15.6 и 10.8 кДж/моль (для Мономеров 1 и 2 соответственно). Сравнивая их с рассчитанными ранее аналогичными значениями для спиртов (23.0 кДж/моль) [26], кислот (5.9 кДж/моль) [33] и тиоспиртов (5.7 и 3.9 кДж/моль) [34] видно, что погрешность описания энтальпии аминов значительно ниже погрешности описания спиртов и несколько превышает таковую для карбоновых кислот и тиоспиртов.

Используя приведенные в табл. 7.4 термодинамические характеристики прямого расчета мономеров были построены корреляционные зависимости этих величин от длины цепи углеводородных радикалов. Как и в случае спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов данные зависимости имеют линейный вид, их параметры и стандартные отклонения приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Корреляционные уравнения вида: $y = (c \pm \Delta c \cdot n + (d \pm \Delta d))$ мономеров аминов (объем выборки 14), где n число метиленовых звеньев в алкильной цепи

Конформер	Характеристики	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	S
1	$\Delta H_{298}^0, \text{ мон}, \text{ кДж/моль}$	-22.68 ± 0.01	-6.73 ± 0.01	0.014
	$S_{298}^0, \text{ мон}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	39.28 ± 0.04	211.66 ± 0.44	0.65
	$\Delta G_{298}^0, \text{ мон}, \text{ кДж/моль}$	6.22 ± 0.01	18.32 ± 0.12	0.18
2	$\Delta H_{298}^0, \text{ мон}, \text{ кДж/моль}$	-22.68 ± 0.01	-0.95 ± 0.02	0.024
	$S_{298}^0, \text{ мон}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	39.20 ± 0.06	213.24 ± 0.59	0.86
	$\Delta G_{298}^0, \text{ мон}, \text{ кДж/моль}$	6.25 ± 0.02	23.63 ± 0.17	0.24

Видно, что параметр c , характеризующий угол наклона прямой, практически совпадает по своему значению с соответствующими параметрами, рассчитанными ранее для карбоновых кислот и тиоспиртов, что указывает на то, что основной аддитивный вклад в величины термодинамических параметров вносят метиленовые группы углеводородных цепей.

7.2.2 Димеры, тримеры и тетрамеры

Исходные структуры димеров были построены на основе структур Мономеров 1 и 2, поэтому в результате оптимизации было получено два типа димеров: с «а»-типом (Димеры 1–6) и «е»-типом (Димеры 7) $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий углеводородных остовов. Данные типы взаимодействий схематично представлены на рис. 7.9.

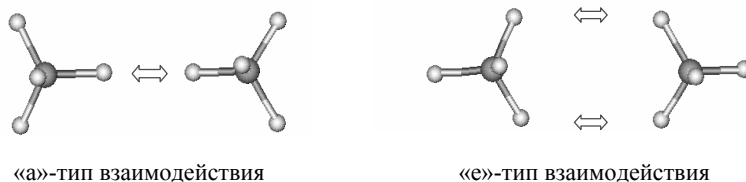


Рис. 7.9. Типы межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий в димерах аминов

Для представленных типов димеров в каждом из мономеров были проварьированы углы, образованные углеводородными радикалами и функциональными группами (углы α и β). Построенные поверхности потенциальной энергии, представлены на рис. 7.10 и рис. 7.11.

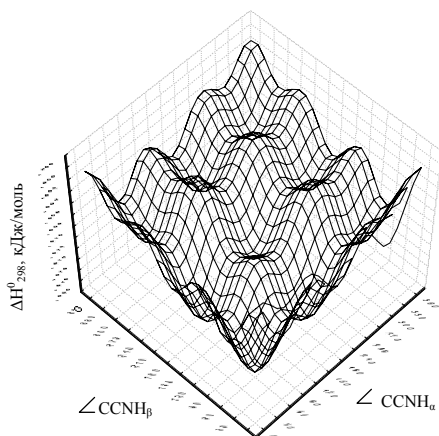


Рис. 7.10. Поверхность потенциальной энергии димера основе Мономеров 1

Как на одной, так и на другой поверхности присутствует по девять минимумов, в которых проведена дополнительная оптимизация геометрии димеров, показавшая, что все минимумы соответствуют устойчивым конформациям димеров. При этом димеры со значениями ми торсионных углов аминогрупп (58; 304) и (304; 58); (58; 175) и (175; 58); (180; 306) и (306; 180) градусов являются зеркальными изомерами, поэтому для расчетов использовались Димеры 1-6. Кроме того, были рассчитаны термодинамические параметры димеризации наиболее энергетически выгодного из димеров с «е»-типом СН \cdots НС-взаимодействий (Димеры 7), что в очередной раз подтвердило, что димеры с «е»-типом СН \cdots НС-взаимодействий менее энергетически выгодны, чем с «а»-типом. Структуры всех рассчитанных соединений показаны на рис. 7.8.

В табл. 7.6 представлены рассчитанные термодинамические параметры кластеризации ассоциатов исследуемых аминов. На основе рассчитанных значений, были построены зависимости $\Delta H_{T,m}^{Cl}$, $\Delta S_{T,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{T,m}^{Cl}$ для указанных соединений от длин их углеводородных радикалов. Как и в случае спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов они имеют ступенчатый характер. Параметры соответствующих регрессионных зависимостей от числа СН \cdots НС-взаимодействий (K_a) приведены в табл. 7.7.

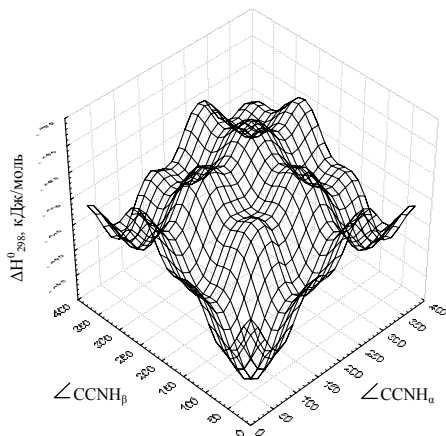


Рис. 7.11. Поверхность потенциальной энергии димера на основе Мономера 2

Из таблицы видно, что коэффициенты корреляции для энтальпии кластеризации превышают 0.997, для энтропии – 0.97, а для свободной энергии Гиббса – 0.93. Для Димеров 1-6, Тримеров 1-3, Тетрамеров 1-3 и Гексамера 1 эти взаимодействия «а»-типа, а для Димеров 7 – «е»-типа.

Таблица 7.6. Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров аминов в приближении метода РМЗ ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ в Дж/(моль·К))

Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$	Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
Димеры 1							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-32.05	-148.82	12.30	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-63.19	-233.03	6.25
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-34.51	-163.20	14.13	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-65.72	-243.47	6.83
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-42.42	-178.65	10.82	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-73.56	-259.12	3.65
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-44.90	-190.06	11.73	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-76.12	-271.31	4.73
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-52.80	-206.79	8.82	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-83.99	-284.89	0.91
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-55.31	-216.60	9.24				
Димеры 2							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-31.73	-155.77	14.69	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-62.28	-228.79	5.90
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-34.26	-165.42	15.03	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-65.46	-245.68	7.75
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-42.14	-182.48	12.24	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-72.68	-255.09	3.34
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-44.66	-193.09	12.88	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-74.10	-247.37	-0.39
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-51.93	-199.27	7.46	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-83.07	-282.07	0.98
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-55.07	-218.17	9.95				
Димеры 3							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-29.80	-152.73	15.71	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-60.45	-229.43	7.92
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-32.37	-163.38	16.31	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-63.48	-244.52	9.38
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-39.71	-169.88	10.92	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-70.84	-255.61	5.33
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-42.72	-190.70	14.11	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-72.28	-247.68	1.53
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-50.06	-202.99	10.43	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-81.24	-282.21	2.86
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-53.12	-215.54	11.12				
Димеры 4							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-29.97	-150.27	14.81	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-60.85	-227.34	6.90
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-32.54	-162.57	15.91	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-62.29	-223.35	4.27
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-40.09	-169.96	10.56	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-71.25	-253.37	4.26
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-42.91	-190.63	13.90	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-72.67	-252.93	2.71
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-50.47	-202.20	9.79	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-81.64	-278.58	1.37
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-53.31	-216.82	11.31				
Димеры 5							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-30.91	-154.95	15.27	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-61.48	-225.21	5.64
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-33.50	-163.37	15.18	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-64.61	-245.04	8.41
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-40.76	-178.99	8.70	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-71.85	-252.06	3.27
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-43.85	-191.46	13.20	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-73.31	-247.97	0.59
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-51.11	-198.37	8.01	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-82.24	-279.13	0.94
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-54.21	-216.73	10.37				
Димеры 6							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-32.05	-150.76	12.88	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-62.87	-228.34	5.17
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-34.51	-163.26	14.14	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-65.72	-242.96	6.68
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-42.41	-178.99	10.93	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-73.27	-255.37	2.83
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-44.90	-190.28	11.80	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-74.71	-247.53	-0.95
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-52.51	-201.13	7.42	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-83.66	-278.16	-0.77
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-55.31	-216.42	9.18				
Димеры 7							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-16.63	-205.57	44.63	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-32.90	-307.15	58.63
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-18.92	-203.05	41.59	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-35.23	-304.15	55.41
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-22.05	-239.04	49.18	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-38.34	-340.18	63.03
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-24.34	-237.06	46.30	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-40.66	-335.44	59.30

C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-27.47	-274.41	54.31	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-43.79	-374.02	67.67
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-29.77	-270.19	50.74				
Тримеры 1							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-59.89	-304.65	30.89	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-122.38	-454.75	13.14
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-64.66	-330.37	33.79	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-127.07	-477.77	15.30
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-80.72	-361.34	26.96	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-143.20	-498.74	5.42
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-85.42	-384.10	29.05	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-147.94	-527.58	9.28
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-101.52	-419.53	23.50	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-164.07	-558.17	2.26
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-106.29	-421.61	19.35				
Тримеры 2							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-64.48	-304.38	26.23	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-126.87	-468.38	12.71
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-69.12	-331.21	29.58	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-131.57	-489.11	14.18
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-85.25	-364.88	23.49	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-147.68	-523.23	8.24
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-89.94	-384.80	24.73	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-152.42	-543.64	9.58
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-106.06	-420.23	19.16	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-168.50	-574.08	2.58
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-110.75	-437.20	19.54				
Тримеры 3							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-89.90	-368.56	19.93	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-175.51	-505.08	-24.99
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-92.14	-368.54	17.69	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-177.66	-503.83	-27.52
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-118.48	-416.90	5.75	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-203.97	-552.68	-39.28
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-120.65	-415.01	3.03	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-206.20	-549.30	-42.51
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-147.00	-462.23	-9.26	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-232.53	-592.30	-56.03
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-149.19	-457.39	-12.89				
Тетрамеры 1							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-89.84	-457.74	46.57	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-183.49	-678.18	18.61
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-96.87	-500.15	52.17	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-190.48	-722.94	24.96
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-121.07	-551.49	43.27	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-214.89	-757.94	10.97
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-127.99	-583.74	45.96	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-221.68	-801.11	17.05
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-152.33	-637.06	37.52	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-246.20	-897.71	21.32
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-159.24	-653.74	35.57				
Тетрамеры 2							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-97.04	-464.54	41.40	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-190.66	-713.70	22.02
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-103.86	-506.63	47.11	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-197.59	-743.97	24.11
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-128.19	-554.71	37.11	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	-221.93	-794.26	14.76
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-135.07	-586.91	39.83	C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	-228.86	-821.97	16.09
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-159.46	-640.63	31.45	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	-253.22	-927.55	23.19
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-166.32	-665.53	32.01				
Тетрамер 3							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-124.78	-546.70	38.14	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-207.58	-722.76	7.81
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-134.54	-582.27	38.97	C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-218.09	-762.45	9.12
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-165.82	-626.61	20.91	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-249.37	-812.56	-7.23
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-176.28	-671.81	23.92	C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	-256.85	-823.40	-11.48
Гексамеры 1							
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-240.64	-941.98	40.07	C ₉ H ₁₉ NH ₂	-318.34	-1072.75	1.34
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-264.35	-975.13	26.24	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-342.15	-1127.20	-6.25

Таблица 7.7. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации аминов $y = (c \pm \Delta c) \cdot K + (d \pm \Delta d)$ (объем выборки 11)

Система	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль			
	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	R	S
Димеры 1	-10.27 ± 0.26	-2.62 ± 1.42	0.997	1.36
Димеры 2	-10.06 ± 0.27	-3.10 ± 1.48	0.997	1.42
Димеры 3	-10.10 ± 0.27	-0.95 ± 1.50	0.997	1.45
Димеры 4	-10.11 ± 0.23	-1.08 ± 1.28	0.998	1.24
Димеры 5	-10.07 ± 0.28	-2.14 ± 1.54	0.997	1.48
Димеры 6	-10.13 ± 0.25	-3.12 ± 1.38	0.997	1.33
Димеры 7	-5.32 ± 0.24	-1.95 ± 1.30	0.999	1.25
Тримеры 1	-10.29 ± 0.24	-5.34 ± 2.65	0.998	2.55
Тримеры 2	-10.30 ± 0.24	-0.75 ± 2.67	0.998	2.57
Тримеры 3	-9.47 ± 0.07	-5.94 ± 1.24	0.9997	1.19
Тетрамеры 1	-10.30 ± 0.24	-1.01 ± 3.90	0.998	3.76
Тетрамеры 2	-10.30 ± 0.23	-8.13 ± 3.88	0.998	3.74
Тетрамеры 3	-10.24 ± 0.23	-7.34 ± 5.14	0.998	4.95
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)			
Димеры 1	-26.47 ± 1.24	-78.27 ± 6.81	0.99	6.56
Димеры 2	-22.87 ± 1.77	-94.31 ± 9.75	0.97	9.39
Димеры 3	-24.56 ± 1.56	-84.56 ± 8.59	0.98	8.28
Димеры 4	-24.05 ± 1.37	-84.82 ± 7.55	0.99	7.27
Димеры 5	-23.96 ± 1.83	-86.39 ± 10.08	0.97	9.71
Димеры 6	-23.86 ± 1.38	-88.11 ± 7.60	0.99	7.33
Димеры 7	-33.65 ± 0.73	-103.48 ± 2.06	0.99	1.98
Тримеры 1	-26.12 ± 1.12	-164.64 ± 12.29	0.99	11.84
Тримеры 2	-23.98 ± 1.16	-177.86 ± 12.74	0.99	12.28
Тримеры 3	-14.99 ± 0.12	-234.80 ± 2.05	0.99	1.97
Тетрамеры 1	-25.86 ± 1.52	-249.30 ± 25.14	0.99	24.22
Тетрамеры 2	-27.97 ± 1.24	-232.09 ± 20.52	0.99	19.77
Тетрамеры 3	-21.33 ± 0.81	-309.67 ± 18.00	0.99	17.30
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль			
Димеры 1	-2.39 ± 0.12	20.71 ± 0.68	0.99	0.67
Димеры 2	-3.24 ± 0.41	25.00 ± 2.27	0.93	2.20
Димеры 3	-2.78 ± 0.29	24.25 ± 1.61	0.95	1.55
Димеры 4	-2.94 ± 0.26	24.20 ± 1.41	0.97	1.36
Димеры 5	-2.93 ± 0.33	23.61 ± 1.83	0.95	1.76
Димеры 6	-3.02 ± 0.25	23.13 ± 1.38	0.97	1.33
Димеры 7	4.71 ± 0.34	28.89 ± 1.88	0.98	1.81
Тримеры 1	-3.15 ± 0.17	52.25 ± 1.93	0.99	1.86
Тримеры 2	-2.51 ± 0.11	43.72 ± 1.21	0.99	1.17
Тримеры 3	-5.00 ± 0.10	64.03 ± 1.61	0.99	1.56
Тетрамеры 1	-2.60 ± 0.35	73.28 ± 5.79	0.93	5.58
Тетрамеры 2	-1.97 ± 0.27	61.03 ± 4.45	0.93	4.28
Тетрамеры 3	-3.88 ± 0.87	84.95 ± 1.91	0.99	1.84

Угловые коэффициенты регрессий аминов близки к аналогичным коэффициентам, рассчитанным ранее для спиртов, карбоновых кислот и тиоспиртов. Для энталпии величины этих коэффициентов составили $-(10.06-10.30)$ кДж/моль для аминов (см. табл. 7.5), $-(10.24-10.36)$ кДж/моль для спиртов, $-(10.22-10.34)$ кДж/моль для карбоновых кислот и $-(10.08-10.24)$ для тиоспиртов. Видно, что для всех изученных систем данные величины одинаковы, что указывает на одинаковый характер межмолекулярных $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -взаимодействий, что в свою очередь позволит в дальнейшем объединить все рассчитанные термодинамические параметры в общую аддитивную схему.

В структурах рассматриваемых здесь кластеров можно выделить четыре типа взаимодействий функциональных групп: $n_{\text{NH}_2\text{-NH}_2}$ – число межмолекулярных водородных связей в кластере с последовательным расположением NH_2 -связей (Димеры 4, Тримеры 1, Тетрамеры 1); $n_{\text{N-N}}$ - число взаимодействий NH_2 -связей в кластере с параллельным их расположением (Димеры 1, Тримеры 2, Тетрамеры 2); n_{tri} – число водородных NH_2 -связей со взаимным расположением как в Тримерах 3; n_{lac} - число лакун, образованных в результате взаимодействия двух Тримеров 3 при образовании Гексамеров 1. Ниже приведена корреляционная зависимость для Димеров 4:

$$\Delta H_{298,m}^{cl} = - (10,11 \pm 0,08) \cdot K_a - (1,31 \pm 0,47) \cdot n_{\text{NH}_2\text{-NH}_2} - (3,65 \pm 0,47) \cdot n_{\text{N-N}} + (1,40 \pm 0,53) \cdot n_{\text{tri}} - (6,53 \pm 2,37) \cdot n_{\text{lac}}; [R = 0,9998; S = 3,01]; \quad (7.9)$$

$$\Delta S_{298,m}^{cl} = - (24,49 \pm 1,04) \cdot K_a - (80,36 \pm 5,94) \cdot n_{\text{NH}_2\text{-NH}_2} - (85,61 \pm 5,94) \cdot n_{\text{N-N}} - (28,19 \pm 6,65) \cdot n_{\text{tri}} - (149,87 \pm 29,68) \cdot n_{\text{lac}}; [R = 0,997; S = 37,72]. \quad (7.10)$$

Стандартное отклонение описания энтропии кластеризации насыщенных аминов составило 37.72 Дж/(моль·К), что практически совпадает с отклонением для спиртов [26] (36.1 Дж/(моль·К)) и несколько превышает соответствующие величины для карбоновых кислот [33] (17.2 Дж/(моль·К)) и тиоспиртов [34] (29.58 Дж/(моль·К)). Вышеприведенные зависимости были использованы для построения аддитивной схемы термодинамических параметров насыщенных аминов, необходимой для расчета термодинамических характеристик кластеризации больших и бесконечномерных кластеров.

7.2.3 Большие и бесконечные кластеры

Здесь мы рассматриваем «квадратный» тип 2D-кластеров аминов, построенный на основе линейных тетрамеров (см. рис. 7.12), хотя возможно построение и иных типов пленок с иной структурой элементарных ячеек.

Как видно из приведенного рисунка, в данных кластерах присутствует два вида межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами аминов, условно обозначенные индексами $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ и N-N . Их число можно рассчитать по формулам:

$$n_{\text{NH}_2\text{-NH}_2} = (p-1) \cdot q \qquad n_{\text{N-N}} = (q-1) \cdot p \qquad (7.11)$$

Используя формулы (7.11) нетрудно определить число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ - взаимодействий в кластере:

$$K_a = [(p-1) \cdot q + (q-1) \cdot p] \cdot \{n/2\}, \qquad (7.12)$$

где p – число атомов углерода в цепи, фигурная скобка обозначает целую часть числа.

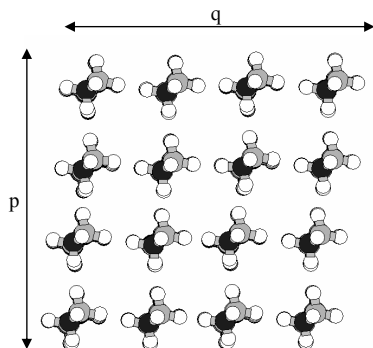


Рис. 7.12. Геометрическая структура бесконечного «квадратного» кластера

Далее, для перехода к параметрам бесконечных кластеров, были взяты пределы от числа межмолекулярных взаимодействий в кластере с последовательным расположением NH_2 -групп, числа взаимодействий NH_2 -связей в кластере с параллельным их расположением и числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу амина, при стремлении числа молекул к бесконечности. Для линейного кластера,

содержащего $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ - взаимодействия (в дальнейшем он будет обозначаться $p=\infty, q=1$), приведенные выше формулы, приобретут вид:

$$n_{\text{NH}_2\text{-NH}_2, \infty} / m = 1 \quad n_{\text{N-N}, \infty} / m = 0 \quad K_{a, \infty} / m = \{n/2\} \quad (7.13)$$

При подстановке (7.13) в корреляционные зависимости для энтальпии и энтропии кластеризации получим выражения термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу амина, для прямоугольных бесконечных кластеров. Термодинамические параметры кластеризации, приходящиеся на одну молекулу, для линейного кластера $p=\infty, q=1$ могут быть рассчитаны из полученных формул:

$$\Delta H^{Cl}_{298, \infty} / m = -10.11 \cdot \{n/2\} - 1.31; \quad \Delta S^{Cl}_{298, \infty} / m = -24.49 \cdot \{n/2\} - 80.36; \quad (7.14)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298, \infty} / m = -2.81 \cdot \{n/2\} + 22.64; \quad (7.15)$$

В качестве иллюстрации на рис. 7.13 и рис. 7.14 и приведены зависимости изменения энтальпии и энтропии кластеризации от длины углеводородного радикала. Как и в случае ранее изученных систем, эти зависимости имеют ступенчатый характер. Сплошными линиями обозначены зависимости, рассчитанные по уравнениям (7.14), (7.15), а точками – результаты прямого расчета. Видно, что рассчитанные значения хорошо согласуются с предсказанными. На рис. 7.15 представлена зависимость изменения свободной энергии Гиббса кластеризации на один мономер исследуемых аминов от длины углеводородной цепи.

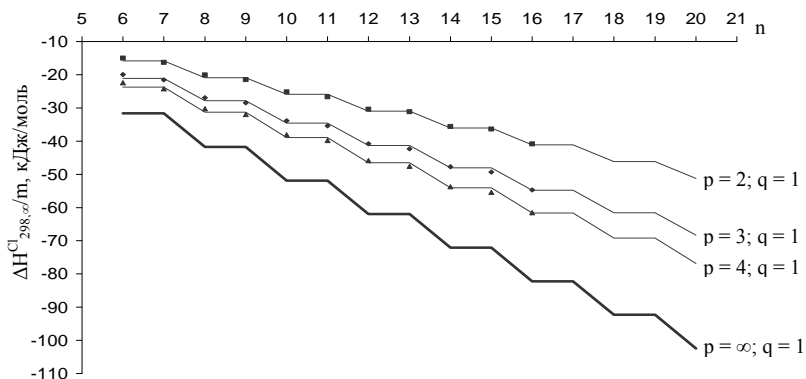


Рис. 7.13. Зависимость изменения энтальпии кластеризации от длины углеводородной цепи аминов

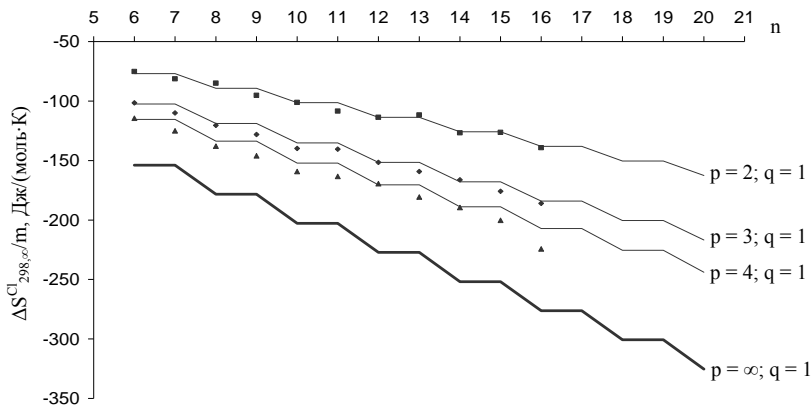


Рис. 7.14. Зависимость изменения энтропии кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины углеводородной цепи аминов

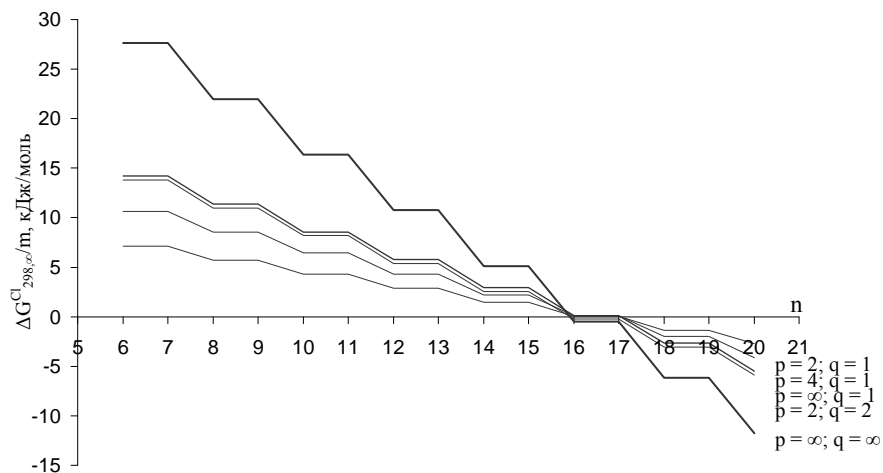


Рис. 7.15. Зависимость изменения свободной энергии кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины углеводородного цепи аминов

Из рисунка видно, что самопроизвольная кластеризация для жирных аминов возможна при достижении ими длины в 18-19 атомов углерода, тогда как кластеризация спиртов начинается при длинах радикала 10-12 [26], а карбоновых кислот [33] и тиоспиртов [34] – 14-15 атомов. По всей видимости, это связано с

тем, что межмолекулярная водородная связи N-H...N менее прочны нежели связи O-H...O, более же прочные межмолекулярные связи образуются между молекулами аминов и воды. Поэтому образование агрегатов между аминами начинается при уменьшении их растворимости в воде, т.е. при больших длинах цепи.

7.3 Замещенные меламина

Монослой замещенных меламина, образующиеся на границе раздела фаз вода/воздух, являются удобными модельными системами для детального изучения молекулярной комплементарности. В качестве «хозяина» в данном случае выступают молекулы замещенных меламина, а в качестве «гостя» - растворенное в воде вещество (в ряде экспериментальных исследований используется тимин, тиразин или барбитуровая кислота [83, 85]). Термодинамические и структурные особенности образования монослоев замещенных меламина достаточно хорошо изучены [83, 85, 331, 332]. В данной главе дана квантово-химическая трактовка параметров кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух монослоев замещенных меламина с общей формулой $2C_nH_{2n+1}-C_3N_6H_4$ ($n=9-16$) (в сравнении с аналогичными характеристиками монослоев других ПАВ). Это позволит более полно понять закономерности образования новой фазы на основе учета соответствующих межмолекулярных взаимодействий [279, 333]. Кроме того, в отличие от других классов ПАВ, исследуемые замещенные меламина содержат не одну, а две углеводородные цепи.

7.3.1 Мономеры

Молекулы меламина на поверхности раздела фаз вода/воздух ориентируются следующим образом: гидрофильная полярная триазинная группа («голова» молекулы) переходит в жидкую фазу, а гидрофобные углеводородные цепи («хвосты») за счет сил отталкивания выталкиваются из воды и при достижении необходимой концентрации могут образовывать двумерную пленку на ее поверхности. Отметим, что граница раздела фаз вода/воздух, как и ранее учитывалась в данном случае не прямо, а опосредствовано: молекулы замещенных меламина при проведении расчетов были расположены друг относительно друга, аналогично тому, как они ориентируются на поверхности раздела фаз (см. рис. 7.16). Сольватационные эффекты не учитывались, так как большая часть молекулы находится в воздушной фазе и именно взаимодействия между «хвостами» молекул являются

определяющими для процесса кластеризации (экспериментальным подтверждением этого факта является то, что процесс кластеризации начинается только при определенной длине цепи).

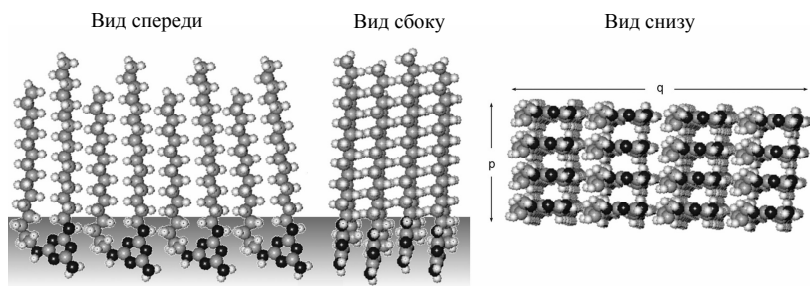


Рис. 7.16 Ориентация молекул производных меламина относительно межфазной поверхности

Ранее [26, 33-35, 39, 42, 43] мы анализировали положение функциональной группы относительно углеводородной цепи с целью определения наиболее устойчивой конформации. В данном случае необходимость в проведении подобного анализа отсутствует, так как плоская сопряженная система триазиновой группы определяет единственную конформацию «головы» молекулы (см. рис 7.17).

В работах [83, 85, 331, 332, 334] полагалось, что бесконечные 2D-пленки формируются на основе структуры Мономера 2, представленной на рис. 7.17. Кроме этого мономера возможны другие конформеры, приведенные на этом рисунке.

Геометрия структур Мономер 1 - Мономер 4, оптимизированная в рамках квантово-химического программного комплекса Морас2000, представлена на рис. 7.18. Видим, что двухмерные бесконечные кластеры на основе Мономеров 1-4 получены быть не могут. Действительно, при соблюдении условия о том, что их «головы» будут погружены в воду, а «хвосты» вытолкнуты в воздушную фазу (для Мономера 4 невозможно уже просто соблюдение данного условия), между углеводородными цепями двух мономеров будет образовываться одно-два межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействия. Ранее [26, 33-35, 39, 42, 43] было показано, что межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействия вносят основной вклад в энергию Гиббса кластеризации. При этом самопроизвольная кластеризация начинается, когда присутствуют 5-9 межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий «а»-типа [26-46]. Таким образом, одного-двух таких взаимодействия для

образования устойчивой бесконечной пленки недостаточно. Отметим, что в случае рассмотренных выше классов ПАВ [26-46] мы не сталкивались с подобной ситуацией ввиду того, что имели дело со структурами, содержащими только одну углеводородную цепь.

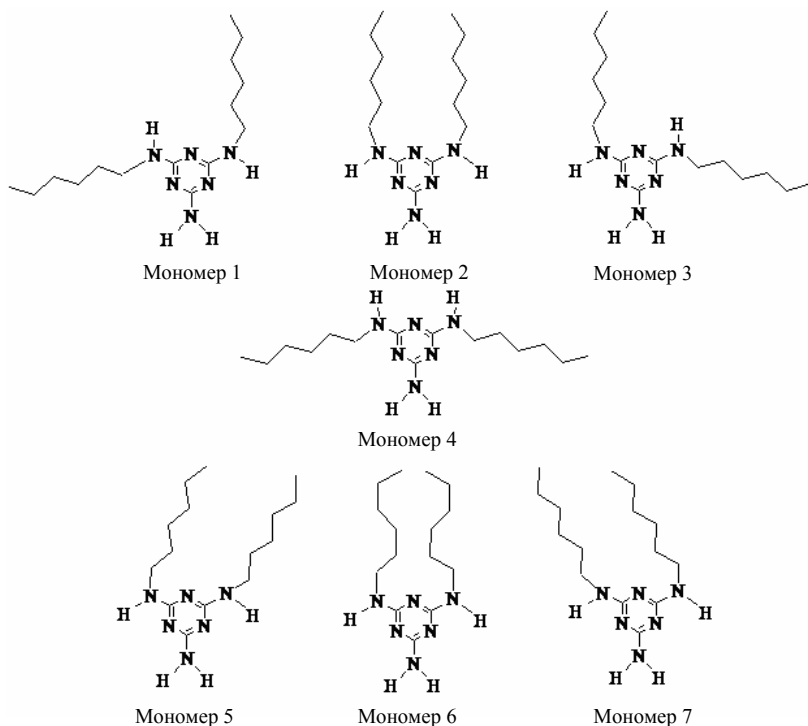


Рис. 7.17 Схематичное изображение возможных структур мономеров замещенных меламина

Отметим, что для образования бесконечного кластера на основе замещенных меламина необходим мономер, чьи углеводородные цепи были бы параллельны. В этом случае две параллельные цепи ведут себя в процессе кластеризации как одна и молекулы могут образовывать 2D-структуры. Для обеспечения параллельности цепей нужно, чтобы одна из них изогнулась. Такие структуры представлены на рис. 7.17 (Мономер 5, Мономер 6, Мономер 7). Оптимизированные геометрические структуры данных мономеров показаны на

рис. 7.18. На этом рисунке не представлены Мономер 3 и Мономер 7, поскольку они являются энантиомерами Мономера 1 и Мономера 5 соответственно. Подчеркнем, что оптимизированная структура Мономера 5 существенно отличается от представленной на рис. 7.17, так как для нее характерно образование изгиба в одной из углеводородных цепей (см. рис. 7.18). Отметим, что для этой структуры характерно возникновение водородных связей между водородами двух метиленовых групп изогнутого углеводородного радикала с атомами азота триазинового кольца. Это в свою очередь обуславливает выход двух углеродных атомов метиленовых групп из плоскости молекулы. При этом образуются внутримолекулярные СН \cdots НС-взаимодействия термодинамически выгодного «а»-типа. Для образующейся в результате компактной структуры, в отличие от разветвленных структур Мономеров 1-4 (см. рис. 7.18), не существует пространственных затруднений для образования бесконечных пленок.

Последнее утверждение справедливо также к Мономеру 6, у которого цепи также параллельны. Поэтому в данном случае можно говорить о том, что мономеры 5, мономер 6 и мономер 7 могут образовывать бесконечные пленки на поверхности раздела фаз вода/воздух. Отметим, что жирные цепи находятся в *транс*-конфигурации в случае мономеров 5 и мономеров 7, и в *цис*-конфигурации в случае мономеров 6. Такая ориентация цепей обуславливает характер возникающих между ними внутримолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий. При этом для Мономера 5 и Мономера 7 образуются взаимодействия «а»-типа, а для Мономера 6 – «е»-типа (см. рис. 7.9). В предыдущей главе было показано, что образование кластеров с «е»-типом межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий невыгодно (в данном случае энергия Гиббса кластеризации возрастает с ростом длины цепи). Поэтому следует ожидать, что за счет внутримолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий Мономер 6 будет менее устойчивым, чем Мономер 5 (см. табл. 7.8), а за счет межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий образование кластеров на основе Мономера 6 – невозможно. Таким образом, при построении кластеров, на основе которых могут быть образованы 2D-пленки, в дальнейшем мы будем использовать Мономер 5. Для Мономера 5, и для кластеров аналогичного строения мы ввели схематическое обозначение двух углеводородных радикалов – так радикал, обозначенный как А соответствует изогнутой цепи, а радикал В – неизогнутой (см. рис. 7.19).

Для всех перечисленных конформеров были рассчитаны энтальпии образования, абсолютные энтропии и энергии Гиббса образования (см. табл. 7.8). Термодинамические параметры Мономеров 7 полностью совпадают с соответствующими параметрами Мономера 5, а параметры Мономера 3 – с параметрами Мономера 1 (так как они попарно являются зеркальными отражениями друг друга). Длина углеводородной цепи изученных структур

менялась от 9 до 16 атомов углерода, так как при меньшей длине цепи для мономеров, содержащих внутримолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия (Мономер 5, Мономер 6, Мономер 7) наблюдаются краевые эффекты. Эти эффекты выражаются в образовании дополнительных взаимодействий, вызывающих изменения во взаимной ориентации радикалов в молекуле. Так как образующиеся дополнительные взаимодействия нерегулярны, то корректное описание 2D-пленки, построенной на основе молекул содержащих их, затруднительно и нецелесообразно.

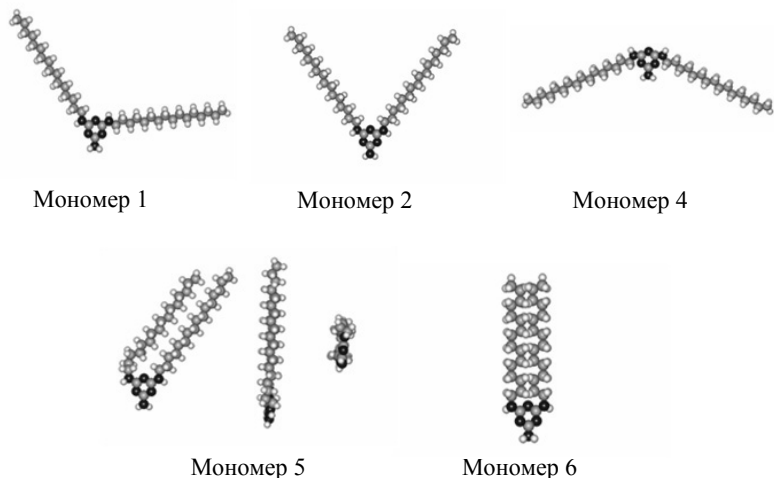


Рис. 7.18. Оптимизированные геометрические структуры мономеров некоторых алканзамещенных меламина

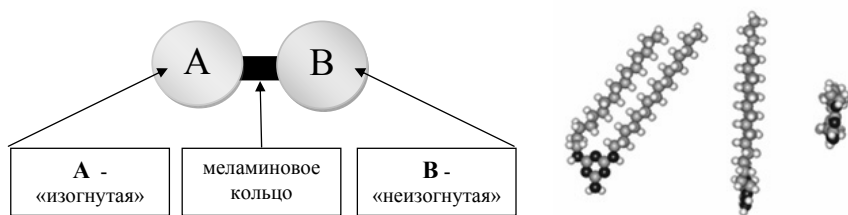


Рис. 7.19. Схематичное изображение мономеров 7 замещенных меламина

Из табл. 7.8 видим, что наиболее выгодны Мономеры 5. Расчет термодинамических параметров Мономеров 6 еще раз подтвердил тот факт, что

образование структур (в том числе пленок) на основе соединений, содержащих «е»-тип СН \cdots НС-взаимодействий термодинамически невыгодно. В случае Мономера 1, Мономера 2 и Мономера 4 углеводородные цепи сильно удалены друг от друга и практически одинаково не взаимодействуют с триазиновым кольцом, что приводит к равным значениям термодинамических характеристик этих мономеров (см. табл. 7.8).

Таблица 7.8. Термодинамические параметры мономеров замещенных меламинов

n	Номер мономера				n	Номер мономера			
	1	2	5	6		1	2	5	6
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль					$\Delta S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/(моль·К)				
9	-263.59	-263.60	-276.74	-262.11	9	-2503.57	-2501.62	-2553.80	-2617.71
10	-308.99	-308.96	-330.56	-304.54	10	-2713.44	-2712.61	-2773.18	-2833.99
11	-354.32	-354.33	-377.80	-375.37	11	-2920.80	-2919.34	-2998.34	-3085.93
12	-399.63	-399.69	-431.71	-397.38	12	-3133.42	-3131.38	-3202.59	-3265.79
13	-445.05	-445.02	-478.96	-447.98	13	-3340.94	-3338.06	-3433.09	-3486.47
14	-490.37	-490.43	-532.84	-494.29	14	-3548.68	-3545.48	-3646.41	-3708.02
15	-535.82	-535.79	-580.12	-547.07	15	-3752.53	-3760.14	-3865.61	-3936.17
16	-581.19	-581.16	-633.96	-593.62	16	-3960.96	-3968.41	-4074.97	-4179.36
$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль									
9	482.47	481.88	484.29	517.97					
10	499.61	499.39	495.85	539.98					
11	516.08	515.64	515.71	544.24					
12	534.13	533.46	522.66	575.83					
13	550.55	549.72	544.10	590.99					
14	567.13	566.13	553.79	610.70					
15	582.43	584.73	571.83	625.90					
16	599.18	601.43	580.38	651.83					

На примере жирных спиртов [26-29], карбоновых кислот [33], тиоспиртов [34] и аминов [35] было показано, что вклады термодинамических параметров СН $_2$ – групп аддитивны. Это позволяет нам на основе рассчитанных энтальпий образования мономеров и их абсолютных энтропий записать их регрессионные зависимости от количества СН $_2$ -групп и количества внутримолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий. Параметры регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл. 7.9, причем коэффициенты корреляций для $\Delta H_{298, \text{мон}}^0$ превышают 0.9999, а для $S_{298, \text{мон}}^0$ – 0.999.

Для гомологических рядов Мономеров 1, 2, 5 и 6 были построены регрессионные зависимости термодинамических параметров образования соответствующих мономеров от числа СН $_2$ -групп в их цепях. Параметры этих зависимостей приведены в табл. 7.9. В качестве иллюстрации, на рис. 7.20

представлены графики энергии Гиббса образования мономеров от длины радикала. Эти зависимости для Мономера 1 и Мономера 2 имеют линейный характер и, как уже указывалось, практически совпадают. Соответствующие зависимости для Мономера 5 и Мономера 6 представляют собой суперпозицию линейной и ступенчатой функций. Из рис. 7.20 видно, что при $n > 11$ более выгодно образование мономеров с внутримолекулярными взаимодействиями «а»-типа (Мономер 5), по сравнению с остальными мономерами.

Таблица 7.9. Корреляционные уравнения для мономеров производных меламина: $y = (c \pm \Delta c) + (d \pm \Delta d) \cdot n_{\text{CH}_2} + (e \pm \Delta e) \cdot n_{\text{CH} \cdots \text{HC}}$ (объем выборки $N=10$)

Мономер	Характеристика	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	$e \pm \Delta e$	S
1	ΔH_{298}^0 , мон, кДж/моль	144.73 ± 0.01	-45.37 ± 0.01	0	0.04
	S_{298}^0 , мон, Дж/(моль·К)	376.63 ± 4.81	64.32 ± 0.38	0	2.46
	ΔG_{298}^0 , мон, кДж/моль	333.02 ± 1.50	16.67 ± 0.12	0	0.76
2	ΔH_{298}^0 , мон, кДж/моль	144.69 ± 0.03	-45.36 ± 0.01	0	0.02
	S_{298}^0 , мон, Дж/(моль·К)	391.44 ± 3.81	63.11 ± 0.30	0	1.94
	ΔG_{298}^0 , мон, кДж/моль	328.57 ± 1.13	17.04 ± 0.09	0	0.57
5	ΔH_{298}^0 , мон, кДж/моль	161.89 ± 0.11	-47.27 ± 0.02	-6.60 ± 0.04	0.03
	S_{298}^0 , мон, Дж/(моль·К)	443.59 ± 18.14	48.13 ± 3.36	12.81 ± 6.29	4.34
	ΔG_{298}^0 , мон, кДж/моль	330.23 ± 5.47	19.60 ± 1.02	-10.41 ± 1.90	1.31
6	ΔH_{298}^0 , мон, кДж/моль	150.48 ± 15.18	-39.43 ± 4.40	-6.82 ± 3.87	7.37
	S_{298}^0 , мон, Дж/(моль·К)	364.94 ± 32.70	62.70 ± 9.47	-9.83 ± 8.35	15.88
	ΔG_{298}^0 , мон, кДж/моль	342.25 ± 9.24	23.09 ± 2.68	-3.40 ± 2.36	4.49

Отметим, что близость угловых коэффициентов частных корреляций (см. табл. 7.9) дает предпосылки, для их объединения в общую корреляцию. Естественно, что в общую корреляцию не был включен Мономер 6 с «е»-типом внутримолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий.

Среди рассмотренных в данной работе мономеров существует два разных типа «голов», различающихся по виду взаимодействий между триазиновым кольцом и жирными цепями. В Мономере 1 и Мономере 2 триазиновое кольцо практически не взаимодействует с жирными цепями ($n_1=1, n_2=0$), а в Мономере 5, за счет загиба жирной цепи, образуется водородная связь ($n_1=0, n_2=1$). Ниже приведена общая корреляционная зависимость для мономеров с «а»-типом внутримолекулярных взаимодействий:

$$\Delta H_{298}^0, \text{ мон} = -(22.70 \pm 0.03) \cdot n_{\text{CH}_2} - (10.01 \pm 0.19) \cdot K_a + (145.17 \pm 0.75) \cdot n_1 + (152.26 \pm 0.75) \cdot n_2$$

[$N=24$; $R = 0.999$; $S = 0.543$ кДж/моль], (7.16)

$$\Delta S_{298, \text{ mon}}^0 = - (104.55 \pm 0.29) \cdot n_{\text{CH}_2} - (15.21 \pm 1.89) \cdot K_a - (620.66 \pm 7.40) \cdot n_1 - (643.85 \pm 7.17) \cdot n_2, [N=24; R = 0.999; S = 5.39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] \quad (7.17)$$

где n_{CH_2} – число CH_2 -групп в мономере; K_a – число $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий.

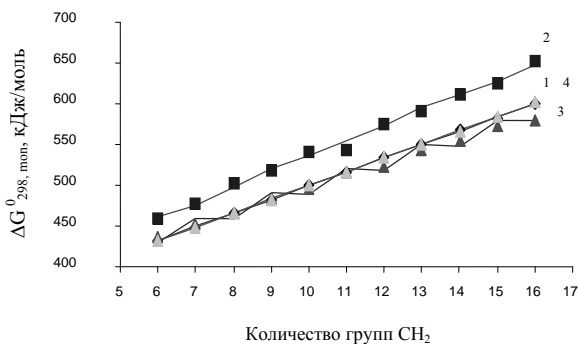


Рис. 7.20. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования мономеров от длины углеводородной цепи (1 – мономеры 1; 2 – мономеры 6; 3 – мономеры 5; 4 – мономеры 2)

На основе регрессионной зависимости термодинамических параметров мономеров от длины цепи и числа внутримолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий, можно определить процентное содержание соответствующих мономеров в смеси. Состав системы может быть определен из стандартных энергий Гиббса сосуществующих мономеров [335]. Как было отмечено ранее и проиллюстрировано в табл. 7.8, из-за отсутствия внутримолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ -взаимодействий в Мономере 1, 2, 3 и 4 их термодинамические параметры близки, следовательно, и их равновесные концентрации (x) одинаковы. С другой стороны, Мономер 5 и Мономер 7 является энантиомерами и их термодинамические параметры соответственно равны. Равновесные концентрации этих мономеров обозначим – y . Тогда из формулы, связывающей стандартные энергии Гиббса и равновесные концентрации, с учетом того, что энергии Гельмгольца и энергии Гиббса равны (так как в ходе рассматриваемого процесса температура, давление и объем системы оставались постоянны), например, для равновесия $1 \leftrightarrow 5$ имеем:

$$x/y = \exp[-(\Delta G_{\text{mon1}}(n) - \Delta G_{\text{mon5}}(n))/RT] = a(n) \quad (7.18)$$

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

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

$$4x+2y=1 \quad (7.19)$$

Решая систему уравнений (7.18), (7.19), получаем:

$$x= a(n)/(4 \cdot a(n)+2); \quad y=1/(4 \cdot a(n)+2) \quad (7.20)$$

Соответствующие значения концентраций Мономеров 1, 2, 3 и 4, рассчитанные по формуле (7.20), для соединений с длиной углеводородной цепи от 9 до 15 атомов углерода составили соответственно: 20.16 % ($n=9$), 20.16 % ($n=10$), 15.82 % ($n=11$), 0.48 % ($n=12$), 3.22 % ($n=13$), 0.23 % ($n=14$), 0.67 % ($n=15$); тогда соответствующие значения концентраций для Мономеров 5 и 7 в смеси при тех же длинах цепей равны: 9.67 % ($n=9$), 34.76 % ($n=10$), 18.37 % ($n=11$), 49.04 % ($n=12$), 43.55 % ($n=13$), 49.55 % ($n=14$), 48.65 % ($n=15$). Видим, что концентрация Мономеров 5 и 7, содержащих внутримолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия, при длинах углеводородных цепей больше или равных 11-12 атомов углерода становится больше концентрации мономеров, в которых внутримолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия отсутствуют.

Таким образом, изучив структурные и термодинамические особенности представленных на рис. 7.18 мономеров, видим, что при построении структур более сложных кластеров, способных образовывать бесконечные 2D-пленки, следует использовать оптимизированные структуры Мономеров 5. Мономер 1 (или его энантиомеры Мономер 3) и Мономер 2 не могут образовывать бесконечные структуры по двум причинам. Первая – пространственная геометрия таких мономеров позволяет образовывать только мицеллы шарообразной формы или бесконечного цилиндра. Вторая заключается в том, что их образование менее выгодно с термодинамической точки зрения (см. табл. 7.8). Кроме того, при длине углеводородного остова, равной 11-12 атомов углерода, происходит качественное изменение состава смеси.

7.3.2 Димеры, тримеры и тетрамеры

Используя оптимизированную структуру Мономера 5, были построены исходные структуры димеров, тримеров, тетрамеров (см. рис. 7.21). Все представленные на рис. 7.21 структуры можно сгруппировать по типу взаимной ориентации мономеров в кластере в три группы:

- в первую группу отнесем димеры, тримеры и тетрамеры «стопочного» строения. Это димеры 1 и димеры 2; тримеры 1 и тримеры 2; тетрамеры 1 и тетрамеры 2;
- во вторую группу выделим димеры, тримеры и тетрамеры «линейного» строения. Это димеры 3, димеры 4 и димеры 5; тримеры 3; тетрамеры 3;
- в третью группу были отнесены все оставшиеся димеры, тримеры и тетрамеры. Это димеры 6, димеры 7 и димеры 8; тримеры 4 и тримеры 5; тетрамеры 4 и тетрамеры 5. Для них характерны «линейные» взаимодействия и отсутствуют «стопочные» между «головами» молекул. Кроме того, видно, что в данном случае образуются $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействия отличные от «стопочных», мы назвали их «внутренние» (на рис.7.21 для димеров 6, димеров 7 и димеров 8 отмечены стрелками) и «внешние» (расположены на периферии молекул).

Для всех соединений, представленных на рис. 7.21, были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. При вычислениях параметров кластеризации, как и ранее, использовали стандартные выражения, приведенные ранее. Полученные значения приведены в табл. 7.10.

Исходя из полученных данных, были построены частные корреляционные зависимости термодинамических параметров кластеризации от числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий и от числа межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами. Параметры этих корреляций представлены в табл.7.11.

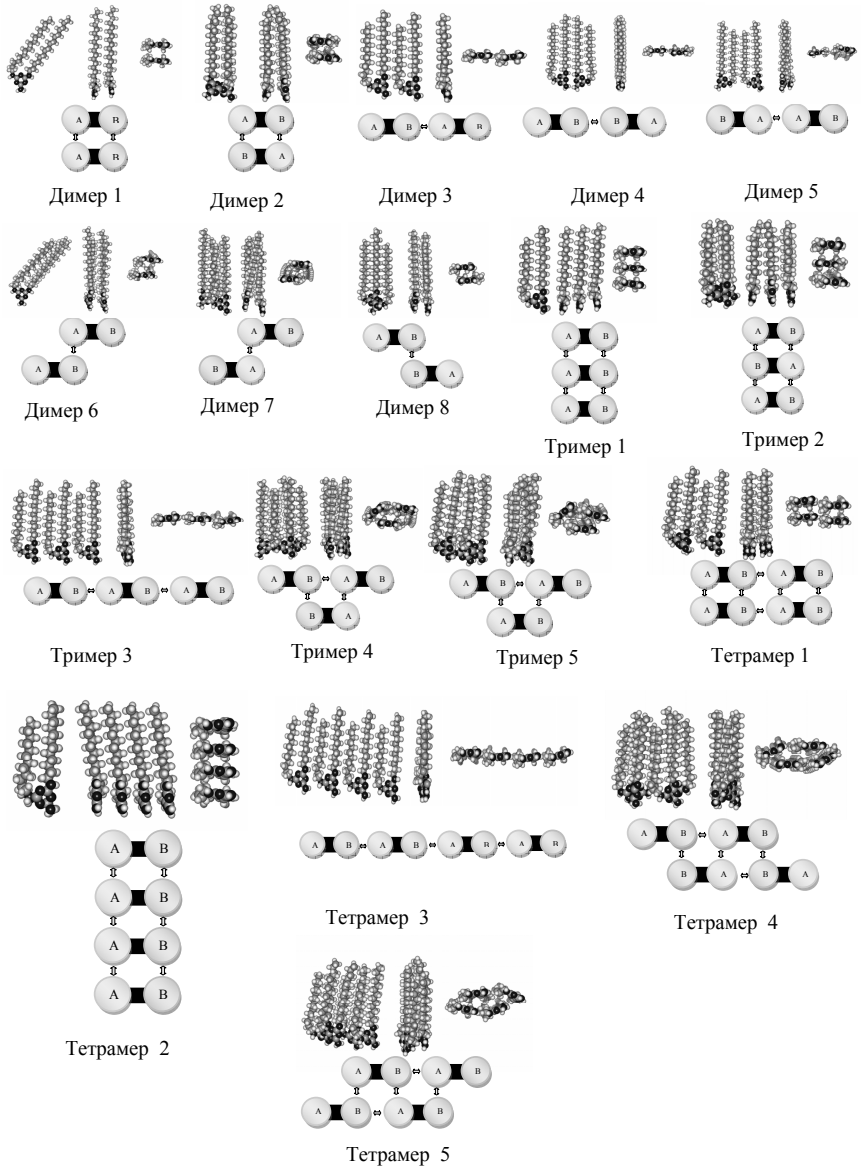


Рис. 7.21. Оптимизированные структуры димеров, тримеров и тетрамеров замещенного меламина

Таблица 7.10. Стандартные термодинамические характеристики кластеров производных меланина ($\Delta H_{298,m}^0$, $\Delta H_{298,m}^{Cl}$ и $\Delta G_{298,m}^0$ в кДж/моль, $S_{298,m}^0$ и $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ в Дж/(моль·К))

n	$\Delta H_{298,m}^0$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$S_{298,m}^0$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$	n	$\Delta H_{298,m}^0$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$S_{298,m}^0$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
Димер 1						Димер 5					
9	-635.92	-82.43	1514.22	-300.50	7.12	9	-594.77	-41.28	1642.39	-172.34	10.07
10	-754.55	-93.44	1588.24	-332.75	5.72	10	-702.76	-41.64	1699.80	-221.20	24.27
11	-858.55	-102.95	1708.47	-307.25	-11.39	11	-806.55	-50.95	1792.09	-223.64	15.69
12	-977.70	-114.28	1774.64	-377.61	-1.75	12	-914.92	-51.50	1910.41	-241.84	20.57
13	-1081.79	-123.88	1890.54	-345.77	-20.84	13	-1018.95	-61.03	1935.18	-301.13	28.71
14	-1200.87	-135.19	1960.35	-394.35	-17.67	14	-1127.55	-61.86	2041.90	-312.80	31.35
15	-1305.02	-144.79	2080.33	-381.02	-31.24	15	-1231.53	-71.30	2121.77	-339.58	29.90
16	-1424.04	-156.11	2105.19	-482.48	-12.33	16	-1339.91	-71.98	2220.56	-367.11	37.42
Димер 2						Димер 6					
9	-623.87	-70.38	1519.49	-295.24	17.60	9	-650.41	-96.93	1472.05	-342.67	5.19
10	-734.25	-73.13	1629.79	-291.20	13.65	10	-772.86	-111.75	1531.71	-389.29	4.26
11	-845.26	-89.66	1735.18	-280.54	-6.06	11	-876.34	-120.74	1637.53	-378.20	-8.04
12	-957.02	-93.60	1818.71	-333.55	5.79	12	-999.87	-136.45	1700.90	-451.36	-1.94
13	-1068.10	-110.19	1912.77	-323.54	-13.77	13	-1103.32	-145.40	1807.89	-428.42	-17.73
14	-1179.84	-114.15	2012.73	-341.97	-12.24	14	-1227.04	-161.35	1867.66	-487.04	-16.21
15	-1291.21	-130.98	2111.75	-349.60	-26.80	15	-1330.53	-170.30	1967.89	-493.46	-23.25
16	-1402.66	-134.73	2144.43	-443.23	-2.65	16					
Димер 3						Димер 7					
9	-592.01	-38.52	1613.11	-201.60	21.55	9	-662.65	-109.16	1459.43	-355.29	-3.29
10	-701.99	-40.87	1717.50	-203.49	19.76	10	-778.15	-117.04	1534.30	-386.69	-1.80
11	-803.89	-48.30	1829.39	-186.33	7.23	11	-887.13	-131.53	1616.33	-399.39	-12.51
12	-914.17	-50.75	1922.77	-229.48	17.62	12	-1003.23	-139.81	1698.62	-453.63	-4.63

13	-1016.53	-58.60	1968.32	-267.98	21.25	13	-1112.65	-154.73	1784.78	-451.53	-20.18
14	-1124.94	-59.24	2081.82	-272.87	22.07	14	-1229.29	-163.60	1857.94	-496.76	-15.57
15	-1228.13	-67.90	2167.79	-293.55	19.57	15	-1338.91	-178.67	1932.57	-528.78	-21.10
16	-1337.42	-69.48	2230.84	-356.82	36.84	16	-1455.01	-187.08	1959.63	-628.03	0.07
Димер 4											
Димер 8											
9	-591.16	-37.67	1609.87	-204.85	23.37	9	-652.78	-99.29	1465.90	-348.82	4.66
10	-708.70	-47.59	1686.74	-234.25	22.22	10	-773.89	-112.78	1524.99	-396.00	5.23
11	-802.91	-47.31	1814.93	-200.79	12.52	11	-877.88	-122.29	1651.95	-363.77	-13.88
12	-921.17	-57.76	1881.29	-270.96	22.99	12	-999.65	-136.24	1690.32	-461.93	1.42
13	-1015.31	-57.40	2012.56	-223.74	9.28	13	-1103.69	-145.77	1816.03	-420.28	-20.53
14	-1133.78	-68.09	2034.76	-319.94	27.25	14	-1225.46	-159.77	1855.79	-498.91	-11.09
15	-1227.86	-67.63	2154.55	-306.79	23.79	15	-1329.58	-169.35	1974.72	-486.63	-24.34
16	-1346.28	-78.35	2217.08	-370.58	32.08	16	-1451.31	-183.38	2018.46	-569.21	-13.76
Тример 1											
Тример 3											
9	-1000.36	-170.13	2073.93	-648.15	23.02	9	-913.22	-82.99	2244.92	-477.16	59.21
10	-1178.37	-186.70	2232.70	-648.79	6.64	10	-1074.51	-82.83	2378.22	-503.27	67.14
11	-1339.28	-205.89	2361.69	-661.89	-8.64	11	-1234.23	-100.83	2530.70	-492.88	46.05
12	-1523.78	-228.65	2454.53	-773.86	1.96	12	-1397.99	-102.86	2667.79	-560.59	64.20
Тример 2											
Тример 4											
9	-969.41	-139.18	2155.18	-566.90	29.75	9	-1026.47	-196.25	2094.23	-627.85	-9.15
10	-1148.59	-156.92	2306.98	-574.51	14.29	10	-1208.05	-216.38	2204.44	-677.05	-14.62
11	-1310.53	-177.13	2362.76	-660.83	19.79	11	-1376.06	-242.67	2275.25	-748.34	-19.66
12	-1492.60	-197.48	2501.79	-726.59	19.05	12	-1558.82	-263.69	2386.16	-842.22	-12.71
13	-1654.24	-217.36	2593.30	-761.16	9.46	13	-1727.03	-290.16	2511.30	-843.17	-38.89
14	-1836.94	-238.41	2773.90	-758.15	-12.48	14	-1910.00	-311.47	2625.94	-906.10	-41.45
15	-1997.64	-257.30	2943.41	-748.61	-34.21	15	-2078.91	-338.56	2695.54	-996.48	-41.61
16	-2182.00	-280.11	3017.22	-864.28	-22.55	16	-2261.52	-359.63	2857.41	-1024.08	-54.45
Тример 5											
Тример 1											
9	-1015.43	-185.20	2032.12	-689.96	20.41	9	-1349.91	-242.94	2690.37	-939.07	36.90

10	-1193.02	-201.35	2167.34	-714.16	11.47	10	-1590.83	-268.60	2861.87	-980.12	23.47
11	-1364.70	-231.30	2239.28	-784.31	2.42	11	-1815.71	-304.52	3052.70	-978.74	-12.85
12	-1541.65	-246.52	2364.78	-863.60	10.83	12	-2057.79	-330.95	3209.13	-1095.38	-4.53
13	-1714.80	-277.93	2474.64	-879.82	-15.74	13	-2282.87	-367.03	3377.03	-1095.59	-40.54
14	-1890.58	-292.05	2592.69	-939.36	-12.12	14	-2525.00	-393.62	3529.75	-1179.64	-42.08
15	-2063.18	-322.84	2707.12	-984.91	-29.34	15	-2751.08	-430.62	3714.47	-1208.23	-70.57
16	-1015.43	-185.20	2032.12	-689.96	20.41	16					
Тетрамер 2											
Тетрамер 3											
9	-1361.94	-254.97	2597.07	-1032.37	52.68	9	-1223.39	-116.42	2912.65	-716.80	97.18
10	-1600.02	-277.79	2804.11	-1037.88	31.50	10	-1442.99	-120.76	3105.61	-736.38	98.68
11	-1823.47	-312.27	2921.78	-1109.66	18.41	11	-1656.15	-144.95	3317.65	-713.79	67.76
12	-2068.87	-342.03	3105.34	-1199.17	15.32	12	-1878.24	-151.41	3463.66	-840.85	99.17
Тетрамер 4											
Тетрамер 5											
9	-1387.93	-280.96	2607.39	-1022.05	27.83	9	-1358.39	-251.42	2610.78	-1018.66	52.15
10	-1633.77	-311.54	2732.20	-1109.79	0.16	10	-1611.43	-289.20	2726.43	-1115.56	43.24
11	-1857.65	-346.45	2904.93	-1126.52	-42.10	11	-1833.91	-322.72	2900.01	-1131.43	14.45
12	-2105.50	-378.66	3040.89	-1263.62	-55.15	12	-2083.90	-357.06	3050.16	-1254.35	16.73
13	-2329.63	-413.80	3212.46	-1260.16	-103.43	13	-2306.40	-390.56	3188.82	-1283.80	-7.99
14	-2577.05	-445.67	3323.04	-1386.36	-119.71	14					
15	-2801.65	-481.19	3282.11	-1640.59	-91.22	15					
16	-3050.94	-515.08	3627.77	-1547.56	-172.79	16					

Таблица 7.11. Параметры частных корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации замещенных меламина от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий (объем выборки $N=11$)

Кластер	Характеристика	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	S
Димер 1	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	1.18 ± 0.86	-10.48 ± 0.07	0.474
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-126.38 ± 56.57	-20.77 ± 4.83	31.27
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	38.83 ± 16.11	-4.27 ± 1.37	8.90
Димер 2	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-10.38 ± 3.10	-10.19 ± 0.33	2.11
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-181.48 ± 51.06	-16.76 ± 5.51	34.82
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	43.70 ± 13.06	-5.20 ± 1.41	8.91
Димер 3	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-10.84 ± 1.62	-9.64 ± 0.34	1.10
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-57.82 ± 40.54	-43.04 ± 8.74	27.65
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	6.39 ± 11.28	3.19 ± 2.43	7.69
Димер 4	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	3.36 ± 0.48	-10.18 ± 0.07	0.27
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-4.91 ± 42.76	-43.59 ± 6.98	24.19
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	4.82 ± 12.31	2.81 ± 2.01	6.97
Димер 5	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-1.03 ± 0.69	-10.07 ± 0.12	0.39
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	26.72 ± 34.73	-54.40 ± 6.19	19.57
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-8.99 ± 9.86	6.14 ± 1.76	5.55
Димер 6	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-6.20 ± 1.25	-8.18 ± 0.08	0.62
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-158.16 ± 32.17	-16.94 ± 2.01	16.01
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	40.93 ± 10.40	-3.13 ± 0.65	5.18
Димер 7	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-15.54 ± 0.94	-7.77 ± 0.05	0.52
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-69.90 ± 53.82	-23.09 ± 3.10	29.78
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	5.28 ± 15.36	-0.89 ± 0.89	8.50
Димер 8	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-13.32 ± 1.69	-7.74 ± 0.10	0.99
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-132.33 ± 46.15	-18.84 ± 2.73	27.08
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	26.12 ± 15.10	-2.13 ± 0.89	8.87
Тример 1	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-12.86 ± 9.39	-9.73 ± 0.49	2.19
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-312.48 ± 178.23	-19.51 ± 9.32	41.66
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	80.26 ± 44.12	-3.92 ± 2.31	10.31
Тример 2	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-16.62 ± 1.77	-10.07 ± 0.09	1.17
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-336.82 ± 54.11	-19.52 ± 2.77	35.88
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	83.75 ± 15.79	-4.26 ± 0.81	10.47
Тример 3	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-26.10 ± 3.59	-9.47 ± 0.51	1.02

	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-380.66 ± 128.28	-18.26 ± 18.14	36.28
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	87.33 ± 35.02	-4.03 ± 4.95	9.91
Тример 4	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-14.78 ± 2.02	-9.55 ± 0.07	1.16
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-193.85 ± 38.50	-23.25 ± 1.38	22.02
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	42.49 ± 11.09	-2.62 ± 0.40	6.35
	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-28.29 ± 3.51	-9.17 ± 0.14	1.87
Тример 5	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-341.92 ± 33.49	-20.37 ± 1.35	17.89
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	73.59 ± 12.39	-3.10 ± 0.49	6.61
Тетрамер 1	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-16.45 ± 6.01	-10.39 ± 0.19	3.07
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-595.86 ± 64.33	-15.45 ± 2.06	32.89
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	161.11 ± 14.30	-5.78 ± 0.46	7.31
	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-15.87 ± 15.26	-9.86 ± 0.53	3.57
Тетрамер 2	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-551.201 ± 131.22	-19.07 ± 4.57	30.67
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	148.38 ± 27.39	-4.17 ± 0.95	6.40
Тетрамер 3	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-29.83 ± 13.74	-9.86 ± 1.29	3.89
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-574.38 ± 227.26	-16.91 ± 21.43	64.28
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	141.33 ± 55.59	-4.82 ± 5.24	15.72
	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-29.93 ± 3.58	-9.65 ± 0.09	2.08
Тетрамер 4	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-368.84 ± 120.72	-24.36 ± 3.11	70.08
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	79.98 ± 36.41	-2.39 ± 0.93	21.14
Тетрамер 5	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	-28.41 ± 11.56	-9.86 ± 0.38	4.24
	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	-598.36 ± 89.80	-18.87 ± 2.97	32.94
	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	149.89 ± 17.76	-4.23 ± 0.59	6.52

Видим, что угловые коэффициенты близки к соответствующим величинам, рассчитанным ранее для других классов ПАВ (см. [26, 33-35, 39, 42, 43]), что указывает на одинаковый характер образующихся межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий. Кроме того, близость угловых коэффициентов (см. табл. 7.11) частных корреляций позволяет объединить эти корреляции в общую. Ввиду того, что наиболее вероятный путь образования кластеров протекает через образование «стопочных» структур, кластеры «линейного» строения в корреляцию не включены. Ниже представлены объединенные корреляционные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий и числа взаимодействий между функциональными группами для кластеров, которые способны участвовать в процессах образования кластеров большой размерности.

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -(7.03 \pm 0.13) \cdot K_a' - (10.50 \pm 0.13) \cdot K_a + (1.11 \pm 1.31) \cdot n_1 - (4.47 \pm 1.34) \cdot n_2 - (8.08 \pm 1.09) \cdot n_3 - (10.45 \pm 0.99) \cdot n_6 - (10.14 \pm 1.52) \cdot n_7 - (3.47 \pm 1.22) \cdot n_8$$

[N=86; R = 0.999; S = 3.55 кДж/моль]; (7.21)

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = -(18.89 \pm 1.16) \cdot K_a' - (18.68 \pm 1.16) \cdot K_a - (175.43 \pm 11.81) \cdot n_1 - (173.96 \pm 12.03) \cdot n_2 - (78.37 \pm 9.78) \cdot n_3 - (147.63 \pm 8.96) \cdot n_6 - (122.83 \pm 13.64) \cdot n_7 - (130.46 \pm 10.96) \cdot n_8$$

[(N=86; R = 0.999; S = 31.80 Дж/(моль·К)]. (7.22)

где K_a – число межмолекулярных «стопочных», «линейных» и «внутренних» СН…НС-взаимодействий;

K_a' – число межмолекулярных «внешних» СН…НС-взаимодействий в кластерах типа димеров 6, димеров 7 и димеров 8;

n_i – число взаимодействий между триазиновыми кольцами в кластере как в димере i ($i = 1, 2, 3, 6, 7, 8$), индекс i соответствует номеру димера (см. рис. 7.21)

Величины угловых коэффициентов при K_a хорошо согласуются с соответствующими параметрами для спиртов [26-29], карбоновых кислот [33], тиоспиртов [34], аминов [35]. В дальнейшем это позволит объединить термодинамические параметры кластеризации всех перечисленных классов ПАВ в общую суперпозиционно-аддитивную схему.

7.3.3 Большие и бесконечные кластеры

На основе представленных выше регрессионных зависимостей (7.21) и (7.22), рассчитали термодинамические параметры кластеризации больших и бесконечномерных кластеров. Ниже рассмотрены пять вариантов взаимной ориентации молекул в кластерах любой размерности, в том числе бесконечных пленок.

Для первого из рассмотренных нами кластеров характерно взаимное расположение мономеров как в тетрамерах 1 (см. рис. 7.22). Видно, что в данном кластере межмолекулярные водород-водородные взаимодействия могут осуществляться двумя способами: первый – СН…НС-взаимодействие между А и А и В и В цепями соседних молекул (как в димерах 1); второй – между В и А радикалами соседних молекул (как в Димерах 3). Из рис. 7.22 видно, что число взаимодействий между триазиновыми кольцами равно:

$$n_1 = q \cdot (p-1), \quad n_3 = p \cdot (q-1). \quad (7.23)$$

Кластер такого типа содержит такие же СН··НС-взаимодействия как и в димерах 1 и димерах 3 соответственно их число равно: $n-1$ и $\{(n-3)/2\}$, где n – число атомов углерода в одной цепи мономера, а фигурная скобка обозначает целую часть числа. Тогда, нетрудно определить число межмолекулярных СН··НС-взаимодействий в кластере произвольного размера (рис.7.22, кластер I):

$$K_a = (n-1) \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1). \quad (7.24)$$

При подстановке (7.23) и (7.24) в (7.21) и (7.22) получим корреляционные зависимости для энтальпии и энтропии кластеризации для кластера с произвольными p и q :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} &= - (10.50 \pm 0.13) \cdot [(n-1) \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] + (1.11 \pm 1.31) \cdot q \cdot (p-1) - \\ &- (8.08 \pm 1.09) \cdot p \cdot (q-1) \\ \Delta S_{298,m}^{Cl} &= - (18.68 \pm 1.16) \cdot [(n-1) \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] - (175.42 \pm 11.82) \cdot q \cdot (p-1) - \\ &- (78.37 \pm 9.78) \cdot p \cdot (q-1) \end{aligned} \quad (7.25)$$

С учетом того, что $\Delta G_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298,m}^{Cl}$, корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации от числа межмолекулярных СН··НС-взаимодействий может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298,m}^{Cl} &= - (4.93 \pm 0.48) \cdot [(n-1) \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] + \\ &+ (53.38 \pm 4.83) \cdot q \cdot (p-1) + (15.27 \pm 4.00) \cdot p \cdot (q-1) \end{aligned} \quad (7.26)$$

Для перехода к параметрам бесконечных кластеров, необходимо определить число СН··НС-взаимодействий в бесконечном кластере, приходящихся на одну молекулу замещенного меламина, т.е. разделить выражения (7.24)-(7.27) на $p \cdot q$ и, в полученных формулах, устремить число молекул в кластере к бесконечности. Для кластера, содержащего А-А и В-В-взаимодействий радикалов ($p=\infty$, $q=\infty$), формулы (7.23) и (7.24), приобретут вид:

$$n_{1\infty}/m = 1 \qquad n_{3\infty}/m = 1 \qquad K_{a\infty,m} = (n-1) + \{(n-3)/2\} \quad (7.27)$$

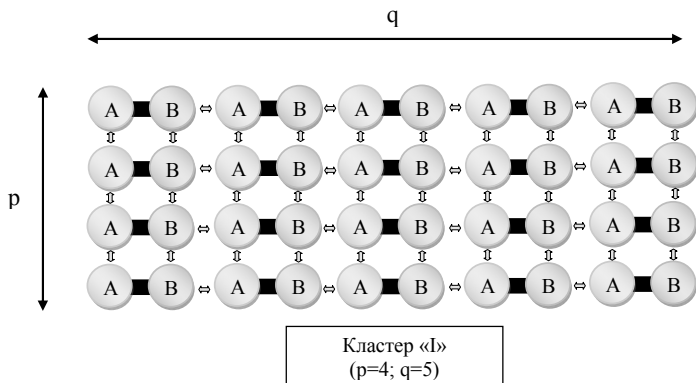


Рис. 7.22. Схематичное изображение возможной структуры 2D-пленки замещенных меламина: Кластер I

При подстановке выражений (7.27) в общие корреляционные зависимости для энтальпии (формула (7.21)) и энтропии (формула (7.22)) кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера, получим соответствующие зависимости для 2D-пленки ($p=\infty, q=\infty$):

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -10.50 \cdot [(n-1) + \{(n-3)/2\}] - 6.97, \text{ кДж/моль} \quad (7.28)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.68 \cdot [(n-1) + \{(n-3)/2\}] - 253.79, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Тогда, корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий может быть записана:

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -4.93 \cdot [(n-1) + \{(n-3)/2\}] + 68.65, \text{ кДж/моль} \quad (7.29)$$

2. Кластер второго типа содержит межмолекулярные взаимодействия между «хвостами» и «головами» молекул идентичные соответствующим взаимодействиям в димерах 2 и димерах 3 (см. рис. 7.23). Рассчитаем их количество:

$$n_2 = q \cdot (p-1) \quad n_3 = p \cdot (q-1) \quad (7.30)$$

Тогда число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий в подобном кластере можно выразить следующим образом:

$$K_a = 2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) \quad (7.31)$$

При подстановке (7.30) и (7.31) в (7.21) и (7.22) получим корреляционные зависимости для энтальпии и энтропии кластеризации для кластера с произвольными p и q :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} = & - (10.50 \pm 0.13) \cdot [2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] - \\ & - (4.87 \pm 1.34) \cdot q \cdot (p-1) - (8.08 \pm 1.09) \cdot p \cdot (q-1) \end{aligned} \quad (7.32)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,m}^{Cl} = & - (18.68 \pm 1.16) \cdot [2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] - \\ & - (173.95 \pm 12.03) \cdot q \cdot (p-1) - (78.37 \pm 9.78) \cdot p \cdot (q-1) \end{aligned}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298,m}^{Cl} = & - (4.93 \pm 0.48) \cdot [2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot q \cdot (p-1) + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] + \\ & + (46.97 \pm 4.92) \cdot q \cdot (p-1) + (15.27 \pm 4.00) \cdot p \cdot (q-1) \end{aligned} \quad (7.33)$$

Для перехода к параметрам бесконечных кластеров, берем предел от числа СН··НС-взаимодействий в кластере, приходящихся на одну молекулу замещенного меламина, при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности:

$$n_{2\infty}/m = 1 \quad n_{3\infty}/m = 1 \quad K_{a\infty}/m = 3 \cdot \{(n-3)/2\} \quad (7.34)$$

Подставим зависимости (7.34) в (7.21) (7.22). Тогда энтальпия и энтропия кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера, для кластера с $p=\infty$, $q=\infty$ могут быть записаны:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = & -10.50 \cdot (3 \cdot \{(n-3)/2\}) - 12.95, \text{ кДж/моль} \\ \Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = & - 18.68 \cdot (3 \cdot \{(n-3)/2\}) - 252.32, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \end{aligned} \quad (7.35)$$

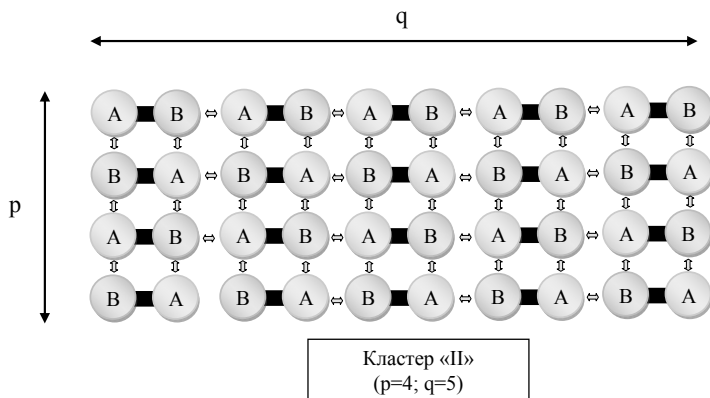


Рис. 7.23. Схематичное изображение возможной структуры 2D-пленки замещенных меламина: Кластер II

Тогда, корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий для бесконечного кластера может быть записана:

$$\Delta G_{298, \infty}^{Cl} / m = -4.93 \cdot [3 \cdot \{(n-3)/2\}] + 62.24, \text{ кДж/моль} \quad (7.36)$$

3. Третий тип 2D-пленок построен на основе Димеров 1, Димеров 2 и димеров 3 (см.рис. 7.24). Количество взаимодействие между «головами» может быть рассчитано по формулам:

$$n_1 = \{p/2\} \cdot q \quad n_2 = \{(p-1)/2\} \cdot q \quad n_3 = p \cdot (q-1) \quad (7.37)$$

Число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий в кластере произвольного размера данного строения (рис.7.24):

$$K_a = (n-1) \cdot \{p/2\} \cdot q + 2 \cdot (n-3)/2 \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) \quad (7.38)$$

При подстановке (7.37) и (7.38) в (7.21) и (7.22), получим корреляционные зависимости для энтальпии и энтропии кластеризации для кластера с произвольными p и q :

$$\begin{aligned}
\Delta H_{298,m}^{Cl} = & - (10.50 \pm 0.13) \cdot [(n-1) \cdot \{p/2\} \cdot q + 2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q + \\
& + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] + (1.11 \pm 1.31) \cdot \{p/2\} \cdot q - (4.87 \pm 1.34) \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q - \\
& - (8.08 \pm 1.09) \cdot p \cdot (q-1), \\
\Delta S_{298,m}^{Cl} = & - (18.68 \pm 1.16) \cdot [(n-1) \cdot \{p/2\} \cdot q + 2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q + \\
& + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] - (175.42 \pm 11.82) \cdot \{p/2\} \cdot q - (173.95 \pm 12.03) \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q - \\
& - (78.37 \pm 9.78) \cdot p \cdot (q-1).
\end{aligned}
\tag{7.39}$$

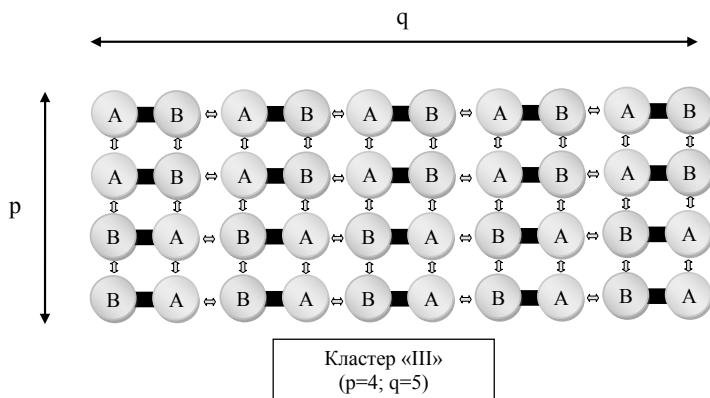


Рис. 7.24. Схематичное изображение возможной структуры 2D-пленки замещенных меламина: Кластер III

Тогда:

$$\begin{aligned}
\Delta G_{298,m}^{Cl} = & - (4.93 \pm 0.48) \cdot [(n-1) \cdot \{p/2\} \cdot q + 2 \cdot \{(n-3)/2\} \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q + \\
& + \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1)] + (53.38 \pm 4.83) \cdot \{p/2\} \cdot q + (46.97 \pm 4.92) \cdot \{(p-1)/2\} \cdot q + \\
& + (15.27 \pm 4.00) \cdot p \cdot (q-1)
\end{aligned}
\tag{7.40}$$

Аналогично вышеприведенным случаям перейдем к параметрам бесконечного кластера:

$$n_{1\infty}/m = 0.5, \quad n_{2\infty}/m = 0.5, \quad n_{3\infty}/m = 1, \quad K_{a\infty}/m = 0.5 \cdot (n-1) + 2 \cdot \{(n-3)/2\} \tag{7.41}$$

Подставим зависимости (7.41) в (7.21) (7.22):

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = - 10.50 \cdot [0.5 \cdot (n-1) + 2 \cdot \{(n-3)/2\}] - 9.96, \text{ кДж/моль} \tag{7.42}$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = -18.68 \cdot [0.5 \cdot (n-1) + 2 \cdot \{(n-3)/2\}] - 253.06, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Тогда, корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации от числа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий может быть записана:

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -4.93 \cdot [0.5 \cdot (n-1) + 2 \cdot \{(n-3)/2\}] + 65.45, \text{ кДж/моль.} \quad (7.43)$$

4. Четвертый тип кластеров отличается по своему строению от рассмотренных ранее (см. рис. 7.25). Это связано с тем, что он построен на основе димеров 3 и димеров 6, последние из которых содержат «внешние» СН \cdots НС-взаимодействия между углеводородными радикалами, их число обозначено как K_a' .

Число взаимодействий между «головами», исходя из рис. 7.25 может быть рассчитано по формулам:

$$n_3 = p \cdot (q-1) \qquad n_6 = (p-1) \cdot (2q-1) \quad (7.44)$$

Тогда, число межмолекулярных «линейных» и «внутренних» СН \cdots НС-взаимодействий (K_a) и число «внешних» взаимодействий (K_a') в кластере произвольного размера данного строения равно:

$$\begin{aligned} K_a &= \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \{(n-2)/2\} \cdot (p-1) \cdot (2q-1) \\ K_a' &= \{p/2\} \cdot (n-1) \end{aligned} \quad (7.45)$$

При подстановке (7.44) и (7.45) в (7.21) и (7.22), получим корреляционные зависимости для энтальпии и энтропии кластеризации, приходящиеся на одну молекулу для кластера с произвольными p и q :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} &= -(7.03 \pm 0.13) \cdot \{p/2\} \cdot (n-1) - [10.50 \pm 0.13] \cdot \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \\ &+ \{(n-2)/2\} \cdot (p-1) \cdot (2q-1) - (8.08 \pm 1.09) \cdot p \cdot (q-1) - (10.45 \pm 0.99) \cdot (p-1) \cdot (2q-1) \end{aligned} \quad (7.46)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,m}^{Cl} &= -(18.89 \pm 1.16) \cdot \{p/2\} \cdot (n-1) - (18.68 \pm 1.16) \cdot [\{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \\ &+ \{(n-2)/2\} \cdot (p-1) \cdot (2q-1)] - (78.37 \pm 9.78) \cdot p \cdot (q-1) - (147.63 \pm 8.96) \cdot (p-1) \cdot (2q-1) \end{aligned}$$

Тогда энергии Гиббса кластеризации от числа межмолекулярных СН \cdots НС-будет зависеть следующим образом:

$$\Delta G_{298,m}^{Cl} = - (1.40 \pm 0.47) \cdot \{p/2\} \cdot (n-1) - (4.93 \pm 0.48) [\{ (n-3)/2 \} \cdot p \cdot (q-1) + \{ (n-2)/2 \} \cdot (p-1) \cdot (2q-1)] + (15.27 \pm 4.00) \cdot q \cdot (p-1) + (33.54 \pm 3.66) \cdot (p-1) \cdot (2q-1) \quad (7.47)$$

Переходя к параметрам бесконечных кластеров ($p=\infty, q=\infty$), получим:

$$n_{3\infty}/m = 1, \quad n_{6\infty}/m = 2, \quad K_{ac\infty}/m = \{ (n-3)/2 \} + 2 \cdot \{ (n-2)/2 \}, \quad K_{a'\infty}/m = 0 \quad (7.48)$$

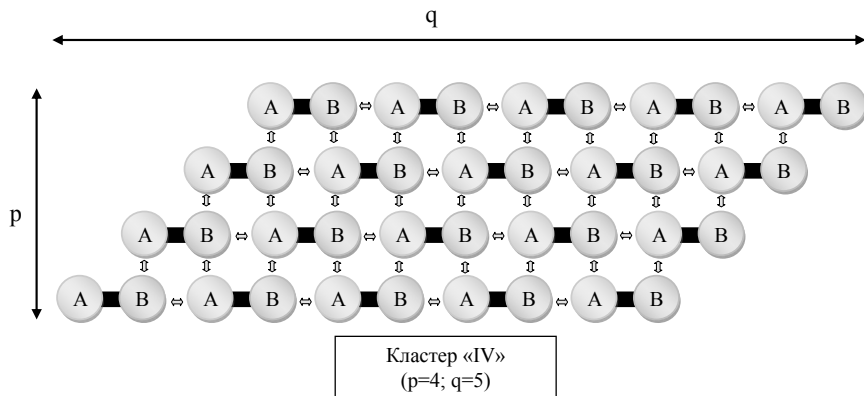


Рис. 7.25. Схематичное изображение возможной структуры 2D-пленки замещенных меламина: Кластер IV

Как и следовало предполагать, число «внешних» СН \cdots НС-взаимодействий на один мономер между углеводородными радикалами в бесконечном кластере стремится к 0. Подставив (7.48) в (7.21) и (7.22), получим зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от длины углеводородного остова, приходящиеся на молекулу мономера, для кластера с $p=\infty, q=\infty$:

$$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}/m = -10.50 \cdot [\{ (n-3)/2 \} + 2 \cdot \{ (n-2)/2 \}] - 28.98, \text{ кДж/моль} \quad (7.49)$$

$$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}/m = -18.68 \cdot [\{ (n-3)/2 \} + 2 \cdot \{ (n-2)/2 \}] - 373.63, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

По аналогии с предыдущими случаями запишем зависимость энергии Гиббса кластеризации от числа длины углеводородной цепи:

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = -4.93 \cdot [\{ (n-3)/2 \} + 2 \cdot \{ (n-2)/2 \}] + 82.36, \text{ кДж/моль} \quad (7.50)$$

5. Пятый тип рассматриваемых кластеров содержит те же типы межмолекулярных взаимодействий, что и Димеры 3, 7 и 8 (см. рис. 7.26). Как и в предыдущем случае, для данного типа кластеров характерно наличие «внешних» и «внутренних» $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействия между углеводородными цепями, которые необходимо учитывать при расчетах термодинамических параметров малых кластеров и которыми можно пренебречь при проведении расчетов для бесконечных 2D-пленок.

Число взаимодействий между триазиновыми кольцами может быть рассчитано по формулам:

$$n_3 = p \cdot (q-1) \quad n_7 = q \cdot (p-1) - \{(p-1)/2\} \quad n_8 = q \cdot (p-1) - \{p/2\} \quad (7.51)$$

Рассчитаем количество межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в данном кластере произвольного размера:

$$K_a = \{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \{(n/2)\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{(p-1)/2\}] + \{(n+1)/2\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{p/2\}] \\ K_a' = 2 \cdot \{(n-2)/2\} \cdot \{p/2\} \quad (7.52)$$

При подстановке (7.52) в (7.21) и (7.22) получим:

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -2 \cdot (7.03 \pm 0.13) \cdot \{(n-2)/2\} \cdot \{p/2\} - (10.50 \pm 0.13) \cdot [\{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \\ + \{(n/2)\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{(p-1)/2\}] + \{(n+1)/2\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{p/2\}] - \\ - (8.08 \pm 1.09) \cdot p \cdot (q-1) - (10.14 \pm 1.51) \cdot q \cdot (p-1) - (3.47 \pm 1.21) \cdot (p-1) \cdot (q-1)] \quad (7.53)$$

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = -2 \cdot (18.89 \pm 1.16) \cdot \{(n-2)/2\} \cdot \{p/2\} - (18.68 \pm 1.16) \cdot [\{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \\ + \{(n/2)\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{(p-1)/2\}] + \{(n+1)/2\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{p/2\}] - \\ - (78.37 \pm 9.78) \cdot p \cdot (q-1) - (122.83 \pm 13.64) \cdot q \cdot (p-1) - (130.45 \pm 10.96) \cdot (p-1) \cdot (q-1)]$$

Тогда:

$$\Delta G_{298,m}^{Cl} = -2 \cdot (1.40 \pm 0.47) \cdot \{(n-2)/2\} \cdot \{p/2\} - (4.93 \pm 0.48) \cdot [\{(n-3)/2\} \cdot p \cdot (q-1) + \\ + \{(n/2)\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{(p-1)/2\}] + \{(n+1)/2\} \cdot [q \cdot (p-1) - \{p/2\}] + \\ + (15.27 \pm 4.00) \cdot p \cdot (q-1) + (26.46 \pm 5.57) \cdot q \cdot (p-1) + (35.40 \pm 4.47) \cdot (p-1) \cdot (q-1)] \quad (7.54)$$

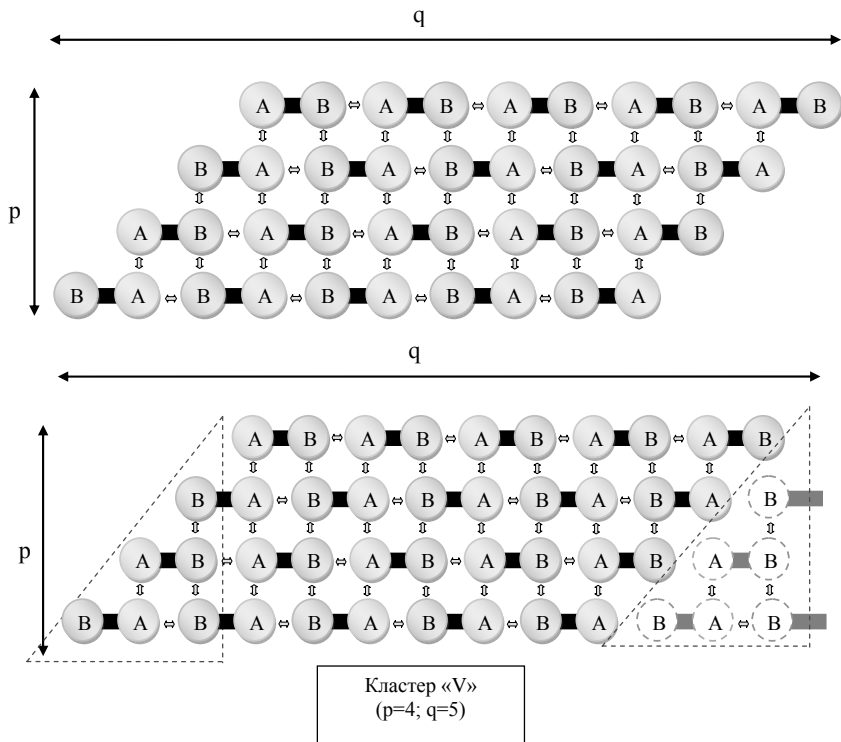


Рис. 7.26. Схематичное изображение возможных структур 2D-пленок замещенных меламина: Кластер V

Переходя к параметрам бесконечных кластеров ($p=\infty$, $q=\infty$), получим:

$$n_{3\infty}/m=1, \quad n_{7\infty}/m=1, \quad n_{6\infty}/m=1, \quad K_{a\infty}/m=n+\{(n-3)/2\}, \quad K'_{a\infty}/m=0 \quad (7.55)$$

При подстановке (7.55) в (7.21) и (7.22) рассчитаем параметры кластеризации для кластера $p=\infty$, $q=\infty$:

$$\begin{aligned} \Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m &= -10.50 \cdot [n + \{(n-3)/2\}] - 21.69, \text{ кДж/моль} \\ \Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m &= -18.68 \cdot [n + \{(n-3)/2\}] - 331.65, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \end{aligned} \quad (7.56)$$

Тогда:

$$\Delta G_{298,00}^{Cl}/m = -4.93 \cdot [n + \{(n-3)/2\}] + 77.14, \text{ кДж/моль} \quad (7.57)$$

На рис. 7.27 представлены зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, бесконечных кластеров от длины углеводородного радикала образующих их мономеров. Видим, что самопроизвольная кластеризация для кластеров I начинается при длине углеводородного радикала 10-11 атомов углерода в цепи; для кластеров II – при длине цепи в 12-13 атомов углерода, кластеров III – 11-12 атомов углерода, для кластеров IV – при длине 14-15 атомов в цепи, для кластеров V – при длине 11-12 атомов углерода. Из результатов расчета следует, что энергетически более выгодно образование кластеров I, которые, видимо, и реализуются на практике. Образование кластеров других типов маловероятно.

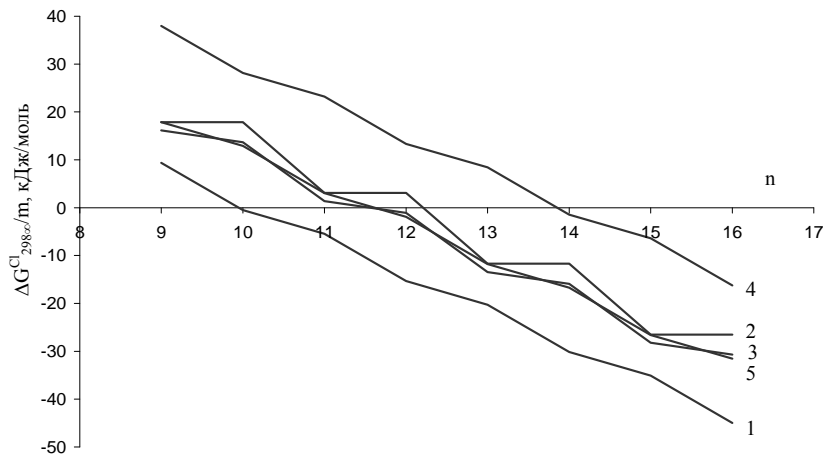


Рис. 7.27. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины углеводородной цепи для пяти типов 2D-пленок замещенного меламина (1 – кластер I; 2 – кластер II; 3 – кластер III; 4 – кластер IV; 5 – кластер V)

Исходя из структур кластеров, представленных на рис. 7.22-7.26, можно предположить, что термодинамические параметры кластеров первого и пятого

типа будут близки (а для бесконечного кластера совпадать) за счет того, что межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействия в обоих кластерах образуются между

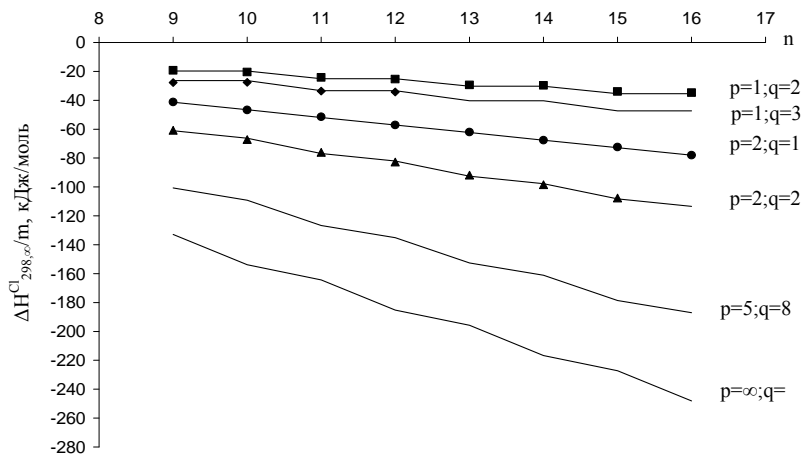


Рис. 7.28. Зависимость изменения энтальпии кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины углеводородной цепи для кластеров производных меламина

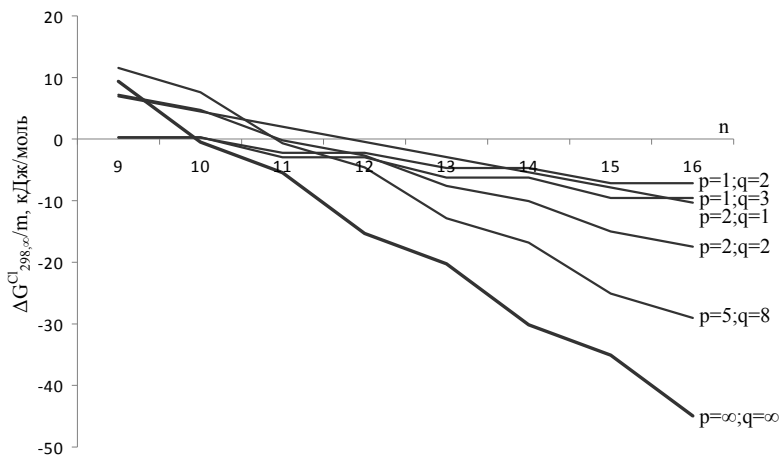


Рис. 7.29. Зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины углеводородной цепи для кластеров производных меламина

А и А, а также В и В углеводородными цепями и кластер первого типа может быть получен из кластера пятого типа путем параллельного переноса прямоугольного треугольника, находящегося на рис. 7.26 (кластер V) слева. При таком переносе в полученном кластере по сравнению с кластером I будут отсутствовать (p-1) взаимодействия между перенесенным треугольником и исходным кластером. Вместе с тем, отметим, что в кластерах I на один мономер приходится на одно межмолекулярное СН \cdots НС-взаимодействие меньше, чем в кластерах V. Поэтому, казалось бы, что кластеры V должны быть энергетически более выгодны, чем кластеры I. В то же время, различия в ориентации «голов» в кластерах I и кластерах V приводят к тому, что выгоднее образование кластеров I, а не кластеров V. То, что вклады от «голов» кластеров I и кластеров V в энтальпию и энтропию кластеризации значительно различаются, видно из сравнения соответствующих корреляционных параметров регрессий (7.21) и (7.22). Аналогичная ситуация наблюдается и для кластеров II и кластеров IV.

Таким образом, самопроизвольная кластеризация замещенных меламинах на границе раздела фаз начинается при длинах углеводородного радикала 10 атомов углерода, что согласуется с соответствующими экспериментальными данными [85]. Процесс кластеризации протекает через образование димеров «стопочных» структуры (см. рис. 7.21), которые затем образуют более сложные «стопочные» кластеры. Когда число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий в них достаточно велико, они начинают объединяться в кластеры, содержащие линейные участки (см. рис. 7.22). Этот этап протекает после образования «стопочных» кластеров потому, что образование «линейных» взаимодействий энергетически менее выгодно. Но, когда число выгодных «стопочных» взаимодействий достаточно велико, этот процесс становится возможным. Менее вероятно, но возможно образование кластеров второго, третьего и пятого типа (см. рис. 7.23, 7.24, 7.26)

7.4 Ненасыщенные карбоновые кислоты

Жирные карбоновые кислоты с длиной углеводородного радикала от 12 до 24 атомов углерода входят в состав жирных цепей фосфолипидов и гликолипидов [251, 336]. Они являются структурными компонентами большинства липидов. Как правило, это одноосновные кислоты. Благодаря длинному неполярному углеводородному остову этих кислот большинство липидов практически нерастворимы в воде. Все природные кислоты чаще всего состоят из четного числа атомов углерода, наиболее распространены гомологи с 16 или 18 углеродными атомами в цепи. Углеводородный радикал может быть как

насыщенным, так и ненасыщенным (одна и более двойных связей). В растениях и животных ненасыщенные кислоты встречаются в два раза чаще, чем насыщенные. Двойная связь ненасыщенных кислот чаще всего расположена между 9 и 10 атомами углерода. Интересно то, что в природных кислотах не встречаются сопряженные двойные связи; между ними должна находиться хотя бы одна метиленовая группа.

Следует отметить, что в природе встречается преимущественно *цис*-форма карбоновых кислот, тогда как доля *транс*-кислот незначительна [337]. Тем не менее, в данной работе проведено квантово-химическое исследование термодинамических параметров кластеризации обоих пространственных изомеров кислот. В качестве модельных систем были выбраны кислоты с ($\Delta=13$ и 15 , $\omega=6\div 11$), как одни из наиболее важных представителей моноеновых кислот (они входят в состав многих липидов). Также были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации для кислот ($\Delta=12$ и 14 , $\omega=6\div 11$ для сравнения особенностей кластеризации ненасыщенных карбоновых кислот с четным и нечетным Δ .

7.4.1 Цис-моноеновые кислоты

Мономеры. Расчет термодинамических параметров кластеризации ненасыщенных карбоновых кислот, как и ранее, был начат с определения термодинамических параметров образования мономеров данного ряда соединений. В работе [33] было показано, что наиболее энергетически выгодной конформацией димеров (а затем и более сложных кластеров) является тот (см. димер 2 в [33]), который характеризуется величинами торсионных углов $\angle C_2-C_1-O_2-H$ 180° и величинами торсионных углов $\angle C_3-C_2-C_1-O_1$ 284° (-76°) и 268° (-92°) (см. рис. 7.30).

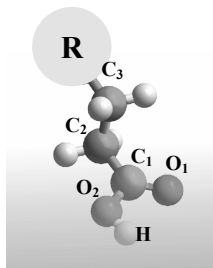


Рис. 7.30. Взаимная ориентация атомов функциональной группы и углеводородной цепи в молекулах карбоновых кислот (R – углеводородная цепь)

Таблица 7.12. Термодинамические параметры мономеров ненасыщенных карбоновых кислот

Мономер 1					Мономер 2
$\Delta H^0_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$					
n/Δ	12	13	14	15	15
18	-672.80	-672.79	-672.81	-672.72	-672.79
19	-695.47	-695.47	-695.43	-695.47	-695.47
20	-718.15	-718.15	-718.11	-718.13	-718.15
21	-740.84	-740.83	-740.76	-740.79	-740.82
22	-763.52	-763.52	-763.45	-763.48	-763.50
23	-786.19	-786.19	-786.10	-786.15	-786.15
24	-808.88	-808.88	-808.79	-808.83	-808.83
25	-831.57	-831.57	-831.40	-831.51	-831.52
26	-854.25	-854.25	-854.10	-854.19	-854.18
$S^0_{298, \text{мон}}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$					
18	792.68	795.00	792.24	800.36	791.86
19	825.66	824.02	826.19	830.98	825.26
20	853.06	855.39	851.98	860.46	852.88
21	886.95	883.30	888.06	885.93	891.83
22	914.92	914.84	914.34	916.79	918.52
23	948.63	946.91	948.00	947.69	946.74
24	980.75	977.02	975.76	978.76	976.88
25	1008.88	1007.61	1010.83	1007.06	1006.44
26	1043.09	1037.94	1044.22	1035.15	1034.72
$\Delta G^0_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$					
18	-55.91	-56.60	-55.79	-58.13	-55.66
19	-47.81	-47.32	-47.93	-49.39	-47.69
20	-38.05	-38.74	-37.69	-40.23	-37.99
21	-30.23	-29.14	-30.48	-29.88	-31.67
22	-20.64	-20.62	-20.40	-21.15	-21.70
23	-12.76	-12.24	-12.47	-12.43	-12.15
24	-4.41	-3.30	-2.83	-3.76	-3.20
25	5.13	5.51	4.71	5.73	5.91
26	12.86	14.39	12.67	15.28	15.42

Для изучения влияния расположения двойной связи на величину термодинамических параметров были рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия и энергия Гиббса) образования мономеров из простых веществ, а также их абсолютные энтропии при различных Δ и ω (т.е. при различном положении двойной связи). Общая длина углеводородной цепи

($n=\Delta+\omega$) варьировалась от 18 до 26 атомов углерода. В табл. 7.12 приведены рассчитанные значения.

Видим, что термодинамические характеристики мономеров с одинаковой длиной цепи, но различным положением двойной связи совпадают в пределах погрешности, значит, расположение двойной связи практически не влияет на величины термодинамических параметров. При этом наиболее существенны различия между рассчитанными значениями абсолютной энтропии. По всей видимости, это связано со свободным вращением метиленовых групп.

С учетом всех рассчитанных термодинамических параметров были получены корреляционные зависимости энтальпии образования мономеров из простых веществ и их абсолютной энтропии от длины углеводородной цепи:

$$\Delta H_{298, \text{мон}}^0 = -(22.68 \pm 0.00) \cdot n - (264.60 \pm 0.06) \quad (7.58)$$

$$[R = 0.99999; S = 0.04 \text{ кДж/моль}; N = 36]$$

$$S_{298, \text{мон}}^0 = (30.55 \pm 0.17) \cdot n + (244.80 \pm 3.74) \quad (7.59)$$

$$[R = 0.9995; S = 2.61 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; N = 36]$$

Значения полученных угловых коэффициентов хорошо согласуются с рассчитанными ранее коэффициентами для насыщенных карбоновых кислот [33], а также для спиртов [26, 27], тиоспиртов [34] и аминов [35].

Димеры, тримеры и тетрамеры. Исходные структуры димеров, тримеров и тетрамеров кислот были построены на основе оптимизированных структур мономеров 1 и 2. Так димеры 1, тримеры 1, тетрамеры 1 и тетрамеры 3 были образованы только мономерами 1, димеры 2, димеры 3, тримеры 2, тетрамеры 2, тетрамеры 4 получены чередованием мономеров 1 и 2. На рис. 7.13, в качестве иллюстрации, показаны структуры димеров, тримеров и тетрамеров для карбоновых кислот $\Delta=15$. Стрелками схематично обозначено направление дипольных моментов в функциональных группах. Соответствующие кластеры с $\Delta=14$, 13 и 12 различаются только величиной Δ , поэтому нет необходимости приводить их структуры.

Следует отметить, что структуры кластеров с нечетными Δ (13 и 15) и с четными Δ (12 и 14) несколько различаются между собой. В кластерах $\Delta=12$ и 14 присутствуют две межмолекулярные $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$ -связи, отсутствующие в кластерах $\Delta=13$ и 15. Одна из этих связей расположена между атомом кетонного кислорода одной молекулы и α -атомом водорода второй; а вторая – между атомом гидроксильного кислорода одной молекулы и α -атомом водорода второй (см. рис. 7.14). Необходимо выяснить, не являются ли эти связи краевыми эффектами, т.е. не исчезают ли они при переходе к бесконечным кластерам. Оптимизация более крупных кластеров (содержащих 16 мономеров) показала, что данные

межмолекулярные взаимодействия сохраняются в более крупных кластерах, где они окружены вторым слоем молекул (т.е. данные взаимодействия не являются краевым эффектом). Это означает, что для корректного описания кластеров с $\Delta=12$ и 14 необходим учет этих связей между карбоксильными группами.

Еще одним отличием *цис*-моноеновых кислот от изученных ранее насыщенных соединений является наличие у них межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий водородных атомов, расположенных при атомах углерода, образующих двойную связь. Ранее было показано [26, 27, 33-35, 38-40, 42, 43], что межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия «а»-типа вносят отрицательный вклад в энергию Гиббса кластеризации, являясь таким образом, основной причиной протекания процесса кластеризации дифильных соединений. В этой связи интересно было определить, каким будет влияние взаимодействий между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода.

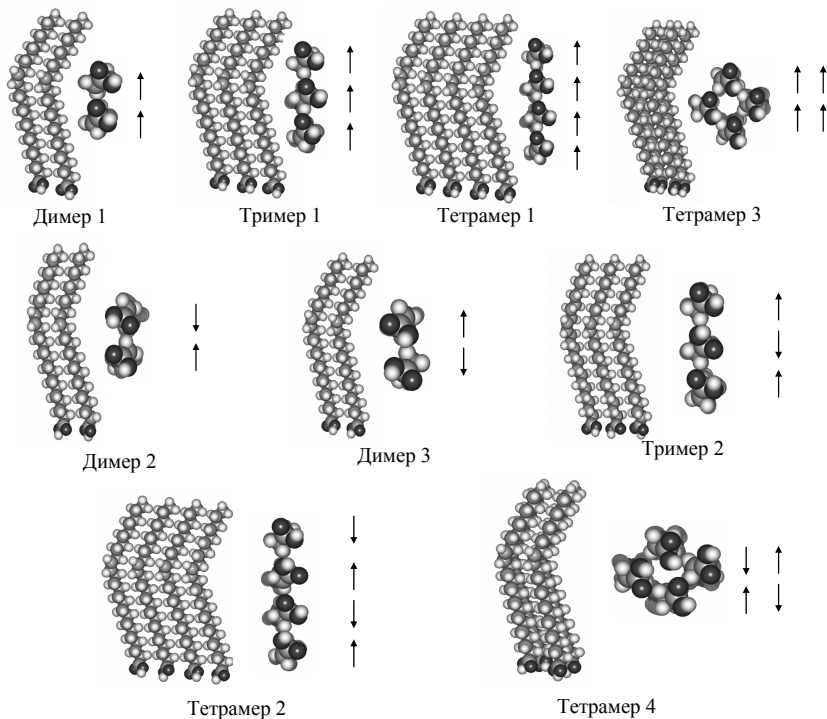


Рис. 7.32. Оптимизированные геометрические структуры димеров, тримеров и тетрамеров моноеновых карбоновых кислот ($\Delta=15$, $\omega=6\div 11$)

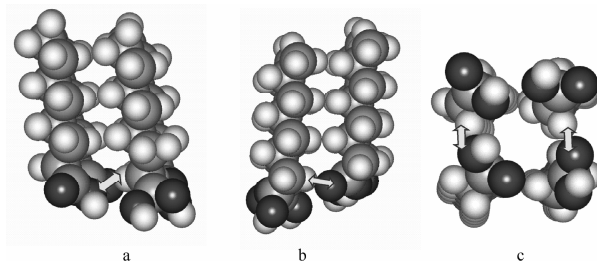


Рис. 7.33. Ориентация дополнительных межмолекулярных водородных связей у кислот с $\Delta=12, 14$: а) q-направление (см. Рис. 7.34.); б) p-направление (см. Рис. 7.34); в) вид сверху

Для всех димеров, тримеров и тетрамеров с $\Delta=12\div 15$ были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации, представленные в табл. 7.13. Значения энергии Гиббса легко рассчитать по известной формуле и в этой связи здесь они не представлены.

Термодинамические параметры кластеризации приведены в табл. 7.13 в зависимости от общей длины радикала и ω . Таким образом, структуры с равными длинами радикалов, но различными Δ и ω (т.е. с различным положением двойной связи), находятся на одном уровне. Видим, что, как и в случае рассмотренных выше мономеров, термодинамические параметры кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров с равной длиной цепи достаточно близки.

Таблица 7.13. Термодинамические параметры кластеризации *цис*-ненасыщенных карбоновых кислот ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ в Дж/(моль·К))

n	$\Delta=13$		$\Delta=15$		$\Delta=12$		$\Delta=14$	
	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$
Димер 1								
18	-	-	-	-	-78.50	-292.06	-	-
19	-88.13	-307.32	-	-	-80.43	-297.62	-	-
20	-89.43	-310.51	-	-	-88.91	-311.42	-89.72	-340.75
21	-98.54	-329.70	-98.51	-323.71	-91.01	-332.97	-90.73	-325.93
22	-99.95	-332.02	-99.85	-329.39	-99.26	-339.36	-100.12	-358.83
23	-108.87	-358.85	-108.91	-352.76	-100.67	-340.87	-101.76	-365.65
24	-110.40	-356.38	-110.25	-350.84	-	-	-110.40	-384.50
25	-	-	-119.29	-375.26	-	-	-112.03	-391.86
26	-	-	-120.68	-365.93	-	-	-	-
Димер 2								
18	-	-	-	-	-82.13	-307.34	-	-
19	-89.13	-304.16	-	-	-83.30	-305.66	-	-

20	-90.41	-306.38	-	-	-92.54	-327.18	-92.63	-319.82
21	-99.54	-326.38	-89.13	-304.16	-93.81	-334.30	-94.14	-334.32
22	-101.01	-330.66	-90.41	-306.38	-102.88	-353.87	-103.06	-334.14
23	-109.91	-355.43	-99.54	-326.38	-102.03	-356.95	-104.73	-357.26
24	-111.40	-355.25	-101.01	-330.66	-	-	-113.24	-368.03
25	-	-	-109.91	-355.43	-	-	-115.09	-388.51
26	-	-	-111.40	-355.25	-	-	-	-
Димер 3								
18	-	-	-	-	-80.40	-303.74	-	-
19	-89.13	-304.16	-	-	-79.07	-307.29	-	-
20	-90.41	-306.38	-	-	-90.81	-323.74	-88.65	-332.83
21	-99.54	-326.38	-98.51	-323.71	-89.60	-335.92	-89.55	-312.69
22	-101.01	-330.66	-99.85	-329.39	-101.16	-352.89	-98.96	-355.88
23	-109.91	-355.43	-108.91	-352.76	-102.52	-348.29	-100.55	-360.64
24	-111.40	-355.25	-110.25	-350.84	-	-	-109.15	-377.93
25	-	-	-119.29	-375.26	-	-	-110.92	-386.72
26	-	-	-120.68	-365.93	-	-	-	-
Тример 1								
18	-	-	-	-	-158.84	-634.52	-	-
19	-176.13	-605.87	-	-	-160.88	-631.37	-	-
20	-178.28	-654.59	-	-	-179.64	-739.04	-179.82	-734.87
21	-196.93	-662.41	-196.96	-709.30	-181.87	-734.09	-181.85	-758.56
22	-199.44	-703.40	-199.05	-700.27	-200.40	-782.72	-200.66	-807.17
23	-217.36	-791.44	-217.76	-759.83	-200.28	-817.66	-203.08	-785.28
24	-220.58	-763.71	-220.33	-768.18	-	-	-221.41	-831.87
25	-	-	-238.50	-800.84	-	-	-224.07	-874.38
26	-	-	-241.30	-802.09	-	-	-	-
Тример 2								
18	-	-	-	-	-157.51	-612.39	-	-
19	-177.01	-602.22	-	-	-159.60	-609.82	-	-
20	-179.18	-651.02	-	-	-178.33	-717.83	-180.31	-715.99
21	-197.65	-675.35	-197.87	-711.57	-180.62	-718.31	-182.56	-727.35
22	-200.31	-696.06	-200.03	-705.80	-199.06	-765.16	-199.15	-760.16
23	-218.38	-759.16	-218.66	-764.53	-198.76	-794.47	-203.92	-809.61
24	-221.45	-758.49	-221.34	-774.25	-	-	-219.76	-802.04
25	-	-	-239.45	-806.74	-	-	-224.86	-835.36
26	-	-	-242.30	-809.36	-	-	-	-
Тетрамер 1								
18	-	-	-	-	-237.98	-1015.57	-	-
19	-264.00	-1000.56	-	-	-240.77	-1055.00	-	-
20	-267.03	-977.12	-	-	-269.11	-1118.76	-269.61	-1081.78
21	-295.08	-1057.27	-295.32	-1054.71	-272.43	-1085.13	-272.58	-1134.88
22	-298.75	-1060.59	-298.29	-1048.17	-300.21	-1151.04	-300.77	-1197.80
23	-326.18	-1183.71	-326.44	-1133.79	-302.22	-1192.10	-304.14	-1154.32
24	-330.34	-1131.06	-330.06	-1142.19	-	-	-331.95	-1227.71
25	-	-	-357.66	-1205.20	-	-	-335.49	-1239.30
26	-	-	-361.55	-1203.69	-	-	-	-
Тетрамер 2								
18	-	-	-	-	-241.20	-1000.18	-	-
19	-264.65	-995.26	-	-	-244.11	-1001.04	-	-

20	-267.73	-973.72	-	-	-272.40	-1064.04	-241.20	-1000.18
21	-295.78	-1056.37	-296.02	-1068.66	-275.83	-1077.86	-244.11	-1001.04
22	-299.44	-1062.66	-299.15	-1065.03	-303.60	-1137.99	-272.40	-1064.04
23	-326.88	-1141.66	-326.78	-1135.73	-305.31	-1217.18	-275.83	-1077.86
24	-331.01	-1125.17	-330.34	-1143.12	-	-	-303.60	-1137.99
25	-	-	-357.82	-1203.04	-	-	-305.31	-1217.18
26	-	-	-361.92	-1201.17	-	-	-	-
Тетрамер 3								
18	-	-	-	-	-305.74	-1040.78	-	-
19	-341.51	-1139.34	-	-	-312.23	-1126.49	-	-
20	-347.97	-1151.50	-	-	-347.54	-1201.15	-347.47	-1204.99
21	-383.33	-1236.42	-383.10	-1200.86	-354.40	-1205.53	-353.63	-1214.39
22	-390.25	-1227.30	-389.08	-1244.80	-389.07	-1289.90	-389.31	-1291.70
23	-424.91	-1304.25	-424.86	-1293.50	-396.67	-1290.19	-395.90	-1287.72
24	-432.14	-1316.81	-431.42	-1301.19	-	-	-431.14	-1364.83
25	-	-	-466.58	-1364.20	-	-	-437.99	-1368.49
26	-	-	-473.30	-1422.62	-	-	-	-
Тетрамер 4								
18	-	-	-	-	-308.44	-1089.12	-	-
19	-342.20	-1152.74	-	-	-314.77	-1168.76	-	-
20	-354.19	-1185.48	-	-	-350.25	-1250.84	-349.78	-1216.02
21	-384.10	-1230.47	-383.89	-1196.72	-356.93	-1252.11	-356.32	-1214.68
22	-392.13	-1239.86	-390.69	-1220.73	-391.84	-1308.59	-391.67	-1309.83
23	-425.37	-1317.93	-425.70	-1287.19	-399.22	-1333.42	-398.71	-1301.67
24	-433.81	-1332.15	-433.08	-1314.00	-	-	-433.45	-1394.91
25	-	-	-467.31	-1365.86	-	-	-440.85	-1390.74
26	-	-	-474.88	-1378.46	-	-	-	-

На основе рассчитанных термодинамических параметров (энтальпии и энтропии) кластеризации моноеновых кислот были построены соответствующие корреляционные зависимости от числа межмолекулярных $\text{NH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и числа межмолекулярных взаимодействий в функциональных группах, различного типа.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} = & -(9.2 \pm 0.08) \cdot K_a - (2.10 \pm 0.22) \cdot K - \\ & - (21.61 \pm 0.37) \cdot (n_{\rightarrow\rightarrow}(1) + n_{\rightarrow\leftarrow}(1) + n_{\leftarrow\rightarrow}(1) + n_{\rightarrow\rightarrow}(2)) - \\ & - (23.73 \pm 0.82) \cdot n_{\rightarrow\leftarrow}(2) - (19.90 \pm 0.89) \cdot n_{\leftarrow\rightarrow}(2) \end{aligned} \quad (7.60)$$

[R = 0.9993, S = 1.38 кДж/моль, N = 222],

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,m}^{Cl} = & -(18.4 \pm 0.60) \cdot K_a - (37.63 \pm 3.12) \cdot K - (132.92 \pm 5.03) \cdot n_{\rightarrow\rightarrow}(1) - \\ & - (134.21 \pm 11.23) \cdot n_{\rightarrow\leftarrow}(1) - (95.51 \pm 12.02) \cdot n_{\leftarrow\rightarrow}(1) - \\ & - (138.02 \pm 6.17) \cdot n_{\rightarrow\rightarrow}(2) - (161.21 \pm 11.23) \cdot n_{\rightarrow\leftarrow}(2) - (111.39 \pm 2.02) \cdot n_{\leftarrow\rightarrow}(2) \end{aligned} \quad (7.61)$$

[R = 0.99, S = 9.17 Дж/(моль·К), N = 222].

Как и в предыдущих работах [35] были использованы инкременты спиртового остова. Стрелки при величинах, обозначающих число соответствующих межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами ($n_{\rightarrow\leftarrow}$, $n_{\leftarrow\leftarrow}$ и $n_{\leftarrow\rightarrow}$), схематично указывают направление дипольных моментов во взаимодействующих группах (см. рис. 7.32). Индексами (1) обозначены все кластеры с нечетным Δ , а индексом (2) – соединения с четным Δ . K_a - число межмолекулярных водород-водородных взаимодействий; K - число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизованных атомах углерода (см. рис. 7.34).

Значения полученных угловых коэффициентов при K_a хорошо согласуются с рассчитанными ранее коэффициентами для насыщенных карбоновых кислот [33], а также для спиртов [26, 27], тиоспиртов [34], аминов [35] и цианоалканов [36]. Это свидетельствует об одинаковой природе межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, связывающих соответствующие мономеры в кластеры, и позволит в дальнейшем построить общую аддитивную схему, описывающую термодинамические параметры кластеризацию дифильных соединений жирного ряда.

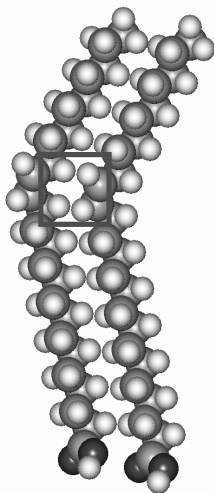


Рис. 7.34. Схематичное изображение межмолекулярных взаимодействий между атомами водорода при третичном и вторичном атомах углерода

Как отмечалось выше, моноеновые карбоновые кислоты $\Delta=12,14$ содержат две дополнительные межмолекулярные водородные связи (см. рис. 7.33). В

зависимостях (3)-(4) вклады этих связей были учтены в параметрах корреляции (коэффициенты при $n_{\rightarrow}(2)$, $n_{\rightarrow\leftarrow}(2)$, $n_{\leftarrow}(2)$). Выделим энергетические вклады данных взаимодействий. Если рассматривать бесконечный кластер, изображенный на рис. 7.35(1), то видно, что его «головы» повернуты одинаково, а значит, их ориентация одинаковым образом влияет на энергетический вклад дополнительных водородных связей; в случае же, показанном на рис. 7.35(2), ориентация «голов» составляет попеременно то -92° , то 92° , т.е. энергетика связи образующейся между атомами молекул, составляющих Димер 2, будет отличаться от энергетики связи, образовавшейся между молекулами, составляющими димер 3. При этом (см. рис. 7.33) мы видим, что эти водородные связи будут чередоваться, как чередуются и мономеры, образуя кластеры, показанные на рис. 7.35(2); причем, Димеру 2 всегда будет соответствовать связь $\text{OH}\cdots\text{H}$, а Димеру 3 – $\text{O}\cdots\text{H}$.

Учитывая все вышесказанное, рассчитаем вклады от этих связей. Сделать это можно, если учесть, что кластеры с четным Δ отличаются от соответствующих кластеров с нечетным Δ только наличием дополнительных водородных связей. Поэтому вклады дополнительных связей могут быть рассчитаны как разность энергетического вклада от межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами молекул кислот с четным и нечетным Δ (см. табл. 7.14). Видим, что данные вклады статистически незначимы. С учетом этого, можно считать, что вклады непосредственно «голов» кислот с четным и нечетным Δ одинаковы, значит $n_{\rightarrow}(1) = n_{\rightarrow}(2) = n_{\rightarrow}$, $n_{\rightarrow\leftarrow}(1) = n_{\rightarrow\leftarrow}(2) = n_{\rightarrow\leftarrow}$, $n_{\leftarrow}(1) = n_{\leftarrow}(2) = n_{\leftarrow}$, тогда зависимости (7.60)-(7.61) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = -(9.2 \pm 0.08) \cdot K_a - (2.10 \pm 0.22) \cdot K - (21.61 \pm 0.37) \cdot (n_{\rightarrow} + n_{\rightarrow\leftarrow} + n_{\leftarrow})$$

[R=0.9993, S=1.38 кДж/моль, N=222], (7.62)

$$\Delta S_{298,m}^{Cl} = -(18.4 \pm 0.60) \cdot K_a - (37.63 \pm 3.12) \cdot K - (132.92 \pm 5.03) \cdot n_{\rightarrow} -$$

$$-(134.21 \pm 11.23) \cdot n_{\rightarrow\leftarrow} - (95.51 \pm 12.02) \cdot n_{\leftarrow}$$

[R=0.99, S=9.17 Дж/(моль·К), N=222] (7.63)

Корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации от указанных выше параметров имеет вид:

$$\Delta G_{298,m}^{Cl} = -(3.72 \pm 0.26) \cdot K_a + (9.11 \pm 1.15) \cdot K + (18.00 \pm 1.86) \cdot n_{\rightarrow} +$$

$$+ (18.38 \pm 3.72) \cdot n_{\rightarrow\leftarrow} + (6.85 \pm 3.95) \cdot n_{\leftarrow}$$

(7.64)

Видим, что в отличие от межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий вклад связей между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода вносит положительный (дестабилизирующий) вклад в энергию Гиббса кластеризации.

Таблица 7.14. Вклады дополнительных межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -связей в энергетику процесса кластеризации

Коэффициенты при	$\Delta H_{298}^{\text{Cl}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{Cl}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^{\text{Cl}}$, кДж/моль
$n_{\rightarrow\leftarrow}(1)$	-21.61±0.37	-132.92±5.03	18.00±2.20
$n_{\leftarrow\rightarrow}(1)$	-21.61±0.37	-134.21±11.23	18.38±3.71
$n_{\rightarrow\rightarrow}(1)$	-21.61±0.37	-95.51±12.02	6.85±3.95
$n_{\rightarrow\leftarrow}(2)$	-21.61±0.37	-138.02±6.17	19.52±2.21
$n_{\leftarrow\rightarrow}(2)$	-23.73±0.82	-161.21± 1.23	24.31±1.19
$n_{\leftarrow\leftarrow}(2)$	-19.90±0.89	-111.39±2.02	13.29±4.47
$n_{\text{OH}}(1) = n_{\text{O}}(1) = n_{\rightarrow\leftarrow}(2) - n_{\rightarrow\leftarrow}(1)$	0	-5.10±11.20	1.52±3.34
$n_{\text{OH}}(2) = n_{\leftarrow\rightarrow}(2) - n_{\leftarrow\rightarrow}(1)$	-2.12±1.19	-27.00±12.46	5.93±4.90
$n_{\text{O}}(2) = n_{\leftarrow\rightarrow}(2) - n_{\leftarrow\rightarrow}(1)$	1.71±1.26	-15.88±14.04	6.44±5.44

Бесконечные кластеры. На основе полученной аддитивной схемы (зависимости (7.62)-(7.63)) рассмотрим бесконечные 2D-кластеры. На рис. 7.35 представлены две возможных структуры бесконечных кластеров. Структура, приведенная на рис. 7.35(1), исходит из димеров 1. Все ее функциональные группы ориентированы одинаковым образом; тогда как кластер, изображенный на рис. 7.35(2) опирается на димеры 2 и 3. Направление его функциональных групп чередуется. Межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между атомами водорода sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода (К) существуют только в направлении ρ и вносят дестабилизирующий эффект в энергию Гиббса процесса кластеризации.

Для расчета и сопоставления параметров кластеризации этих двух типов кластеров определим число межмолекулярных взаимодействий в функциональных группах (n_{\rightarrow}) и число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (K_a) в кластерах произвольной размерности, как с четным, так и с нечетным Δ . Запишем, также, число межмолекулярных взаимодействий между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода (К). Как уже отмечалось выше индексом (1) отмечены кластеры с нечетным Δ , а индексом (2) – с четным Δ .

$$n_{\rightarrow\infty} = (p - 1) \cdot q + (q - 1) \cdot p, \quad (7.65)$$

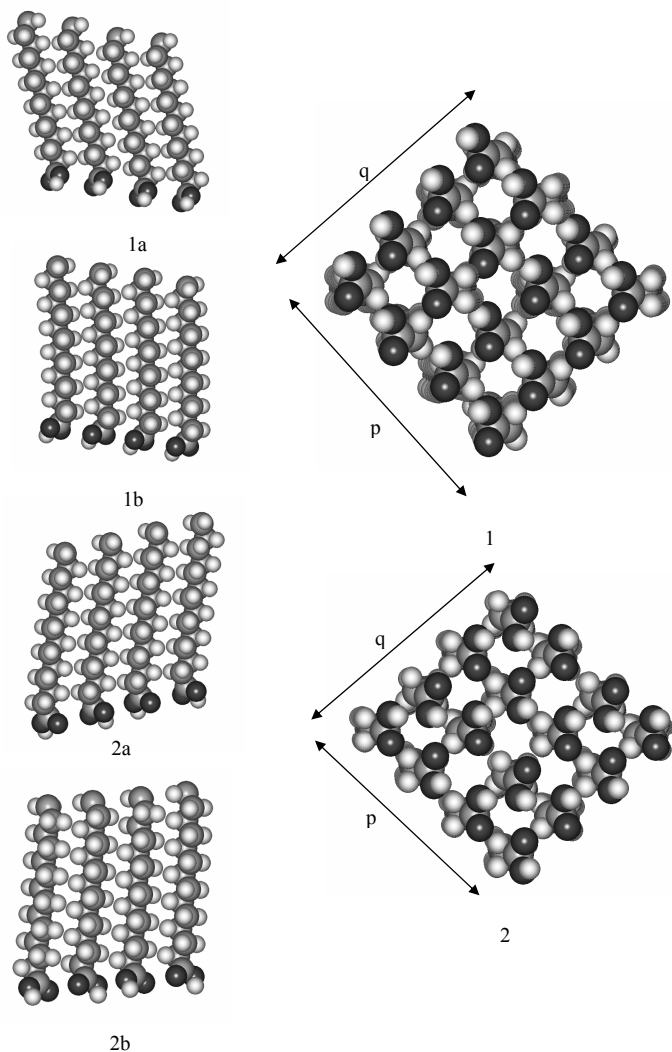


Рис. 7.35. Геометрические структуры двух возможных бесконечных кластеров *цис*-кислот: 1) 1a и 1b – вид сверху, p - и q -направление для кластеров, образованных мономерами 1; 2) 2a и 2b – вид сверху, p - и q -направление для кластеров, образованных чередованием Мономеров 1 и 2

$$K_a(1) = [(p - 1) \cdot q + (q - 1) \cdot p] \cdot \{(n-5)/2\}, \quad (7.66)$$

$$K_a(2) = [(p - 1) \cdot q + (q - 1) \cdot p] \cdot \{(n-6)/2\}, \quad (7.67)$$

$$K = 2 \cdot q \cdot (p - 1). \quad (7.68)$$

где $\{\dots\}$ – целая часть числа;

При переходе к термодинамическим параметрам кластеризации бесконечных структур получаем соответствующие параметры, приходящиеся на один мономер пленок:

$$K_{a\infty}(1)/m = 2 \cdot \{(n-5)/2\}; \quad K_{a\infty}(2)/m = 2 \cdot \{(n-6)/2\}; \quad n \rightarrow \infty / m = 2; \quad K_{\infty}/m = 2 \quad (7.69)$$

Используя выражения (7.69) из формул (7.62)-(7.64) получаем зависимости термодинамических характеристик кластеризации для бесконечных кластеров на основе структур, изображенных на рис. 7.36(1):

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.40 \cdot K_{a\infty}/m - 45.42 \quad (7.70)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -36.80 \cdot K_{a\infty}/m - 341.10 \quad (7.71)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -7.44 \cdot K_{a\infty}/m + 54.22 \quad (7.72)$$

Для кластеров, представленных на рис.5(2), они имеют следующий вид:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.4 \cdot K_{a\infty}/m - 45.42, \quad (7.73)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -36.80 \cdot K_{a\infty}/m - 304.98, \quad (7.74)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -7.44 \cdot K_{a\infty}/m + 43.45. \quad (7.75)$$

Аналогично получим значения параметров для бесконечных линейных кластеров по направлениям p и q на основе структур, представленных на рис. 7.35 (1a) и 7.35 (1b):

$$K_{a\infty}(1)/m = \{(n-5)/2\}; \quad K_{a\infty}(2)/m = \{(n-6)/2\}; \quad n \rightarrow \infty / m = 1; \quad (7.76)$$

Еще раз отметим, что параметр K , характеризующий число межмолекулярных взаимодействий между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода (см. рис. 7.33) зависит от типа рассматриваемого кластера (так для кластеров, представленных на рис. 7.35(1a) и рис. 7.35(1b) или рис. 7.35(2a) и рис. 7.35(2b) этот параметр будет различен). Если мы исследуем бесконечный линейный кластер в p -направлении (присутствуют связи между водородными

атомами метильных и метиленовых групп), то $K_{\infty}/m = 2$; в случае же q-направления подобные связи отсутствуют, а значит $K_{\infty}/m = 0$. Тогда, для линейных бесконечных кластеров по p-направлению зависимости термодинамических параметров кластеризации от числа $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий могут быть представлены:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -9.20 \cdot K_{\infty}/m - 25.81, \quad (7.77)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.40 \cdot K_{\infty}/m - 190.12, \quad (7.78)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -3.72 \cdot K_{\infty}/m + 30.84. \quad (7.79)$$

А для линейных бесконечных кластеров по q-направлению:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -9.20 \cdot K_{\infty}/m - 21.61, \quad (7.80)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.40 \cdot K_{\infty}/m - 114.86, \quad (7.81)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -3.72 \cdot K_{\infty}/m + 12.62. \quad (7.82)$$

На основе соотношений (7.62), (7.73), (7.77) и (7.80) на рис. 7.36 представлены графики зависимости энтальпии кластеризации от от длины участка углеводородного радикала от двойной связи до метильной группы (ω). Зависимости строились от ω , а не от n , как в предыдущих наших работах [26, 27, 33-35, 38-40, 42, 43], во избежание наложения друг на друга кривых с одинаковым K_a , что затрудняло бы их восприятие. По той же причине на рис. 7.36 приведены зависимости только для кислот с $\Delta=15$. Линиями представлены корреляционные зависимости от ω , а точками – результаты прямого расчета. Видим, что предсказанные и рассчитанные значения достаточно хорошо согласуются между собой. Кроме того, для димеров, тримеров и тетрамеров с различной взаимной ориентацией кислотных групп и одинаковыми Δ и ω совпадают энтальпии кластеризации. Из табл. 7.13 видно, что это характерно для всех рассмотренных кислот. Причем для кислот с четным Δ существует некоторый разброс в значениях энтальпии (до 2 кДж/моль), что связано с небольшими дефектами структур, вызванными наличием дополнительных межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -связей (см. рис. 7.34). Значения энергии Гиббса кластеризации для этих кластеров существенно различаются из-за более существенных различий в энтропиях кластеризации. Зависимости энергии Гиббса кластеризации бесконечномерных кластеров, приходящейся на один мономер, от ω для различных Δ представлены на рис. 7.37а.

Видим, что кривые для $\Delta=13$ и 14 полностью совпадают. Это связано с тем, что число межмолекулярных водород-водородных взаимодействий у них

одинаково при равных ω . Кроме того, дополнительный вклад межмолекулярных водородных связей, характерных для $\Delta=14$, не учитывался вследствие его статистической незначимости, а вклады от взаимодействия межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами также одинаковы.

В рамках этой модели самопроизвольная кластеризация кислот с $\Delta = 12$ начинается при $\omega = 6-7$ атомов углерода ($n = 18-19$ атомов), $\Delta=13$ при $\omega = 4-5$ атомов (17-18 атомов), $\Delta=14$ при $\omega = 4-5$ атомов (18-19 атомов), $\Delta=15$ при $\omega = 2-3$ атома (17-18 атомов). Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [49, 175, 338-341]. Отметим, что самопроизвольная кластеризация структур с $p=1, q=\infty$ начинается значительно раньше, чем для $p=\infty, q=1$, что связано с наличием у последних межмолекулярных взаимодействий между атомами водорода при атомах углерода, образующих двойную связь.

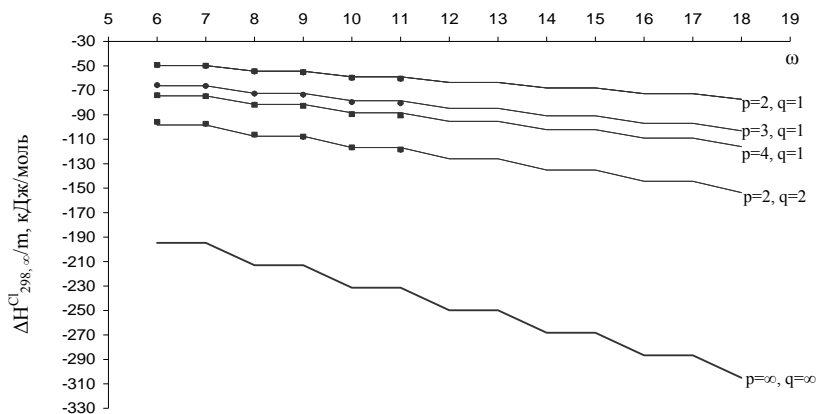


Рис. 7.36. Зависимости стандартной энтальпии кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины участка углеводородной цепи ω для *цис*-кислот $\Delta=15$

Теперь для определения характера влияния дополнительных межмолекулярных водородных связей (см. рис. 7.33) учтем их вклады в термодинамические параметры кластеризации, хотя, как отмечалось выше, они статистически незначимы (см.табл. 3). Число дополнительных водородных взаимодействий для кластеров с одинаковой направленностью дипольных моментов в функциональных группах равно $n_{OH \rightarrow \rightarrow} = n_{O \rightarrow \rightarrow} = p \cdot q / 4$, то есть 0,25 на мономер для бесконечномерного кластера. Тогда с учетом соответствующих

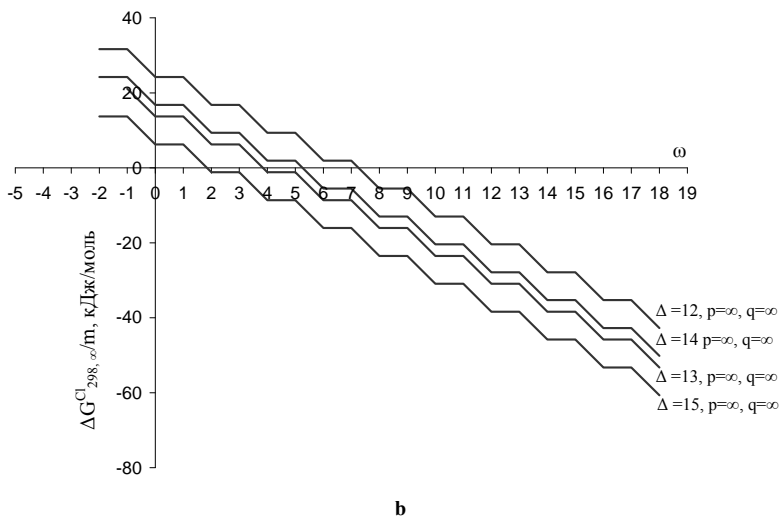
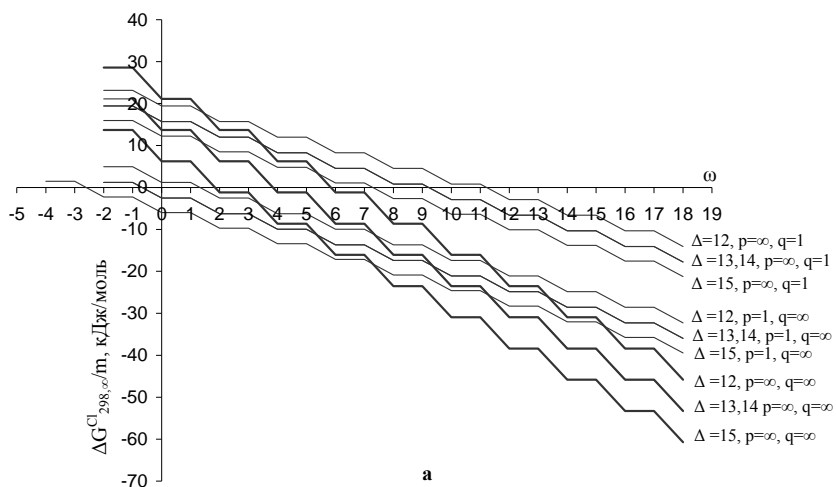


Рис. 7.37. Зависимости стандартной энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины участка углеводородной цепи ω для бесконечномерных кластеров различной структуры: (а) – с учетом вкладов дополнительных межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами и углеводородными цепями; (б) – без учета указанных взаимодействий

параметров из табл. 7.14, формулы (7.70)-(7.72) для термодинамических параметров кластеризации соответствующих бесконечномерных кластеров на основе структур, изображенных на рис. 7.35(1), приобретут следующий вид:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.40 \cdot K_{ac}/m - 47.42 \quad (7.83)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -36.80 \cdot K_{ac}/m - 341.10 - 1.28 \cdot (n_{OH \rightarrow \leftarrow} + n_{O \rightarrow \leftarrow}) \quad (7.84)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -7.44 \cdot K_{ac}/m + 54.22 + 0.38 \cdot (n_{OH \rightarrow \leftarrow} + n_{O \rightarrow \leftarrow}) \quad (7.85)$$

Напишем подобные зависимости термодинамических параметров для кластеров с чередованием направлений дипольных моментов в функциональных группах. Как уже отмечалось выше, димеру 2 всегда соответствует связь $OH \cdots H$, а димеру 3 – $O \cdots H$. Это означает, что возможно существование двух типов таких взаимодействий: $n_{OH \rightarrow \leftarrow}$ и $n_{O \leftarrow \rightarrow}$. Число взаимодействий между кислотными группами для данных кластеров равно соответствующему числу взаимодействий в рассмотренном выше бесконечномерном кластере. Различия между кластерами заключаются лишь во взаимной ориентации функциональных групп. Поэтому их число, как и в предыдущем случае, равно $n_{OH \rightarrow \leftarrow} = n_{O \leftarrow \rightarrow} = p \cdot q / 4$, то есть 0.25 для бесконечномерного кластера на один мономер. Тогда формулы (7.73)-(7.75) преобразуются в:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -18.4 \cdot K_{ac}/m - 45.42 - 0.53 \cdot n_{OH \rightarrow \leftarrow} - 0.43 \cdot n_{O \leftarrow \rightarrow} \quad (7.86)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -36.80 \cdot K_{ac}/m - 304.98 - 6.75 \cdot n_{OH \rightarrow \leftarrow} - 3.97 \cdot n_{O \leftarrow \rightarrow} \quad (7.87)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -7.44 \cdot K_{ac}/m + 43.45 + 1.48 \cdot n_{OH \rightarrow \leftarrow} + 1.61 \cdot n_{O \leftarrow \rightarrow} \quad (7.88)$$

На рис. 7.35b представлены, рассчитанные на основе формулы (7.88), зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, от длины участка углеводородного радикала от ω . Отметим, что на рис. 7.37 изображены только зависимости для бесконечных кластеров. Это связано с тем, что межмолекулярные $CH \cdots HC$ -взаимодействия между атомами водорода при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода присутствуют только в r -направлении, тогда как их наличие в небольших кластерах (например тетрамерах) является краевым эффектом, что вызывает расфокусировку зависимостей энергии Гиббса от ω . Чтобы избежать нагромождения расфокусированных кривых на рис. 7.37, затрудняющих восприятие информации, представлены лишь соответствующие зависимости для бесконечных структур, так как именно монослои являются конечной целью наших исследований и их термодинамические параметры исследуются экспериментально.

Видим, что самопроизвольная кластеризация кислот с $\Delta = 13$ и 15 начинается при длине цепи, равной 17 атомов углерода, что соответствует экспериментальным данным [49, 338-341]. Самопроизвольная кластеризация кислот с $\Delta = 12$ и 14 начинается при длине цепи в 19 атомов, т.е. на 2 атома позже, чем у кластеров с нечетным Δ . Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными [49, 338-341] и обусловлено энтропийным фактором, вносящим дестабилизирующий вклад в энергетику процесса кластеризации.

Сравнив рассчитанные параметры начала самопроизвольной кластеризации с соответствующими параметрами для насыщенных кислот, представленными в работе [33], видим, что для насыщенных кислот самопроизвольная кластеризация начинается при 5-6 межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиях [342], в случае ненасыщенных кислот с нечетным Δ кластеризация начинается при тех же K_a но при большей длине цепи, а при четных Δ смещается на одно взаимодействие, что связано с дестабилизирующим влиянием дополнительных межмолекулярных водородных взаимодействий.

Увеличение длины цепи связано с тем, что четыре атома углерода предоставляют свои водородные атомы для образования межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода (см. рис. 7.34), один входит в состав кислотной группы (в насыщенных кислотах этот атом не входил в общую длину цепи). Кроме того, у кислот с четным Δ один атом углерода образует межмолекулярную водородную связь с атомом кислорода соседней молекулы. Это проявляется в корреляциях (7.64), (7.72), (7.75) как наличие дестабилизирующего вклада в энергию Гиббса кластеризации от межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий при sp^3 и sp^2 -гибридизированных атомах углерода. Так, если в формуле (7.64) положить $K=0$ (двойные связи в молекуле кислоты отсутствуют), то начало кластеризации смещается на 5 атомов углерода в сторону уменьшения длины цепи, что отвечает экспериментальным данным по жирным кислотам (см. например [342]). Молекулы насыщенных кислот линейны и не содержат изгибов, подобных представленных на рис. 7.34, для них нехарактерно образование межмолекулярных водородных связей между функциональными группами и атомами водорода углеводородного радикала. Поэтому, в случае насыщенных кислот при равных длинах радикала образуется большее число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, чем у ненасыщенных кислот.

Здесь рассматривались две возможные модели кластеров (см. рис. 7.35). На рис. 7.53-7.54 представлены зависимости только для структур с чередованием направлений дипольных моментов в функциональных группах (см. рис. 7.35(2)). Это связано с тем, что согласно проведенным расчетам значений энергии Гиббса

кластеризации кластеры, изображенные на рис. 7.35(2), более энергетически выгодны.

7.4.2 Транс-моноеновые кислоты

Структурные и термодинамические параметры мономеров.

Карбоксильная группа мономеров располагается достаточно далеко от участка углеводородной цепи, содержащей двойную связь, и ее наличие никоим образом не влияет на пространственную ориентацию атомов функциональной группы [37]. Поэтому, для молекул *транс*-моноеновых карбоновых кислот использовали те же величины торсионных углов $\angle C_3-C_2-C_1-O_1$ и $\angle C_2-C_1-O_2-H$, что и в случае для насыщенных и *цис*-моноеновых карбоновых кислот (см. рис.7.30). Как и ранее [37], число атомов углерода в углеводородной цепи n варьировали от 18 до 26 ($n=\Delta + \omega$). При этом величина Δ принимала значения 12, 13, 14, 15, для каждого из них значения ω варьировали от 6 до 11 (см. рис. 7.38). При таком выборе структур часть из них содержит равное число метиленовых фрагментов в углеводородном радикале n (например, $n = \Delta + \omega = 12 + 10 = 13 + 9 = 14 + 8 = 15 + 7 = 22$), двойная связь при этом находится в различных положениях т.к. значения Δ и значения ω варьируются. Все полученные структуры были оптимизированы, а затем для каждого из мономеров были рассчитаны энтальпия образования ($\Delta H^\circ_{298, \text{mon}}$) и абсолютная энтропия ($S^\circ_{298, \text{mon}}$) при стандартных условиях, а на их основе энтропию и энергию Гиббса образования ($\Delta G^\circ_{298, \text{mon}}$) из простых веществ. Результаты расчетов представлены в табл. 7.15.

Как уже было указано выше, некоторые из приведенных структур различаются только положением двойной связи в углеводородном радикале. В предыдущем разделе для *цис*-моноеновых карбоновых кислот нами было показано, что положение двойной связи не влияет на величину их энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в том случае, когда длины цепей одинаковы. Видим, что подобная закономерность наблюдается и для *транс*-моноеновых карбоновых кислот. Так, в табл. 7.15 значения термодинамических параметров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с одинаковой длиной цепи располагаются по диагоналям (см., например, величины, выделенные жирным шрифтом в данной таблице). Значения рассчитанных параметров достаточно близки, величины их отклонения от среднего составляют 0.013 кДж/моль для энтальпии образования, 3.21 Дж/(моль·К) – для абсолютной энтропии и 0.97 кДж/моль для энергии Гиббса образования.

Таблица 7.15. Термодинамические параметры мономеров транс-моноеновых карбоновых кислот $n = 18 - 26$.

ω	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	-675.41	-698.10	-720.77	-743.46
7	-698.08	-720.78	-743.45	-766.14
8	-720.76	-743.46	-766.13	-788.82
9	-743.44	-766.14	-788.81	-811.51
10	-766.11	-788.83	-811.49	-834.19
11	-788.79	-811.51	-834.17	-856.87
	$S^{\circ}_{298, \text{мон}}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	801.72	833.77	862.75	892.88
7	830.15	870.06	895.45	920.80
8	864.90	896.38	928.05	954.29
9	893.45	938.04	956.26	980.94
10	925.50	958.91	990.28	1016.39
11	954.24	996.55	1017.09	1041.50
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	-181.74	-175.09	-167.50	-160.27
7	-172.28	-167.98	-159.32	-150.67
8	-164.71	-157.90	-151.11	-142.72
9	-155.29	-152.39	-141.59	-132.75
10	-146.91	-140.69	-133.80	-125.39
11	-137.54	-133.98	-123.86	-114.95

Для каждой рассмотренной системы мономеров транс-моноеновых карбоновых кислот ($\Delta = 12, 13, 14, 15$ при варьировании ω от 6 до 11) были получены корреляционные зависимости энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа метиленовых звеньев в цепи следующего вида: $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot (n-1)$, где y – термодинамический параметр (энтальпия образования, абсолютная энтропия, энергия Гиббса образования); $(n-1)$ число метиленовых звеньев. Параметры корреляции и стандартные отклонения (S) представлены в табл. 7.16.

Как и следовало ожидать, величины угловых коэффициентов, характеризующие вклад одной метиленовой группы в значения термодинамических параметров образования мономера, совпадают в пределах погрешности. Кроме того, данные величины практически совпадают соответствующими значениями, рассчитанными для ранее рассмотренных ПАВ

[26, 27, 33-35, 37-40, 42, 43]. Свободный член корреляции характеризует вклад в термодинамические параметры функциональной группы и двух СН-групп. Коэффициенты корреляций превышают 0.9997. Ввиду близости параметров корреляции представляется возможным объединить их в общие корреляционные зависимости энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа метиленовых фрагментов в цепи:

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^{\circ} = -(22.68 \pm 0.001) \cdot (n-1) - (335.17 \pm 0.02), \text{ кДж/моль},$$

$$[S = 0.01 \text{ кДж/моль}, N = 24]; \quad (7.89)$$

$$S_{298, \text{mon}}^{\circ} = (30.53 \pm 0.048) \cdot (n-1) + (345.69 \pm 8.56), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$[S = 4.48 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, N = 24]. \quad (7.90)$$

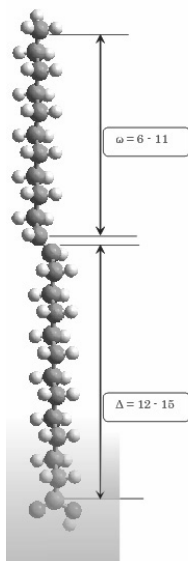


Рис. 7.38. Оптимизированная геометрическая структура мономера *транс*-моноеновой карбоновой кислоты

Полученные зависимости позволяют с высокой точностью прогнозировать величины данных термодинамических параметров любой моноосновной *транс*-моноеновой карбоновой кислоты с неразветвленной цепью. Для того чтобы определить, каким образом конформация молекулы влияет на величину термодинамических параметров мономеров *транс*-моноеновых карбоновых

кислот, сопоставим эти параметры (приведенные выше в табл. 7.15) с соответствующими параметрами *цис*-моноеновых кислот [37] с той же длиной углеводородной цепи. Проведенный анализ данных величин выявил наличие систематического отклонения, которое составило для энтальпии образования и абсолютной энтропии соответственно: 2.56 кДж/моль и 10.16 Дж/(моль·К). В случае энтальпии образования это может быть связано с различным характером взаимодействия CH_2 -групп и CH -групп в углеводородной цепи, а в случае абсолютной энтропии – с различиями в пространственной ориентации углеводородных цепей *цис*- и *транс*-изомеров (см. рис. 7.39).

Таблица 7.16. Корреляционные уравнения для термодинамических параметров образования мономеров *транс*-моноеновых кислот (объем выборки 24)

Система	Характеристики	$c \pm \Delta c$	$d \pm \Delta d$	S
$\Delta = 15,$ $\omega = 6 - 11$	$\Delta H^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-335.17 ± 0.01	-22.68 ± 0.00	0.00
	$S^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	348.97 ± 11.95	30.19 ± 0.58	2.43
	$\Delta G^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-320.80 ± 3.56	8.93 ± 0.17	0.72
$\Delta = 14,$ $\omega = 6 - 11$	$\Delta H^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-335.21 ± 0.02	-22.68 ± 0.00	0.00
	$S^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	337.51 ± 9.12	30.98 ± 0.47	1.95
	$\Delta G^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-315.71 ± 2.71	8.69 ± 0.14	0.58
$\Delta = 13,$ $\omega = 6 - 11$	$\Delta H^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-335.18 ± 0.01	-22.68 ± 0.00	0.00
	$S^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	322.48 ± 20.36	32.06 ± 1.10	4.59
	$\Delta G^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-309.50 ± 6.06	8.37 ± 0.33	1.37
$\Delta = 12,$ $\omega = 6 - 11$	$\Delta H^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-335.25 ± 0.02	-22.68 ± 0.00	0.00
	$S^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	339.72 ± 6.70	30.78 ± 0.38	1.59
	$\Delta G^\circ_{298, \text{мон}}, \text{ кДж/моль}$	-312.99 ± 2.00	8.76 ± 0.11	0.48

Структурные и термодинамические параметры димеров, тримеров и тетрамеров.

Димеры. На примере *цис*-моноеновых карбоновых кислот было показано [37], что в регулярном монослое возможно три варианта взаимного расположения кислотных групп с последовательной и антипоследовательной направленностью. За направление ориентации функциональной группы принимали вектор, условно проведенный через центры атомов C_1 и O_1 (см. рис. 7.30) и направленный от углерода к кислороду.

Как и ранее [33-35, 37-40, 42, 43], мы обозначили два направления, распространения монослоя на межфазной поверхности как *p*-направление и *q*-направление (см. рис. 7.40). Соответственно, число мономеров в кластере в *p*- и *q*-направлениях обозначено как *p* и *q*. Так, например, на рис. 7.40 в качестве иллюстрации схематично представлен кластер, в котором $p=4$ и $q=3$. Очевидно,

что димеры будут характеризоваться величинами $p=2$ и $q=1$ или $p=1$ и $q=2$, в зависимости от того, каким образом ориентированы друг относительно друга в них жирные цепи мономеров. В каждом из таких димеров карбоксильные группы мономеров могут быть ориентированы тремя способами, как это было показано в случае *цис*-ионоеновых кислот [37] (в данном и предыдущем разделах рассматривали только наиболее энергетически выгодные конформации). Таким образом, для каждого значения Δ возможно построить шесть конформаций димеров. На рис. 7.41 и рис. 7.42 представлены возможные конформеры димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с $\Delta = 12$ и $\omega = 11$ при $p = 2$ и $q = 1$ и $p = 1$ и $q = 2$ соответственно (слева показаны фрагменты углеводородных цепей молекул, содержащие двойную связь). Стрелками здесь и далее обозначено условное направление карбоксильных групп.

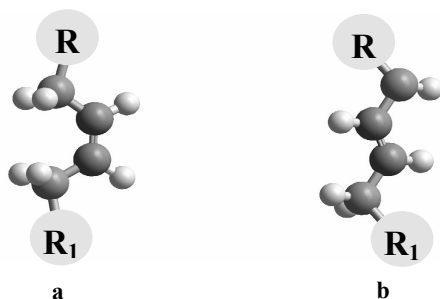


Рис. 7.39. Структура фрагментов углеводородной цепи, содержащей двойную связь: а) *цис*-моноеновых карбоновых кислот; б) *транс*-моноеновых карбоновых кислот (R и R₁ – углеводородные цепи)

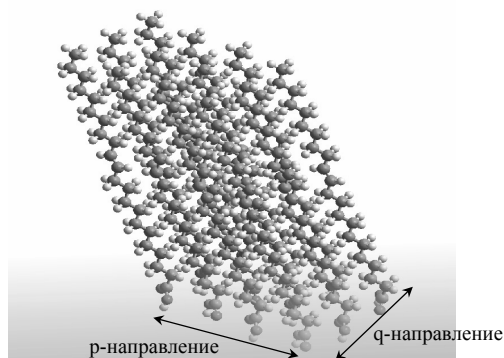


Рис. 7.40. Схематичное изображение фрагмента монослоя ПАВ на воде ($p = 4$, $q = 3$)

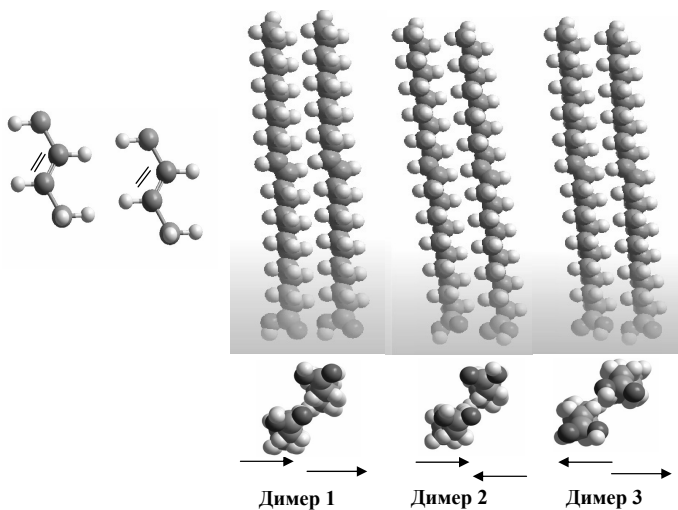


Рис. 7.41. Оптимизированные геометрические структуры димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот ($p = 2$ и $q = 1$)

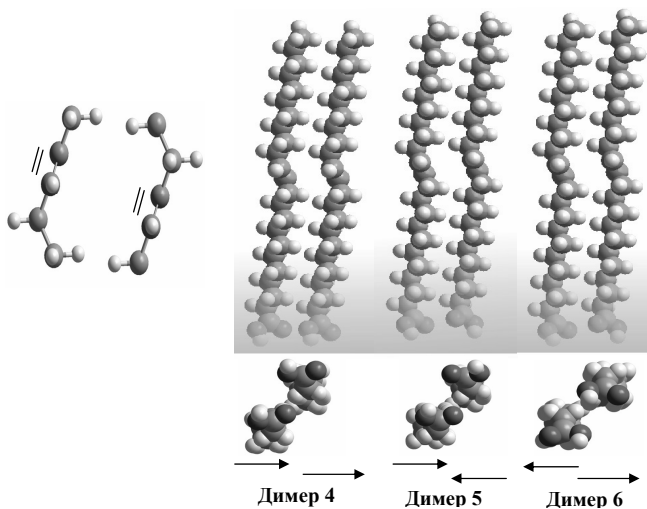


Рис. 7.42. Оптимизированные геометрические структуры димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот ($p = 1$ и $q = 2$)

Таблица 7.17. Термодинамические параметры образования и кластеризации димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с $\Delta=14$ ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$, $\Delta H_{298,m}^0$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ и $S_{298,m}^0$ в Дж/(моль·К))

n	$\Delta H_{298,m}^0$	$S_{298,m}^0$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
Димер 1 (p=2, q=1)					
20	-1536.55	1392.32	-95.01	-333.18	4.28
21	-1589.72	1436.36	-102.81	-349.40	1.32
22	-1637.64	1494.60	-105.36	-347.00	-1.95
23	-1690.85	1539.37	-113.20	-369.20	-3.18
24	-1738.76	1598.81	-115.75	-363.07	-7.55
25	-1791.98	1640.70	-123.60	-392.08	-6.76
Димер 2 (p=2, q=1)					
20	-1536.97	1394.68	-95.43	-330.83	3.15
21	-1590.13	1441.13	-103.21	-344.63	-0.51
22	-1638.05	1493.81	-105.77	-347.79	-2.13
23	-1691.24	1541.77	-113.60	-366.80	-4.29
24	-1739.17	1596.09	-116.16	-365.79	-7.15
25	-1792.37	1639.14	-123.99	-393.64	-6.69
Димер 3 (p=2, q=1)					
20	-1535.46	1401.64	-93.92	-323.87	2.59
21	-1588.63	1447.65	-101.71	-338.10	-0.95
22	-1636.54	1499.09	-104.26	-342.52	-2.19
23	-1689.76	1546.73	-112.11	-361.84	-4.28
24	-1737.68	1598.35	-114.66	-363.53	-6.33
25	-1790.85	1648.05	-122.47	-384.73	-7.82
Димер 4 (p=1, q=2)					
20	-1525.33	1408.29	-83.79	-317.22	10.74
21	-1578.58	1461.07	-91.66	-324.69	5.09
22	-1626.44	1507.09	-94.16	-334.52	5.53
23	-1679.68	1563.35	-102.04	-345.22	0.84
24	-1727.57	1606.95	-104.55	-354.93	1.22
25	-1780.78	1658.95	-112.40	-373.83	-1.00
Димер 5 (p=1, q=2)					
20	-1526.68	1405.86	-85.14	-319.65	10.11
21	-1579.90	1458.47	-92.98	-327.29	4.55
22	-1627.82	1505.00	-95.54	-336.61	4.77
23	-1681.06	1565.73	-103.42	-342.84	-1.25
24	-1728.95	1606.01	-105.93	-355.87	0.11
25	-1782.14	1659.21	-113.76	-373.57	-2.43
Димер 6 (p=1, q=2)					
20	-1525.21	1406.40	-83.67	-319.11	11.42
21	-1578.54	1458.14	-91.62	-327.62	6.01
22	-1626.32	1506.25	-94.04	-335.35	5.89
23	-1679.64	1557.39	-102.00	-351.18	2.66
24	-1727.46	1603.66	-104.45	-358.22	2.30
25	-1780.76	1655.34	-112.39	-377.45	0.09

Для всех представленных конформаций димеров были рассчитаны энтальпия их образования из простых веществ, абсолютная энтропия, а также энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации. Результаты расчетов на примере системы с $\Delta = 14$ приведены в табл. 7.17. Проанализировав величины параметров кластеризации, видим, что энергия Гиббса кластеризации димеров 1-3 достаточно близки, то же наблюдаем и для димеров 4-6.

Как было показано ранее [33-35, 37-40, 42, 43], вклад межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий «а»-типа в термодинамические параметры кластеризации одинаков для всех классов замещенных алканов. Но, в случае *транс*-моноеновых карбоновых кислот, кроме взаимодействий между CH_2 -группами в *p*-направлении реализуются межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия между CH - и CH_2 -группами (1 взаимодействие в димере с четным Δ (см. рис. 7.43,а)) и межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействия между CH - и CH_2 -группами (2 взаимодействия в димере с нечетным Δ) ((см. рис. 7.43,б)). Указанные взаимодействия обозначены красными стрелками.

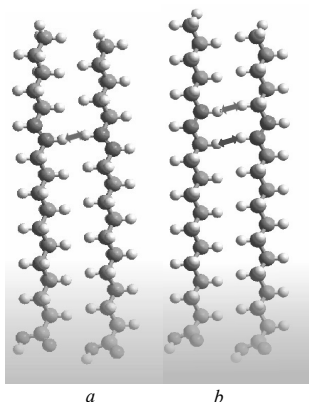


Рис. 7.43. Оптимизированные геометрические структуры димеров:
а) *транс*-12-октадеkenовой и б) *транс*-13-нонадеkenовой кислот

Как и в случае мономеров, термодинамические параметры образования димеров и их кластеризации совпадают в пределах погрешности для структур с одинаковой длиной углеводородной цепи и различным положением двойной связи в них. В табл. 7.18 данный факт проиллюстрирован на примере димеров 3 с $\Delta = 12, 13, 14, 15$. Для димеров расхождение между рассчитанными значениями несколько больше, чем в случае мономеров. В данном случае отклонение термодинамических параметров димеризации димеров с одинаковой длиной углеводородной цепи и различным положением двойной связи в ней от среднего

составило 0.18 кДж/моль и 5.80 Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии димеризации соответственно. В таблице 7.18 выделены жирным шрифтом значения термодинамических параметров димеризации для димеров с 21 атомом углерода в цепи.

Для корректного описания структуры монослоя необходимо, кроме взаимного расположения углеводородных цепей, учитывать взаимное расположение функциональных групп. При этом можно выделить три типа взаимной ориентации карбоксильных групп в димерах (см. рис. 7.41 и рис. 7.42, ориентация карбоксильных групп обозначена стрелками). Исходя из трех имеющихся вариантов такого расположения (одно последовательное и два антипоследовательных), можно предложить два вида регулярных бесконечных пленок с максимальным числом (следовательно наиболее энергетически выгодных) межмолекулярных $\text{C}\text{H}\cdots\text{N}\text{C}$ -взаимодействий «а»-типа. В образовании одной (см. рис. 7.44а) будут участвовать только димеры с последовательным расположением функциональных групп (как в димерах 1, 4), при образовании второй будут чередоваться димеры антипоследовательным расположением функциональных групп (как в димерах 2, 5 и димерах 3, 6) (см. рис. 7.44б). Выше на примере *цис*-моноосновых карбоновых кислот было показано, что энергетически более выгодно образование монослоев второго типа (см. рис. 7.44б). Для того чтобы сделать однозначный вывод о возможности образования монослоя той или иной структуры, необходимо рассчитать термодинамические параметры кластеризации тетрамеров, содержащих димеры с последовательным и антипоследовательным расположением функциональных групп, и сравнить их между собой. Тетрамеры являются минимальными структурными единицами монослоя (см. рис. 7.44), поэтому расчеты именно их термодинамических параметров позволяют судить о термодинамических характеристиках монослоев в целом.

Выделенный на рис. 7.44 фрагмент соответствует структуре элементарной ячейки монослоя, *a* и *b* являются ее сторонами. Для монослоя, представленного на рис. 7.44а, их величины составили соответственно 4.68 Å и 4.83 Å, для монослоя, представленного на рис. 7.44б, – 6.98 Å и 8.30 Å. Угол наклона молекул монослоя относительно нормали к межфазной поверхности (угол t), в первом случае составил 19.03°, а во втором – 25.05°. Параметры второго монослоя достаточно хорошо воспроизводят соответствующие значения, полученные экспериментально для монослоя *транс*-13-докозеновой кислоты: $a = 5.30 \text{ Å}$, $b = 8.48 \text{ Å}$, $t = 25.25^\circ$.

Таблица 7.18. Сравнительный анализ термодинамических параметров образования и кластеризации димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот для димеров 3 ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$, $\Delta H_{298,m}^0$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ и $S_{298,m}^0$ в Дж/(моль·К))

n	$\Delta H_{298,m}^0$	$S_{298,m}^0$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
$\Delta = 12$					
18	-1434.35	1297.89	-83.53	-305.55	7.52
19	-1487.49	1348.99	-91.29	-318.54	3.64
20	-1535.42	1397.39	-93.88	-328.12	3.89
21	-1588.62	1458.90	-101.70	-326.86	-4.30
22	-1636.54	1494.86	-104.26	-346.75	-0.93
23	-1689.74	1554.69	-112.09	-353.88	-6.64
$\Delta = 13$					
19	-1487.87	1349.04	-91.67	-318.50	3.24
20	-1535.78	1398.97	-94.24	-326.53	3.07
21	-1588.99	1446.24	-102.07	-339.52	-0.89
22	-1636.89	1499.81	-104.60	-341.79	-2.75
23	-1690.10	1543.93	-112.46	-364.64	-3.80
24	-1738.00	1597.49	-114.99	-364.39	-6.40
$\Delta = 14$					
20	-1535.46	1401.64	-93.92	-323.87	2.59
21	-1588.63	1447.65	-101.71	-338.10	-0.95
22	-1636.54	1499.09	-104.26	-342.52	-2.19
23	-1689.76	1546.73	-112.11	-361.84	-4.28
24	-1737.68	1598.35	-114.66	-363.53	-6.33
25	-1790.85	1648.05	-122.47	-384.73	-7.82
$\Delta = 15$					
21	-1589.02	1450.52	-102.11	-335.23	-2.21
22	-1636.91	1495.49	-104.63	-346.12	-1.49
23	-1690.14	1548.64	-112.49	-359.93	-5.23
24	-1738.04	1595.19	-115.03	-366.69	-5.75
25	-1791.25	1649.57	-122.88	-383.21	-8.68
26	-1839.17	1693.99	-125.43	-389.02	-9.50

Тетрамеры. Как было сказано выше, на основе полученных димеров возможно предложить два типа регулярных монословов, в которых реализуется «а»-тип межмолекулярных $\text{C}\cdots\text{C}\text{H}$ -взаимодействий, а молекулы ориентируются под углом 20° - 25° относительно нормали к межфазной поверхности. Ввиду того, что тетрамеры являются наименьшей структурной единицей монословов, для них возможно также два типа регулярных структур (см. рис. 7.35). Тетрамер 1 сформирован димерами 1 и 4, а тетрамер 2 – димерами 2 и 5 или димерами 3 и 6.

Для того чтобы определить, какой из тетрамеров (и как следствие монослой) *транс*-моноеновых карбоновых кислот более энергетически выгоден, были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации тетрамеров 1 и 2 для кислот с $\Delta = 12-15$. Кроме того, как и в случае димеров, были рассчитаны энтальпия образования тетрамеров из простых веществ и их абсолютная энтропия. Результаты расчетов представлены в табл. 7.19.

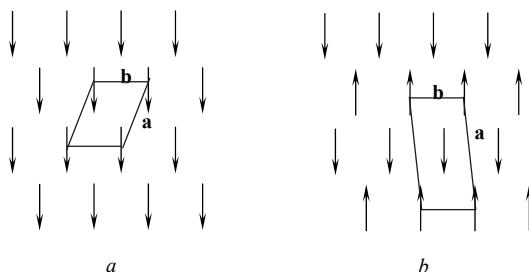


Рис. 7.44. Схематическое изображение двух типов взаимного расположения мономеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот в монослое на межфазной поверхности (вид снизу): а) с последовательным и б) антипараллельным расположением функциональных групп

Сравнив энергии Гиббса кластеризации для тетрамеров 1 и 2 при равных значениях Δ , видим, что их значения достаточно близки. Следует также отметить, что, как и в случае мономеров и димеров термодинамические параметры кластеризации тетрамеров с одинаковыми длинами углеводородной цепи и различным положением двойной связи, достаточно близки. Жирным шрифтом в таблице 7.19 выделены термодинамические параметры кластеризации тетрамеров с длиной углеводородной цепи в 21 атом углерода и различным положением двойной связи в ней. Отклонение от среднего данных термодинамических параметров составило 4.60 кДж/моль и 5.80 Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии тетрамеризации соответственно.

На основе рассчитанных параметров кластеризации димеров и тетрамеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот были получены корреляционные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и числа межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами. Как и ранее [33-35, 37-40, 42, 43], число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий «а»-типа в кластере обозначали как K_a . По аналогии с *цис*-моноеновыми карбоновыми кислотами [37] число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между CH - и CH_2 -группами

обозначали K , а число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между CH -группами обозначали K_1 . Число межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами в кластерах обозначали как $n_{\rightarrow\rightarrow}$, $n_{\rightarrow\leftarrow}$, $n_{\leftarrow\leftarrow}$ в зависимости от взаимной ориентации карбоксильных групп (см. рис. 7.41, 7.42, 7.44, 7.45). Как и в работах [33, 37], описывающих кластеризацию карбоновых кислот, использовали параметры спиртового остова, т.е. принимали вклад от одного взаимодействия «а»-типа в энтальпию кластеризации равным -9.20 кДж/моль, а в энтропию кластеризации -18.40 Дж/(моль·К).

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,m}^{Cl} = & -(9.20 \pm 0.08) \cdot K_a - (10.52 \pm 0.34) \cdot K - (9.47 \pm 0.68) \cdot K_1 - \\ & - (10.77 \pm 0.36) \cdot (n_{\rightarrow\rightarrow} + n_{\rightarrow\leftarrow} + n_{\leftarrow\leftarrow}), [R = 0.997, S = 3.38 \text{ кДж/моль}, N = 156] (7.91) \\ \Delta S_{298,m}^{Cl} = & -(18.40 \pm 0.60) \cdot K_a - (27.32 \pm 2.58) \cdot K - (25.90 \pm 5.16) \cdot K_1 - \\ & - (130.69 \pm 2.70) \cdot (n_{\rightarrow\rightarrow} + n_{\rightarrow\leftarrow} + n_{\leftarrow\leftarrow}) \\ [R = 0.998, S = 25.37 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, N = 156]. & \quad (7.92) \end{aligned}$$

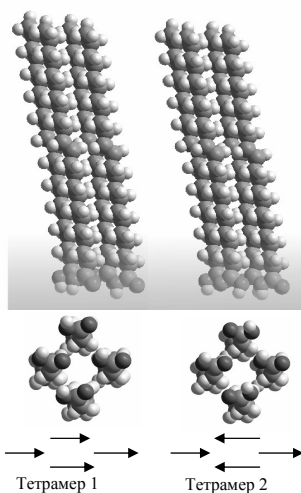


Рис. 7.45. Оптимизированные геометрические структуры тетрамеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот

Видим, что величины вкладов в энтальпию от межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействия между двумя CH_2 -группами, между CH - и CH_2 -группами и между двумя CH - и CH -группами практически совпадают (см. (7.91)). Вклады в энтропию кластеризации также близки в случае взаимодействий между CH - и CH_2 -группами и между двумя CH -группами звеньями (см. (7.92)). Кроме того,

проведенный анализ показал, что вклад от межмолекулярных взаимодействий карбоксильных групп в термодинамические параметры кластеризации *транс*-моноеновых карбоновых кислот одинаков.

Таблица 7.19. Термодинамические параметры образования и кластеризации тетрамеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот ($\Delta H_{298,m}^{Cl}$, $\Delta H_{298,m}^0$ и $\Delta G_{298,m}^{Cl}$ в кДж/моль, $\Delta S_{298,m}^{Cl}$ и $S_{298,m}^0$ в Дж/(моль·К))

n	$\Delta H_{298,m}^0$	$S_{298,m}^0$	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$
$\Delta=12$					
Тетрамер 1					
18	-3016.55	2168.87	-314.93	-1038.01	-5.60
19	-3138.70	2203.62	-346.30	-1131.45	-9.13
20	-3236.89	2307.70	-353.81	-1143.31	-13.10
21	-3361.86	2364.51	-388.02	-1207.00	-28.33
22	-3460.09	2472.83	-395.53	-1210.38	-34.83
23	-3585.10	2524.13	-429.81	-1293.01	-44.49
Тетрамер 2					
18	-3013.76	2211.28	-312.13	-995.59	-15.45
19	-3138.54	2206.13	-346.14	-1128.94	-9.71
20	-3236.78	2314.59	-353.71	-1136.43	-15.05
21	-3361.74	2369.67	-387.90	-1201.85	-29.75
22	-3459.98	2476.65	-395.42	-1206.56	-35.87
23	-3584.99	2530.97	-429.70	-1286.17	-46.42
$\Delta=13$					
Тетрамер 1					
19	-3127.60	2191.08	-335.20	-1143.99	5.71
20	-3239.19	2267.08	-356.11	-1183.94	-3.30
21	-3350.66	2350.63	-376.83	-1220.88	-13.01
22	-3462.42	2434.88	-397.86	-1248.34	-25.86
23	-3573.96	2519.13	-418.67	-1298.01	-31.86
24	-3685.57	2597.58	-439.54	-1326.17	-44.34
Тетрамер 2					
19	-3127.61	2210.60	-335.21	-1124.47	-0.12
20	-3239.19	2285.05	-356.12	-1165.96	-8.66
21	-3350.81	2373.52	-376.97	-1197.99	-19.97
22	-3462.34	2454.25	-397.77	-1228.96	-31.54
23	-3574.01	2540.13	-418.72	-1277.02	-38.17
24	-3685.59	2616.17	-439.56	-1307.58	-49.90
$\Delta=14$					
Тетрамер 1					
20	-3239.77	2275.03	-356.69	-1175.98	-6.25
21	-3363.19	2344.32	-389.35	-1227.19	-23.65
22	-3463.02	2441.06	-398.46	-1242.15	-28.30
23	-3586.38	2509.44	-431.09	-1307.70	-41.40
24	-3684.71	2625.24	-438.68	-1298.51	-51.72
25	-3809.46	2670.66	-472.70	-1394.90	-57.02

Тетрамер 2					
20	-3240.01	2287.35	-356.93	-1163.66	-10.16
21	-3364.49	2334.44	-390.65	-1237.08	-22.00
22	-3462.80	2454.39	-398.23	-1228.82	-32.04
23	-3587.68	2497.06	-432.40	-1320.08	-39.01
24	-3685.98	2615.70	-439.95	-1308.05	-50.15
25	-3810.92	2665.04	-474.16	-1400.52	-56.81
Δ=15					
Тетрамер 1					
21	-3350.06	2357.63	-376.23	-1213.89	-14.49
22	-3459.43	2451.86	-394.87	-1231.36	-27.92
23	-3573.32	2521.23	-418.03	-1295.91	-31.85
24	-3682.67	2614.55	-436.64	-1309.20	-46.50
25	-3796.61	2681.23	-459.85	-1384.33	-47.32
26	-3905.92	2777.94	-478.44	-1388.08	-64.79
Тетрамер 2					
21	-3350.67	2353.16	-376.83	-1218.35	-13.76
22	-3460.02	2441.94	-395.45	-1241.27	-25.56
23	-3573.92	2513.70	-418.63	-1303.44	-30.21
24	-3683.21	2605.61	-437.18	-1318.14	-44.37
25	-3797.14	2674.82	-460.39	-1390.75	-45.94
26	-3906.45	2772.56	-478.97	-1393.45	-63.72

Воспользовавшись известной формулой $\Delta G_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298,m}^{Cl}$, была получена корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации *транс*-моноеновых карбоновых кислот от числа межмолекулярных взаимодействий в кластере:

$$\Delta G_{298,m}^{Cl} = -(3.72 \pm 0.26) \cdot K_a - (2.38 \pm 1.11) \cdot K - (1.75 \pm 2.22) \cdot K_1 + (28.42 \pm 1.16) \cdot (n_{\rightarrow\rightarrow} + n_{\leftarrow\leftarrow} + n_{\leftrightarrow}) \quad (7.93)$$

Из (7.93) видно, что хотя межмолекулярные $\text{СН} \cdots \text{НС}$ взаимодействия между СН - и СН_2 -группами, а также между двумя СН -группами также вносят отрицательный по знаку вклад в энергию Гиббса кластеризации, этот вклад меньше, чем соответствующий вклад от взаимодействия двух метиленовых групп. Это еще раз подтверждает тот факт, что при одинаковых условиях (температура, давление, межфазная поверхность, функциональная группа) насыщенные соединения будут самопроизвольно образовывать монослои при меньшей длине углеводородной цепи, чем ненасыщенные. И с возрастанием степени ненасыщенности длина углеводородной цепи, при которой процесс кластеризации протекает самопроизвольно, будет увеличиваться [175, 343, 344].

Большие и бесконечные кластеры. Выше мы уже определили возможные структуры монослоев, образуемых *транс*-моноеновыми карбоновыми кислотами

на межфазной поверхности вода/воздух (см. рис. 7.44). Прежде чем перейти к расчету термодинамических параметров их образования необходимо вывести зависимости, которые позволят рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации произвольного кластера.

Для того чтобы рассчитать термодинамические параметры кластеризации кластера произвольной размерности, необходимо определить, сколько межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ взаимодействий и взаимодействий между карбоксильными группами реализуется в рассматриваемых кластерах в зависимости от их размерности и длины углеводородных цепей, образующих их молекул. Как и в случае *цис*-моноеновых карбоновых кислот, количество межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ взаимодействий в кластерах с четным и нечетным значением Δ различно, и по аналогии с предыдущей системой [37] обозначается как $K_a(u)$ и $K_a(g)$ соответственно. Эти величины можно определить из структуры соответствующего кластера:

$$K_a(u) = q \cdot (p-1) \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} + p \cdot (q-1) \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} \quad (7.94)$$

$$K_a(g) = q \cdot (p-1) \cdot \left\{ \frac{n-5}{2} \right\} + p \cdot (q-1) \cdot \left\{ \frac{n-4}{2} \right\} \quad (7.95)$$

Зависимость количества межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ взаимодействий, образующихся между СН - и СН_2 -группами, а также между двумя СН -группами группами, от размера кластера (т.е. от величины $p \cdot q$) описывается следующими формулами:

$$K = 2q \cdot (p-1); \quad K_1 = q \cdot (p-1) \quad (7.96)$$

Количество межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами рассчитывали по формулам:

$$n_{\rightarrow\rightarrow} = p \cdot (q-1) + q \cdot (p-1); \quad n_{\leftarrow\leftarrow} = n_{\leftrightarrow} = 0.5 \cdot (p \cdot (q-1) + q \cdot (p-1)) \quad (7.97)$$

Рассчитав по формулам (7.94)-(7.97) числа всех межмолекулярных взаимодействий, которые реализуются в том или ином кластере, и подставив полученные значения в (7.91)-(7.93) можно рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации произвольного кластера. Здесь, как и выше, q и p обозначают число мономеров в кластере в соответствующих направлениях.

Переходя к параметрам бесконечного монослоя, приходящихся на один мономер, получим:

$$K_{a_{\infty}}(u)/m = 2 \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\}, \quad (7.98)$$

$$K_{a_{\infty}}(g)/m = n - 5, \quad (7.99)$$

$$K_{\infty}/m = 2, \quad K_{1\infty}/m = 1, \quad (7.100)$$

$$n_{\rightarrow\infty}/m = 2, \quad n_{\rightarrow\leftarrow\infty}/m = n_{\leftarrow\infty}/m = 1. \quad (7.101)$$

Подставим полученные значения в (7.91)-(7.93):

$$\begin{aligned} \Delta H(u)_{298,\infty}^{cl}/m &= -18.40 \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} - 31.01, \text{ кДж/моль}, \\ \Delta S(u)_{298,\infty}^{cl}/m &= -36.80 \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} - 287.28, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \\ \Delta G(u)_{298,\infty}^{cl}/m &= -7.44 \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} + 54.59, \text{ кДж/моль}; \end{aligned} \quad (7.102)$$

$$\begin{aligned} \Delta H(g)_{\infty}^{cl}/m &= -9.22 \cdot (n-5) - 42.58, \text{ кДж/моль}, \\ \Delta S(g)_{\infty}^{cl}/m &= -18.40 \cdot (n-5) - 316.02, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \\ \Delta G(g)_{\infty}^{cl}/m &= -3.72 \cdot (n-5) + 51.59, \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (7.103)$$

Зависимости (7.102) позволяют рассчитать термодинамические параметры кластеризации монослоев, образованных *транс*-моноеновыми карбоновыми кислотами с четным Δ , а зависимости (7.103) – с нечетным. Вклады от взаимодействия карбоксильных групп в термодинамические параметры кластеризации для трех рассмотренных способов их взаимной ориентации (см. рис. 7.41, рис. 7.42) совпадают в пределах погрешности (см. (7.91)-(7.93)). Поэтому термодинамические параметры кластеризации монослоев с параллельной и антипараллельной ориентацией функциональных групп (см. рис. 7.45) будут одинаковы.

Рассмотрим бесконечные линейные кластеры. Число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий составило для кластеров с четным значением $\Delta \left\{ \frac{n-3}{2} \right\}$, а для кластеров с нечетным $\Delta \left\{ \frac{n-5}{2} \right\}$. Вклады межмолекулярных взаимодействий углеводородных радикалов в энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации составляют: -9.20 кДж/моль, -18.40 Дж/(моль \cdot К) и -3.72 кДж/моль соответственно. Вклады в термодинамические параметры кластеризации, приходящиеся на один мономер, от взаимодействия карбоксильных групп представлены в табл. 7.20.

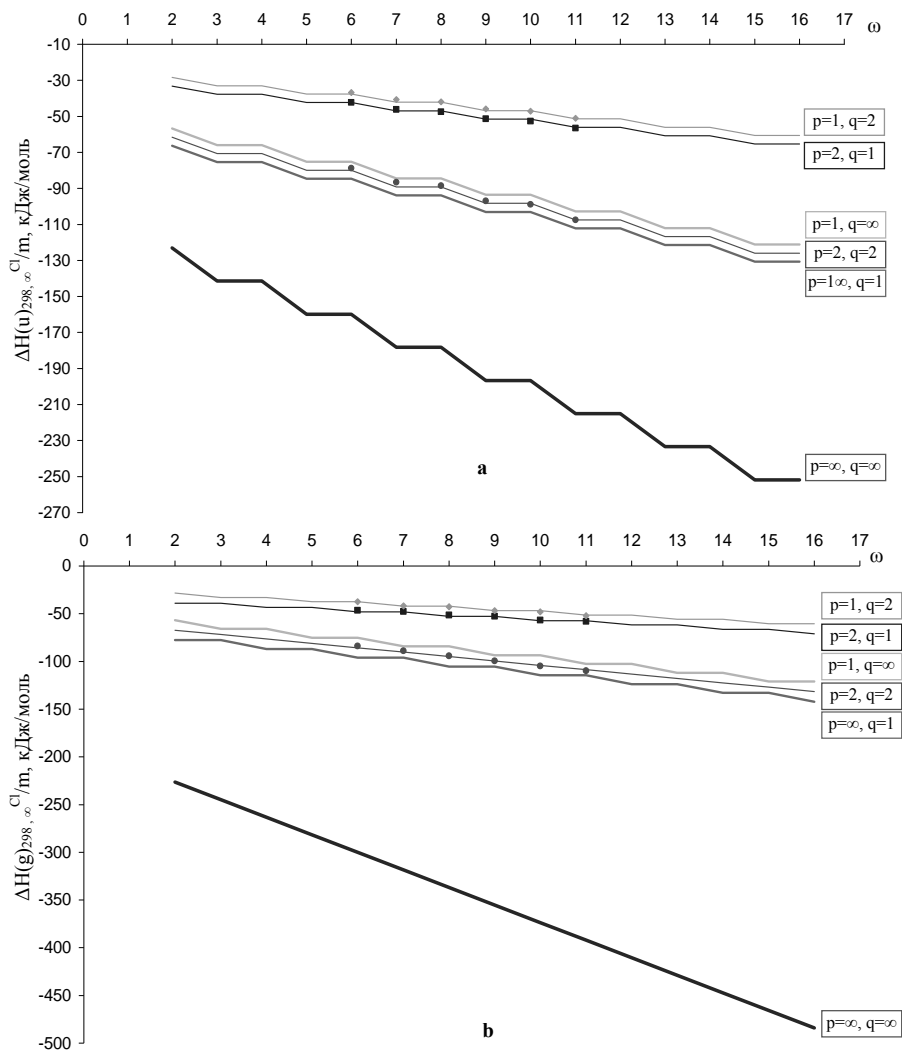


Рис. 7.46. Зависимость энтальпии кластеризации *транс*-моноеновых карбоновых кислот, приходящейся на один мономер кластера, от ω для кислот с четным (а) и нечетным (б) Δ

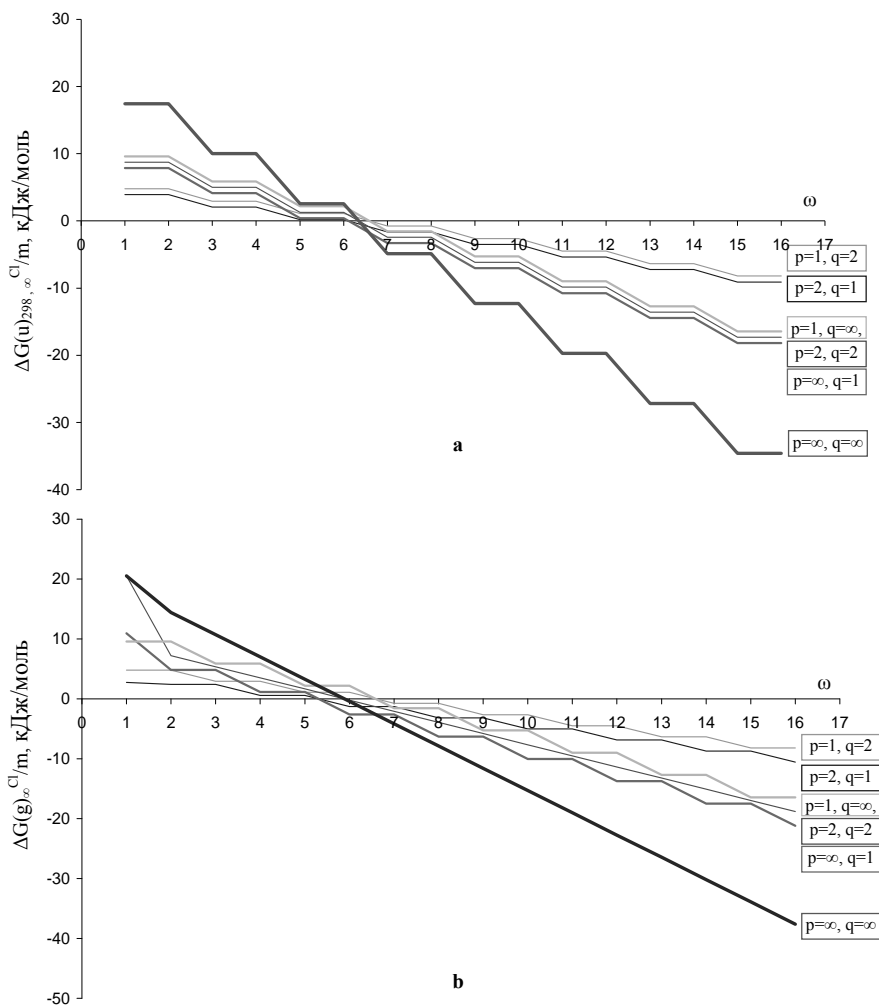


Рис. 7.47. Зависимость энергии Гиббса кластеризации *транс*-моноеновых карбоновых кислот, приходящейся на один мономер кластера, от ω для кислот с четным (а) и нечетным (б) Δ

Таблица 7.20. Вклады от взаимодействия карбоксильных групп в термодинамические параметры кластеризации линейных кластеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот

Δ		$\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль	$\Delta S_{298,\infty}^{Cl} / m$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль
четное	q = 1 и p = ∞	-20.24	-156.59	26.42
	q = ∞ и p = 1	-10.77	-130.69	28.42
нечетное	q = 1 и p = ∞	-31.81	-185.33	23.42

Воспользовавшись зависимостями (7.102)-(7.103), коэффициентами представленными в табл. 7.20 и результатами прямого расчета, можно получить зависимости энтальпии и энергии Гиббса кластеризации, приходящихся на один мономер кластера, от ω . В качестве иллюстрации на рис. 7.46 и рис. 7.47 приведены зависимости $\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m$ и $\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m$ соответственно от ω для кислот с $\Delta=12$ (изображения *a* на данных рисунках) и кислот с $\Delta=13$ (изображения *b*). Точками обозначены результаты прямого расчета, линиями – регрессионные кривые.

Из рис. 7.47 видно, что самопроизвольно образовывать монослои на воде при стандартных условиях могут *транс*-моноеновые карбоновые кислоты с длиной радикала *n* превышающей 16 атомов углерода ($\omega > 4$) в цепи при четных Δ (см. рис.7.47а) и превышающей 18 атомов углерода в цепи ($\omega > 5$) при нечетных Δ (см. рис.7.47б). Эти результаты отвечают имеющимся экспериментальным данным [175, 338, 339, 345, 346]. Также из рис. 7.47б видно, что зависимости $\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m$ от ω для кластеров с $p=2, q=1$; $p=2, q=2$; $p=\infty, q=1$ и $p=\infty, q=\infty$ содержат резкий загиб вверх при $\omega=1$. Это связано с тем, что при такой величине ω двойная связь находится у крайнего атома углерода углеводородной цепи, и между СН- и СН₂-группами осуществляется меньшее число взаимодействий: так в димере ($p=2, q=1$) их не два, а одно, в тетрамере ($p=2, q=2$) не четыре, а два, при распространении на бесконечность не два, а одно. Для корректного описания кластеров, образованных такими молекулами ($\omega=1$) следует заменить в формуле (7.103) значение свободного члена корреляции на: -32.06 кДж/моль, -288.70 Дж/(моль·К) и 53.97 кДж/моль для энтальпии, энтропии и энергии Гиббса соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе развита модель квантово-химического описания термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух. Данная модель апробирована на примере десяти классов дифильных соединений: спиртов, тиоспиртов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, аминов, амидов карбоновых кислот, α -замещенных карбоновых кислот и дизамещенных меламина. Полученные термодинамические и структурные параметры кластеризации рассматриваемых классов ПАВ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Развиваемая модель включает опосредованный учет влияния межфазной поверхности через ее ориентирующее и растягивающее действие на молекулу ПАВ: водная фаза втягивает в себя функциональную группу ПАВ и два-три прилежащих к ней метиленовых фрагмента, в то время как гидрофобная часть молекулы ПАВ от нее отталкивается и располагается в газовой фазе, а все водороды метиленовых фрагментов углеводородного заместителя молекулы ПАВ находятся в *транс*-положении. При этом квантово-химический расчет производится в приближении супермолекулы лишь для собственно агрегатов дифильных молекул, организованных тем или иным образом в пространстве. Учитывая попарную аддитивность взаимодействий, реализующихся в кластерах ПАВ, представляется возможным ограничиться расчетом лишь малых агрегатов (димеров, тримеров, тетрамеров, гексамеров). При этом значения их термодинамических параметров образования и кластеризации существенно зависят от пространственной ориентации мономеров в них. В итоге значения термодинамических параметров кластеризации больших и бесконечных кластеров (2D-пленок) могут быть описаны на основе аддитивной схемы, которая представляет искомые параметры как сумму вкладов соответствующих СН \cdots НС-взаимодействий, образующихся между гидрофобными цепями молекул ПАВ, и взаимодействий между их функциональными группами.

Основные результаты относительно термодинамики кластеризации рассматриваемых классов дифильных соединений можно проиллюстрировать на примере значения пороговой длины их цепей, при которой возможно протекание самопроизвольной кластеризации (см. табл. 1).

Установлено, что геометрические параметры элементарных ячеек кристаллических решеток рассмотренных ПАВ определяются «а»-типом межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, а угол наклона молекул относительно поверхности раздела фаз – объемом и структурными особенностями функциональных групп (см. табл. 2).

Таблица 1. Пороги самопроизвольной кластеризации неионогенных ПАВ при 25°C

Класс ПАВ	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Спирты	11	10-12
Насыщенные карбоновые кислоты	13	13
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	17-19	18-19
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	16-18	18
Насыщенные амиды карбоновых кислот	14-15	14
α -Аминокислоты	13-14	14
α -Гидроксикислоты	14	14
Амины	18	16-18
Тиолы	14-15	16
N-алкилзамещенные аланина (при 15°C)	15	14
Дизамещенные меламина	10	10-12

Таблица 2. Геометрические параметры элементарных ячеек пленок ПАВ

ПАВ	Параметры элементарной ячейки монослоя							
	<i>a</i> , Å		<i>b</i> , Å		θ , °		<i>t</i> , °	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
Спирты	4.3	5.0	7.4	7.5	89	90	3	0-9
Карбоновые кислоты	4.6	4.8	8.0	8.4	90	90	2	0
α -Гидроксикислоты: гомохиральные	4.85	4.99	5.41	4.99	95	121	22	22
α -Аминокислоты: гомохиральные	4.71	4.91	5.67	5.25	103	112	31	36
гетерохиральные	4.62	4.80	10.70	9.67	90	90	35	36
N-алкилзамещенные аланина	4.65	4.93	6.20	5.64	100	104	47	46

Применяемая модель позволяет определить следующую закономерность структуры пленок ПАВ от типа их функциональной группы: для соединений с менее объемной функциональной группой (спирты, карбоновые кислоты, амины,

тиолы, амиды карбоновых кислот) характерно образование кристаллических монослоев с гексагональной элементарной ячейкой. В то время как монослоям дифильных соединений с более объемной функциональной группой (α -замещенные карбоновые кислоты) присуща косоугольная элементарная ячейка.

Дальнейшее применение развиваемой здесь модели может включать оценку «температурного эффекта» кластеризации в зависимости от длины углеводородной цепи ПАВ, влияние рН субфазы на термодинамику процесса агрегации, а также определение зависимости геометрических параметров элементарных ячеек монослоев от размеров гидрофильных частей дифильных соединений.

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

1. Kaganer, V. M. Structure and phase transition in Langmuir monolayers / Kaganer, V. M., Dutta, M. H. // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V. 71. – P. 779-817.
2. Custelcean, R. Dihydrogen bonding: Structures, energetics, and dynamics / Custelcean, R., Jackson, J. E. // *Chem. Rev., B.* – 2001. - V. 101. – P.1963- 1980.
3. Sharma, A. Many paths to dewetting of thin films: anatomy and physiology of surface instability / Sharma, A. // *Eur. Phys. J., E.* – 2003. – V.12. – P. 397-407.
4. *Comprehensive organic chemistry. The synthesis and reactions of organic compounds* / [Edited by I. O. Sutherland]. – Oxford: Pergamon Press Ltd, 1979. V. 2: Nitrogen compounds. - 1979. – 736 p.
5. Rodrigues, L. Inhibition of microbial adhesion to silicone rubber treated with biosurfactant from *Streptococcus thermophilus* A. / Rodrigues, L., van der Mei, H., Banat, I. M., Teixeira, J., Oliveira, R. // *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* – 2006. - V.46. – P. 107-112.
6. Arnett, E. M. Stereochemistry and molecular recognition in two dimensions / Arnett, E. M., Harvey, N. G., Rose, P. L. // *Acc. Chem. Res.* – 1989. – V. 22. – P.131-138.
7. *Engineering of Crystalline Materials Properties: State of the Art in Modeling, Design and Applications* / [Edited by Novoa, J., Brage, D., Addadi, L.] – Springer Verlag, 2007 – 518 p.
8. Weissbuch I. Molecular recognition in chiral and non-chiral amphiphilic self-assemblies at interfaces / Weissbuch I., Leiserowitz L., Lahav M. // *Curr. Op. Coll. & Int. Sci.* – 2008. – V. 13. – P.12-22.
9. Steed, J. W. *Supramolecular chemistry* / Steed, J. W., Atwood, J. L. – N.-Y.: John Wiley&Sons, Ltd, 2007. V. 1. – 2007. – 479 p.
10. Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers / Schreiber, F. // *Prog. Surf. Sci.* – 2002. – V. 65. – P.151-256.
11. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* / [Edited by Somasundaran, P.]. – Pennsylvania: Taylor & Francis, 2006. – 1028 p.
12. Chaki, N. K. Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry / Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamohan, K. // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* – 2001. – V. 113. – P. 659-670.
13. Chaki, N. K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor application / Chaki, N. K., Vijayamohan, K. // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2002. – V. 17. – 1-12.
14. Labinis P.E. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air / Labinis P.E., Whitesides G. M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 9020-9028.

15. Sagiv, J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces / Sagiv, J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 92-98.
16. Dagbert, C. Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens* / C. Dagbert, T. Meylheuc, M.-N. Bellon-Fontaine // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 5221-5227.
17. Sinapi, F. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection / [Sinapi, F., Julien, S., Auguste, D. et al] // *Electrochimica Acta.* – 2008. - V. 53. - P. 4228-4238.
18. Михалкин, А.П. Об адсорбции и смачивающей способности N-ациламино кислот / Михалкин, А.П., Королева, Л.А. // *Коллоидный журнал.* – 1992. – Т. 54, №2. – 123-124.
19. Manev, E. D. Effects of surfactant adsorption and surface forces on thinning and rupture of foam liquid films / Manev, E. D., Nguyen, A. V. // *International Journal of Mineral Processing.* – 2005. - V. 77. – P. 1-45.
20. Correlation between particle adsorption at interfaces and interactions in thin films: 17th International Symposium on surfactants in solution. (Berlin, 18-22 August 2008). - Berlin: Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung. – 2008. – 480 p.
21. Müller, C. Plant surface properties in chemical ecology/ Müller, C., Riederer, M. // *Journal of Chemical Ecology.* – 2005. – V. 31. – P. 2621-2651.
22. Sivasamy, A. Preparation, characterization, and surface and biological properties of N-stearoyl amino acids / [Sivasamy, A. Sivasamy, M., Krishnaveni, M., Rao, P.G.] // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2001. – V. 78. – P. 897-902.
23. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / Воюцкий, С. С. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
24. Yoon, J. Surface instability of a bilayer elastic film due to surface van der Waals forces / Yoon, J., Ru, C. Q., Mioduchowski, A. // *Journal of applied physics.* - 2005. - V. 98. – P. 113503 -113511.
25. Zhao, G.-X. Effect of charge distribution along surfactant molecules on physico-chemical properties of surfactant systems / Zhao, G.-X., Zhu, B.-Y., Dou, Z.-P., Yan, P., Xiao, J.-X. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2008. - V. 327. – P.122–126.
26. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. - V. 106. – P. 121-131.

27. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd *n*-Alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 11285-11294.
28. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of two-dimensional cluster formation at the water/air interface. A quantum chemical approach. / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., et al // *Progr. Colloid Polym. Sci.* - 2002. – V. 121. – P. 72-75.
29. Vysotsky, Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface. / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., et al // *Colloid and Surfaces, A.* – 2002. – V. 209. – P. 1-14.
30. Vysotsky, Yu. B. Aggregation and reorganization of normal fatty alcohols at the air/water interface PM3 molecular orbital approximation. / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Vollhardt, D., et al // *Colloid and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – V. 239. – P. 135–140.
31. Vysotsky, Yu. B. Transition State for aggregation and Reorganization of Normal Fatty Alcohols at the Air/Water Interface. / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 8330- 8337.
32. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Semi-empirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface. / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Boldyreva, F. L., et al // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. – V. 109. – P. 454-462.
33. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface. / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., et al // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. – V. 110. – P. 4717-4730.
34. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 5374-5381.
35. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 15342–15349.
36. Vysotsky, Yu. B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva E. A., Vollhardt, D., et al // *J. Coll. Int. Sci.* – V. 326. – 2008. – P. 339–346.

37. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 4347 – 4359.
38. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Shved, A. A., Belyaeva, E. A., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 13235 – 13248.
39. Vysotsky, Yu. B. Quantum-chemical analysis of thermodynamics of two-dimensional cluster formation of α -amino acids at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 16557 – 16567.
40. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 2264–228.
41. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of trans-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fomina, E. S., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2173–2282.
42. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Aliphatic Amides at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. - P. 26358–26376.
43. E. S. Fomina. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / Fomina, E. S., Vysotsky, Yu. B., Vollhardt, D., et al // *Soft Matter.* – 2013. – V. 9. – P. 7601-7616.
44. Vysotsky, Yu. B. Temperature Effect on the Monolayer Formation of Substituted Alkanes at the Air/Water Interface: A Quantum Chemical Approach. / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., et al // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 8996–9006.
45. Vysotsky, Yu. B. A simple method for estimation of the 2D cluster formation temperature of substituted alkanes at the air/water interface. / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2012. – V. 413 – P. 288-291.
46. Vysotsky, Yu. B. A quantum chemical model for assessment of the temperature dependence in monolayer formation of amphiphiles at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Fainerman, V. B., et al // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 11623-11628.
47. Kadam M. M. Interfacial and Thermodynamic Properties of Anionic–Nonionic Mixed Surfactant System: Influence of Hydrophobic Chain Length of the Nonionic

- Surfactant / M. M. Kadam, M. R. Sawant // *Journal of Dispersion Science & Technology*. – 2006. – V. 27. – P. 861-868.
48. Preservation of surfactant formulations / [edited by F. F. Morpeth]. - New York: Blackie academic and Professional, 1995. – 367 p.
 49. Mingotaud, A.-F. Handbook of monolayers / Mingotaud, A.-F., Mingotaud, C., Patterson, L. K. – San Diego: Academic Press. – 1993. – 2726 p.
 50. Donaldson D. J. The influence of organic films at the air/water boundary on atmospheric processes / D. J. Donaldson, V. Vaida. // *Chem. Rev.* – 2006. – V.106. – P. 1445-1461.
 51. Nagle, J. F. Theory of the Main Lipid Bilayer Phase Transition. / Nagle, J. F. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1980. – V. 31. – P. 157-196.
 52. Schmid, F. Theoretical modeling of Langmuir monolayers. / Schmid, F., Stadler, C., Lange, H. // *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 1999. – V. 149. – P. 301-306.
 53. Bibo, A. M. Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids. / Bibo, A. M., Peterson, I. R. // *Adv. Mater.* – 1990. – V. 2. – P. 309-311.
 54. Loste, E. Study of Calcium Carbonate Precipitation under a Series of Fatty Acid Langmuir Monolayers Using Brewster Angle Microscopy. / Loste, E., Diaz-Martí, E., Zarbakhsh, A., Meldrum, F. C. // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 2830-2837.
 55. Ghaskadvi, R. S. Nonlinear Shear Response and Anomalous Pressure Dependence of Viscosity in a Langmuir Monolayer. / Ghaskadvi, R. S., Ketterson, J. B., Dutta, P. // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 5137-5140.
 56. Hossain, M. Effect of temperature on the surface phase behavior of *n*-hexadecyl dihydrogen phosphate in adsorption layers at the air–water interface. / Hossain, M., Iimura, K., Kato, T. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2006. – V. 298. – P. 348-355.
 57. Islam, N. Influence of temperature and alkyl chain length on phase behavior in Langmuir monolayers of some oxyethylenated nonionic surfactants / Islam, N., K., Kato, T. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2006. – V. 294. – P. 288-294.
 58. Baszkin, A. Physical chemistry of biological interfaces / Baszkin, A., Norde, W. // N.-Y.: Marcel Dekker Inc., 2000. – 836 p.
 59. Skryshevsky, V. A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films / Skryshevsky, V. A., Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. V. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. – 710 p.
 60. Atomic force microscopy. Scanning tunneling microscopy / [Edited by Cohen, S. H., Bray, M. T., Lightbody, M. L.]. – N.-Y.: Plenum Press, 1994. – 468 p.
 61. Valeur, B. Molecular Fluorescence. Principles and Applications / Valeur, B. – Gamburg: Wiley-VCH. – 2002. – 402 p.
 62. Dutta, P. Studies of monolayers using synchrotron X-ray diffraction / Dutta, P. // *Curr. Opp. Solid Mater. Sci.* – 1997. – V.2. – P. 557-562.

63. Блинов, Л. М. Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультииолекулярных структур / Блинов, Л. М. // *Успехи химии*. – 1983. – Т. 52. – С. 1263-1300.
64. Блинов, Л.М. Ленгмюровские пленки / Л.М. Блинов // *Успехи физических наук*. – 1988. – т. 155, №3. – С. 443-480.
65. Israelachvili, J. Self-assembly in two dimensions: surface micelles and domain formation in monolayers / Israelachvili, J. // *Langmuir*. – 1984. – V. 20. – P. 3774-3781.
66. Tarek, M. Molecular dynamics studies of aqueous surfactants systems / Tarek, M., Bandyopadhyay, S., Klein, M. L. // *J. Mol. Liq.* – 1998. – V. 78. – P. 1-6.
67. Guyot-Sionnest, P. Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film: Study of molecular orientation of a two-dimensional system / Guyot-Sionnest, P., Hunt, J. H., Shen, Y. R. // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59. – P. 1597-1600.
68. Aksenenko E.V. Surface dilational rheology of mixed adsorption layers at liquid interfaces / E.V. Aksenenko, V. Kovalchuk, V.B. Fainerman, R. Miller // *Advances in Colloid & Interface Science*. – 2006. - V. 122. - P. 57-66.
69. Adamson. A. W. *Physical Chemistry of Surfaces* / A. W. Adamson. - New York: A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., 1998. – 757 p.
70. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. / А. Г. Пасынский - М.: Высш. Шк. – 1959. – 267 с.
71. Bell, G. R. Structure of a Monolayer of Hexadecyltrimethylammonium p-Tosylate at the Air–Water Interface. / Bell, G. R., Bain, C. D., Li, Z. X. et al // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 10227-10228.
72. Nakahara, H. Control of chromophore aggregation in mono- and multilayers of long-chain merocyanine dyes / Nakahara, H., Möbius, D., J. // *Colloid Interfaces Sci.* – 1986. – V. 114 – P. 363-377.
73. Vogel, V. Local surface potentials and electric dipole moments of lipid monolayers: Contributions of the water/lipid and the lipid/air interfaces // Vogel, V., Möbius, D., J. // *Colloid Interfaces Sci.* – 1988. – V. 126. – P. 408-420.
74. Boyd, E. J. Energy Relations in Monolayer Formation: The Spreading of Long-Chain Fatty Acids on Aqueous Surfaces / Boyd, E. J. J. // *Phys. Chem.* – 1958. – V. 62. – P. 536-541.
75. Broniatowski, M. Long-chain alkyl thiols in Langmuir monolayers / Broniatowski, M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 337. – P. 183-190.
76. Wang, J.-L. Two-dimensional structures of crystalline self-aggregates of amphiphilic alcohols at the air-water interface as studied by grazing incidence synchrotron X-ray diffraction and lattice energy calculations / [Wang, J.-L., Leveiller, F., Jacquemain, D. et al]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 1192-1204.

77. Tamam, L. The structure and phase diagram of Langmuir films of alcohols on mercury / Tamam, L., Deutch, M. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 5386-5395.
78. Wu, X.-Z. Surface crystallization of liquid normal-alkanes / [Wu, X.-Z., Sirota, E. B., Sinha, S. K. et al]. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, №7. – P. 958-961.
79. Weissbuch, I. Separation of enantiomers and racemate formation in two-dimensions crystals at the water surface from racemic α -amino acid amphiphiles: design and structure / [Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W. et al]. – *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 933-942.
80. Eliash, R. Structure and reactivity in Langmuir films of amphiphilic alkyl esters of α -amino acids at the air/water interface / [Eliash, R., Weissbuch, I., Weygund, M. J. et al]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 7228-7240.
81. Nandi, N. Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers / Nandi, N., Vollhardt, D. // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 4033-4075.
82. Kellner, B. M. J. Monolayer studies of methyl hydroxyhexadecanoates / Kellner, B. M. J., Cadenhead, D. A. // *Chem. Phys. Lipids*. – 1979. – V. 23. – P. 41-48.
83. Vollhardt, D. Thermodynamic and Structural Characterization of Amphiphilic Melamine-type Monolayers. / Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Liu, F. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 11706-11711.
84. Vollhardt, D. Interfacial Molecular Recognition of Dissolved Thymine by Medium Chain Dialkyl Melamine-Type Monolayers. / Vollhardt, D., Liu, F., Rudert, R., He, W. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 10849-10857.
85. Vollhardt, D. Effect of interfacial molecular recognition of non-surface-active species on the main characteristics of monolayers. / Vollhardt, D. // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 2005. – V. 116. – P. 63-80.
86. Weinbach, S. P. Effect of cosolvent on the lateral order of spontaneously formed amphiphilic amide two-dimensional crystallites at the air-solution interface / [Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 11110-11118.
87. Vollhardt, D. Characteristic Features of Hydroxystearic Acid Monolayers at the Air/Water Interface / Vollhardt, D., Siegel, S., Cadenhead, D. A. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 17448-17456.
88. Kuzmenko, I. Detection of chiral disorder in Langmuir monolayers undergoing spontaneous chiral segregation / [Kuzmenko, I., Kjaer, K., Als-Nielsen, J. et al]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 2657-2661.
89. Nandi, N. Molecular origin of the intrinsic bending force for helical morphology observed in chiral amphiphilic assemblies: concentration and size dependence / Nandi, N., Bachi, B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 11208-11216.

90. Förster G. Chain packing modes in crystalline surfactant and lipid bilayer / G. Förster, A. Meister, A. Blume // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2001. V. 6, №3. – P.294-302.
91. D. Vollhardt. Molecular Recognition of Dissolved Pyrimidine Derivatives by a Dialkyl Melamine-Type Monolayer. / D. Vollhardt, F. Liu, R. Rudert // *ChemPhysChem*. – 2005. – V. 6. – P. 1246-1250.
92. Ulman, A. Formation and structure of self-assembled monolayers / Ulman, A. // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 1533-1554.
93. Lee, Y. S. Self-assembly and nanotechnology. A force balance approach / Lee, Y. S. – New Jersey: John Wiley&Sons, Inc. – 2008. – 344 p.
94. Tsuzuki, S. Magnitude of interaction between *n*-alkane chains and its anisotropy: High level *ab initio* calculation of *n*-butane, *n*-pentane, and *n*-hexane dimers / [Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimaru, T., Mikami, M.]. // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – V. 108. – P. 10311-10316.
95. Muller-Dethlefs, K. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory / Muller-Dethlefs, K., Hobza, P. // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 143-167.
96. Preservation of surfactant formulation / [Edited by F. F. Morpeth]. – N.-Y.: Blackie Academic&Professional, 1995. – 367 p.
97. Wiberg, K. B. Nonbonded interactions. 1. Anisotropic hydrogen-hydrogen interactions / Wiberg, K. B., Murcko, M. A. // *J. Comp. Chem.* – 1987. – V.8. – P. 1124-1130.
98. Wolstenholme, D. J. Experimental and theoretical electron density study of a highly twisted polycyclic aromatic hydrocarbon: 4-methyl-[4]helicene / Wolstenholme, D. J., Matta, C. F., Cameron, T. S. // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111. – P. 8803-8813.
99. Zhurova, E. A. Experimental and theoretical electron density study of estrone / Zhurova, E. A., Matta, C. F., Zhurov, V. V., Pinkerton, A. A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 8849-8861.
100. Desiraju, G. R., Steiner, T. The weak hydrogen bond: In structural chemistry and biology / Desiraju, G. R. – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 526 p.
101. Grabowsky, S. J. Intramolecular H...H Interactions for the Crystal Structures of [4-((*E*)-But-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenyl]pyridine-3-carboxylate and [4-((*E*)-Pent-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenyl]pyridine-3-carboxylate; DFT Calculations on Modeled Styrene Derivatives / Grabowsky, S. J., Phitzner, A., Zabel, M. et al // *Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 1831-1837.
102. Wang, C.-C. Topological analyses and bond characterization of 1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-*s*-indacene: a weak $C_{sp^3}\text{-H}\cdots\text{H-C}_{sp^2}$ -type dihydrogen interaction / Wang, C.-C.,

- Tang, T.-H., Wu, L.-C., Wang, Y. // *Acta Crystallogr. Sect. A.*–2004.–V. 60.–488-493.
103. Wolstenholme, D. J. Comparative Study of Weak Interactions in Molecular Crystals: H-H Bonds vs Hydrogen Bonds / Wolstenholme, D. J., Cameron, T. S. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 8970-8978.
104. Tsuzuki, S. Intermolecular interaction potentials of methane and ethylene dimers calculated with the Møller-Plesset, coupled clusters and density functional methods / Tsuzuki, S., Uchimaru, T., Tanabe, K. // *Chem. Phys. Let.* – 1998. – V. 287. – P. 202-208.
105. Tsuzuki, S. Basis set effect on the intermolecular interaction of hydrocarbon molecules obtained by an ab initio molecular orbital method: evaluation of dispersion energy / Tsuzuki, S., Uchimaru, T., Tanabe, K. // *J. Mol. Struct. (Theochem)* – 1994. – V. 307. – P. 107-118.
106. Novoa, J. J. Interactions energies associated with short intermolecular contacts of C-H bonds. II. *Ab initio* computational study of the C-H \cdots H-C interactions in methane dimer / Novoa, J. J., Whangbo, M.-H. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 94. – P. 4835-4841.
107. Szczesniak, M. M. Intermolecular potential of methane dimer and trimer / Szczesniak, M. M., Chalasinski, G., Cybulski, S. M., Scheiner, S. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 93. – P. 4243-4253.
108. Custelcean, R. Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics / Custelcean, R., Jackson, J. E. // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1963-1980.
109. Cioslowski, J. Universality among topological properties of electron density associated with the hydrogen–hydrogen nonbonding interactions / Cioslowski, J., Mixon, S. T. // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70. – P. 443-449.
110. Matta, C. F. Hydrogen-hydrogen bonding: A stabilizing interaction in molecules and crystals / [Matta, C. F., Hernandez-Trujillo, J., Tang, T.-H., Bader, R. F. W.]. // *Chem Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 19940-1951.
111. Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering interactions without borders / Desiraju, G. R. // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – V. 35. – P. 565-573.
112. Jeffrey, G. A. An introduction to hydrogen bonding / Jeffrey, G. A. – Oxford: Oxford University Press. – 1997. – 320 p.
113. Matta, C. F. Characterization of a Closed-Shell Fluorine-Fluorine Bonding Interaction in Aromatic Compounds on the Basis of the Electron Density / Matta, C. F., Castillo, N., Boyd, R. J. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 3669-3681.
114. Watkins, E. K. Perfluoroalkanes: Conformational Analysis and Liquid-State Properties from ab Initio and Monte Carlo Calculations / Watkins, E. K., Jorgensen, W. L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 4118-4125.

115. Jacquemain, D. Correlation between observed crystalline self-assembly of fluorocarbon and hydrocarbon amphiphiles at the air-water interface and calculated lattice energy. Determination of electrostatic properties of the CF₂ group from a low-temperature X-ray diffraction study of perfluoroglutaramide / Jacquemain, D., Wolf G. S., Leveiller, F et al // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 9983-9989.
116. Eaton, D. F. Are fluorocarbon chains “stiffer” than hydrocarbon chains? Dynamics of end-to-end cyclization in a C₈F₁₆ segment monitored by fluorescence / Eaton, D. F., Smart, B. E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 2821-2823.
117. Kuzmenko, I. Design and characterization of crystalline thin film architectures at the air-liquid interface: simplicity to complexity / [Kuzmenko, I., Rapaport, H., Als-Nielsen, J. et al.] // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101 – P. 1659-1696.
118. Paul, S. Structure and dynamics of water at liquid-vapor interfaces covered by surfactant monolayers of neutral stearic and charged stearic ions / Paul, S., Chandra, A. // *J. Mol. Liq.* – 2008. – V. 140. – P. 33-38.
119. Weissbuch, I. Toward Stereochemical Control, Monitoring, and Understanding of Crystal Nucleation / [Weissbuch, I., Lahav, M., Leiserowitz, L.] // *Crystal Growth & Design.* – 2003. – V. 3. – P. 125–150.
120. Melzer, V. Similarities in the phase properties of Gibbs and Langmuir monolayers / [Melzer, V., Vollhardt, D., Brezesinski, G., Mohwald, H.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 591-597.
121. Marmur, A. Dissolution and self-assembly: The solvophobic/hydrophobic effect / Marmur, A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000 – V. 122. – P. 2120-2121.
122. Smithrud, D. B. Solvent effects in molecular recognition / Smithrud, D. B., Sanford, E. M., Chao, I. et al. // *Pure Appl. Chem.* – 1990. – V. 62. – P. 2227-2236.
123. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Лен, Ж.-М. [пер. с англ.]. – Новосибирск: Наука. – 1998. – 334 с.
124. Frank, H. S. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes / Frank, H. S., Evans, M. W. // *J. Chem. Phys.* – 1945. – V. 13. – P. 507-544.
125. Shinoda, K. Iceberg formation and solubility / Shinoda, K. // *J. Phys. Chem.* – 1977. – V. 81. – P. 1300-1302.
126. Yamaguchi, T. Mode-coupling study on the dynamics of hydrophobic hydration / Yamaguchi, T., Matsuoka, T., Koda, S. // *J. Chem. Phys.*–2004.–V. 120.–P. 7590-7601.
127. Ben-Naim, A. Hydrophobic interaction / Ben-Naim, A. – New-York: Springer, 1980. – 320 p.
128. Yaacobi, M. Solvophobic interaction / Yaacobi, M., Ben-Naim, A. // *J. Phys. Chem.* – 1974. – V. 78. – P. 175-178.

129. Kmetko, J. The effects of divalent ions on langmuir monolayer and subphase structure: a grazing-incidence diffraction and Bragg rod study / [Kmetko, J., Datta, A., Evmenenko, G., Dutta, P.] // *J. Phys. Chem.* – 2001. – V. 105. – P. 10818-10825.
130. Neumann, V. Comparison of enantiomeric and racemic monolayers of 2-hydroxyhexanoic acid by infrared reflection-absorption spectroscopy / Neumann, V., Gericke, A., Hühnerfuss, H. // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 2206-2212.
131. Kmetko, J. Ordering in the subphase of a Langmuir monolayer: X-ray diffraction and anomalous scattering studies // [Kmetko, J., Datta, A., Evmenenko, G. et al]. – *Langmuir.* – 2001. – V. 17. – P. 4697-4700.
132. Datta, A. pH-Dependent appearance of chiral structure in a Langmuir monolayer / [Datta, A., Kmetko, J., Yu, C.-J. et al]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000.-V. 104. – P. 5797-5802.
133. Weissbuch, I. Oriented crystallization as a tool for detecting ordered aggregates of water-soluble hydrophobic alpha-amino acids at the air-solution interface // [Weissbuch, I., Frolow, F., Addadi, L. et al]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 7718-7724.
134. Lehn, J.-M. Toward complex matter: supramolecular chemistry and self-organization / Lehn, J.-M. – *PNAS.* – 2002 – V. 99. – P. 4763-4768.
135. Lehn, J.-M. Toward self-organization and complex matter / Lehn, J.-M. – *Science.* – 2002 – V. 269. – P. 2400-2403.
136. Даванков, В. А. Естественная гомохиральность элементарных частиц и метеоритная бомбардировка как возможный источник дибиологической молекулярной хиральности / Даванков, В. А. // *Журнал физической химии.* – 2009. – Т. 83. – С. 1405-1416.
137. Siegel, J. S. Homochiral imperative of molecular evolution / Siegel, J. S. // *Chirality.* – 1998. – V. 10. – P. 24-27.
138. Andelmann, D. Chiral discrimination in solutions and in Langmuir monolayers / Andelmann, D., Orland, H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 12322-12329.
139. Rose, P. L. Chirality and molecular recognition in monolayers at air-water interface / Rose, P. L., Harvey, N. G., Arnett, E. M. // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1993. – V. 28. – P. 45-138.
140. Ficher, T. M. Textures of surfactant monolayers / Ficher, T. M., Bruinsma, R. F., Knobler, C. M. // *Phys. Rev. E* – 1994. – V. 50. – P. 413-428.
141. Loh, K.-K. Chiral hedgehog textures in two-dimensional XY-like ordered domains / Loh, K.-K., Kraus, I., Meyer, R. B. // *Phys. Rev. E* – 2000. – V. 62. – P. 5115-5118.

142. Pellizola, A. Heterochirality in Langmuir monolayers and antiferromagnetic Blume–Emery–Griffiths model / Pellizola, A., Pretti, M., Scalas, E. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 8126-8135.
143. Du, X. IRRAS studies on chiral orientation in the monolayers of amino acid amphiphiles at the air-water interface depending on metal complex and hydrogen bond formation with the headgroups / Du, X., Miao, W., Liang, Y. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 7428-7434.
144. Hühnerfuss, H. Role of hydrogen bond and metal complex formation for chiral discrimination in amino acid monolayers studied by infrared reflection/absorption spectroscopy / Hühnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K. J. // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 2561-2569.
145. Parazac, D. P. Fluorescence microscopy study of chiral discrimination in Langmuir monolayers of N-acylvaline and n-acylalanine amphiphiles / [Parazac, D. P., Uang, J. Y.-J., Turner, B., Stine, K. J.]. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 3787-3793.
146. Nandi, N. Molecular origin of the intrinsic bending force for helical morphology observed in chiral amphiphilic assemblies: concentration and size dependence / Nandi, N., Bachi, B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 11208-11216.
147. Du, X. Detection of N-H stretching signals from the monolayers of amino acid amphiphiles at the air-water interface and change of hydrogen bond depending on metal ion in the subphase: infrared reflection-absorption spectroscopy / Du, X., Liang, Y. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 5666-5670.
148. Du, X. Roles of metal complex and hydrogen bond in molecular structures and phase behaviors of metal N-octadecanoyl-L-alaninate Langmuir-Blodgett films / Du, X., Liang, Y. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 10047-10052.
149. Hoffmann, F. Temperature dependence of chiral discrimination in Langmuir monolayers of N-acyl amino acids as inferred from Π/A measurements and infrared reflection-absorption spectroscopy / Hoffmann, F., Hühnerfuss, H., Stine, K.J. // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 4525-4534.
150. Hoffmann, F. Appearance and disappearance of dendritic and chiral patterns in domains of Langmuir monolayers observed with Brewster angle microscopy / Hoffmann, F., Stine, K.J., Hühnerfuss, H. J. // *Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 240-252.
151. Gericke, A. Infrared spectroscopic comparison of enantiomeric and racemic N-octadecanoylserine methyl ester monolayers at the air/water interface / Gericke, A., Hühnerfuss, H. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 3782-3786.
152. Stine, K.J. Comparison of enantiomeric and racemic monolayers of Nstearoylserine methyl ester by fluorescence microscopy / Stine, K.J., Uang, J. Y.-J., Dingman, S. D. // *Langmuir.* – 1993. – V. 9. – P. 2112-2118.

153. Weissbuch, I. Stereochemical studies on chiral systems in two dimensions / [Weissbuch, I., Kuzmenko, I., Berfeld, M. Et al]. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2000. – V. 13. – P. 426-434.
154. Weissbuch, I. Crystalline Architectures as Templates of Relevance to the Origins of Homochirality / [Weissbuch, I., Lahav, M.]. / *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 3236-3267.
155. Programme & Abstracts of 1^{7th} International Symposium of Surfactants in Solution [“SIS 2008”], (Berlin, August 18 – 22, 2008). – Berlin, 2008.
V.1 – Oral contributions. – 2008. – 249 p.
156. Programme & Abstracts of 9th International Conference [Organized Molecular Films], (Potsdam, August 28 – September 01, 2000). – Berlin, 2000.
V.1 – Oral contributions. – 2000. – 258 p.
157. Lehmer, H.-J. Behavior of partially fluorinated carboxylic acids at the air-water interface / [Lehmer, H.-J., Oyewumi, M. O., Jay, M., Bummer, P. M.]. // *J. Fluorine Chem.* – 2001. – V. 107. – P. 141-146.
158. Broniatowski, M. Semifluorinated thiols in Langmuir monolayers / [Broniatowski, M., Dynarowicz-Latka, P., Camacho, L et al.]. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2010. – V. 346. – P. 153-162.
159. MacRitchie, F. Chemistry at interfaces / MacRitchie, F. – N.-Y.: Academic Press, Inc. – 1990. – 283 p.
160. Kellner, B. M. Monolayer studies of hydroxyhexadecanoic acids / Kellner, B. M., Cadenhead, D. A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. 63. – P. 452-460.
161. Vollhardt, D. Characteristic features of hydroxystearic acid monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D., Siegel, S., Cadenhead, D. A. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 17448-17456.
162. Vollhardt, D. Effect of the hydroxyl group position on the phase behavior of hydroxyoctadecanoic acid monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D., Fainerman, V. B. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 297-302.
163. Jalal, I. On the lack of a true thermodynamic transition between “liquid-expanded” and “liquid-condensed” fatty acid monolayer states / Jalal, I., Zograf, G. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1979. – V. 68. – P. 196-198.
164. Müller-Landau, F. The nature of the liquid expanded/liquid condensed phase change in insoluble monolayers at the air/water interface / Müller-Landau, F., Cadenhead, D. A., Kellner, B. M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 73. – P. 264-266.
165. Kellner, B. M. J. Monolayer studies of methyl hydroxyhexadecanoates / Kellner, B. M. J., Cadenhead, D. A. // *Chem. Phys. Lipids.* – 1979. – V. 23. – P. 41-48.
166. Hoffmann, F. Temperature dependence of chiral discrimination in Langmuir monolayers of N-acyl amino acids as inferred from Π/A measurements and infrared

- reflection-absorption spectroscopy / Hoffmann, F., Hühnerfuss, H., Stine, K. J. // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 4525-4534.
167. Harvey, N. G. Effects of added achiral components on chiral recognition in monolayers of stearylserine methyl ester / Harvey, N. G., Arnett, E. M. // *Langmuir*. – 1989. – V. 5. – P. 998-1005.
168. Henry, D. J. Monolayer Structure and Evaporation Resistance: A Molecular Dynamics Study of Octadecanol on Water / Henry, D. J., Dewan, V. I., Prime, et al // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. – P. 3869-3878.
169. Gutierrez-Campos, A. Domain Growth, Pattern Formation, and Morphology Transitions in Langmuir Monolayers. A New Growth Instability / Gutierrez-Campos, A., Diaz-Leines, G., Castillo, R. // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. – P. 5034-5046.
170. Vollhardt, D. Nucleation in monolayers / Vollhardt, D. // *Adv. Coll. Int. Sci*. – 2006. – V. 123-126. – P. 173-188.
171. Flores, A. Pattern Formation and Morphology Evolution in Langmuir Monolayers / Flores, A., Corvera-Poire, E., Garza, C., Castillo, R. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 4824-4835.
172. Harvey, N. G. Chiral molecular recognition in the thermodynamics of spreading and transition for racemic and enantiomeric stearyltyrosine films / Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 3547-3554.
173. Hühnerfuss, H. Role of Hydrogen Bond and Metal Complex Formation for Chiral Discrimination in Amino Acid Monolayers Studied by Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy / Hühnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K. J. // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 2561-2569.
174. Christodoulou, A. P. Effect of pH and Nature of Monovalent Cations on Surface Isotherms of Saturated C16 to C22 Soap Monolayers / Christodoulou, A. P., Rosano, H. L. // *Advances in Chemistry*. – 1968. – Chapter 17. – P. 210–234
175. Vollhardt, D. Effect of Unsaturation in Fatty Acids on the Main Characteristics of Langmuir Monolayers / Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 6805-6812.
176. Vollhardt, D. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility / Vollhardt, D., Finerman, V. B. // *Adv. Coll. Int. Sci*. – 2006. – V. 127. – P. 83-97.
177. Siegel, S. Temperature-dependent domain growth in 9-hydroxypalmitic acid monolayers / Siegel, S., Vollhardt, D. // *Progr. Coll. Polym. Sci*. – 2002. – V. 121. – P. 67-71.
178. Birdi, K. S. Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces. – N.-Y.: Springer. – 1999. – 387 p.

179. Berge, B. Ellipsometry Study of 2D Crystallization of 1-Alcohol Monolayers at the Water Surface / Berge, B., Renault, A. // *Europhys. Lett.* – 1993. – V. 21. – P. 773-778.
180. Hühnerfuss, H. Role of hydrogen bond and metal complex formation for chiral discrimination in amino acid monolayers studied by infrared reflection-absorption spectroscopy / Hühnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 2561-2569.
181. Harvey, N. G. Chiral molecular recognition in the thermodynamics of spreading and transition for racemic and enantiomeric stearyltyrosine films / Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. // *J. Am. Chem. Soc.*–1990.–V. 112. – P. 3547-3554.
182. Heath, J. G. Chiral recognition in monilayers of diastereomeric N-acyl amino acid methyl eaters at the air/water interface / Heath, J. G., Arnett, E. M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 4500-4514.
183. Buck, U. Structure and vibrational spectra of methanol clusters from a new potential model / Buck, U., Siebers, J-G., Wheatley, R. J. // *J. Chem. Phys.* – 1998. - V. 108. – P. 20-32.
184. Mizuno, K. Hydrophobic hydration of tert-butyl alcohol probed by NMR and IR / Mizuno, K., Kimura, Yu., Morichika H., et al // *Journal of molecular liquids.* – 2000. - V. 85. - P. 139-152.
185. Shinohara, Yu. A theoretical study of the dehydration and the dehydrogenation processes of alcohols on metal oxides using MOPAC / Shinohara, Yu., Nakajima, T., Suzuki, S. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1999. - V. 460. – P. 231–244.
186. Asahi, N. Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol up to the supercritical region / Asahi, N., Nakamura, Y. // *J. Chem. Phys.* – 1998. -V. 109. – P. 9879-9887.
187. Bain, C. D. Spectroscopy of adsorbed layers / Bain, C. D., Greene, P. R. // *Curr. Op. Coll. Int. Sci.* – 2001. - V. 6. – P. 313-320.
188. Bell, G. R. Monolayers of hexadecyltrimethylammonium p-tosylate at the air-water interface. 1. Sum-frequency spectroscopy. / Bell, G. R., Li, Z. X., Bain, C. D., et al. // *J. Phys.Chem. B.* – 1998. - V. 102. – P. 9461- 9472.
189. Blaudez, D. Infrared and Raman spectroscopies of monolayers at the air-water interface / Blaudez, D., Buffetau, T., Desbat, B., Turlet, J. M. // *Curr. Op. Coll. Int. Sci.* – 1999. - V. 4. – P. 265-272.
190. Knoll, W. Surface-plasmon optical techniques / Knoll, W., Kambhampati, D. K. // *Curr. Op. Coll. Int. Sci.* – 1999. - V. 4. – P. 273-280.
191. Beattie, D. A. A comparative study of confined organic monolayers by Raman scattering and sum-frequency spectroscopy. / Beattie, D. A., Haydock, S., Bain. C. A. // *Vibrational Spectroscopy.* – 2000. - V.24. – P. 109-123.

192. Meunier, J. Why a Brewster angle microscope? / Meunier, J. // *Coll. & Surf.: A Physicochem. & Eng. Asp.* – 2000. - V.171. – P. 33-40.
193. Losche, M. Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces / Losche, M., Möhwald, H. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2000. - V. 55. – P. 1968-1991.
194. Moller, G. Influence of a base electrolyte on the adsorption behavior of an anionic surfactant as observed by second harmonic generation. / Moller, G., Schrader, S., Motschmann, H., Prescher, D. // *Langmuir.* – 2000. - V.16. – P. 4594-4598.
195. Als-Nielsen, J. *Handbook on Synchrotron Radiation* / Als-Nielsen, J., Möhwald, H. - New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1994. - 53 p.
196. Penfold, J. Neutron scattering for surface characterization. / Penfold, J. // *Curr. Sci.* – 2000. - V.78. – P. 1458-1466.
197. Gilchrist, V. A. Adsorption of pentaethylene glycol monododecyl ether at the planar polymer water interface studied by specular neutron reflection / Gilchrist, V. A., Lu, J. R., Garrett, P., Penfold, J. // *Langmuir.* – 1999. - V.15. – P. 250-258.
198. Fainerman, V. B. Comparison of various models describing the adsorption of surfactant molecules capable of interfacial reorientation / Fainerman, V. B., Zholob, S. A., Lucassen-Reynders, E. H., Miller, R. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2003. – V. 261. – P. 180–183.
199. Fainerman, V. B. Phase Transitions in Adsorption Layers at the Water/Hexane Interface / Fainerman, V. B., Miller, R. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 8471-8476.
200. Miller, R. The Elasticity of Adsorption Layers of Reorientable Surfactants / Miller, R., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B. // *J. Coll. Int. Sci.* - 2001. - V. 236. – P. 35–40.
201. Damrauer, R. Computational Studies of Aliphatic Alcohol Acidity / Damrauer, R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. - V. 122. – P. 6739-6745.
202. Vollhardt, D. Dynamic and Equilibrium Surface Pressure of Adsorbed Dodecanol Monolayers at the Air/Water Interface / Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Emrich, G. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. - V. 104. – P. 8536-8543.
203. Frumkin, A. N. On a Simple Method of Testing the Gibbs Concepts. / Frumkin, A. N. // *Z. Phys. Chem. (Leipzig).* – 1925. – V. 116. – P. 466-.
204. Mysels, K. J. Diffusion-controlled adsorption kinetics. General solution and some applications / Mysels, K. J. // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 82. – P. 4648-4651.
205. Bleys, G. Adsorption kinetics of bolaform surfactants at the air/water interface / Bleys, G., Joos, P. // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 1027-1032.
206. Fainerman, V. B. Adsorption Kinetics of Short-Chain Alcohols at the Water/Air Interface: Diffusion-Controlled Adsorption under the Conditions of a

- Nonequilibrium Surface Layer / Fainerman, V. B., Miller, R. // *J. Coll. Int. Sci.* – 1996. – V. 178. – P. 168-175.
207. Noskov, B. A. Fast adsorption at the liquid-gas interface / Noskov, B. A. // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1996. – V. 69. – P. 63-129.
208. Lin, S.-Y. Effect of Cohesive Energies between Adsorbed Molecules on Surfactant Exchange Processes: Shifting from Diffusion Control for Adsorption to Kinetic-Diffusive Control for Re-equilibration / Lin, S.-Y., Lu, T.-L., Hwang, W.-B. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 3442-3448.
209. Lin, S.-Y. Adsorption kinetics of soluble surfactants and the phase transition model 2. Experimental demonstration of 1-decanol / Lin, S.-Y., Hwang, W.-B., Lu, T.-L. // *Coll. Surf. A.* – 1996. – V. 114. – P. 143-153.
210. Lin, S.-Y. Diffusion-limited interpretation of the induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants: theory and experiment / Lin, S.-Y., McKeigue, K., Maldarelli, C. // *Langmuir.* – 1991. – V. 7. – P. 1055-1066.
211. Fainerman, V. B. Surface Tension Isotherms for Surfactant Adsorption Layers Including Surface Aggregation / Fainerman, V. B., Miller, R. // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 6011-6014.
212. Fainerman, V. B. Adsorption of surfactants and proteins at fluid interfaces / Fainerman, V. B., Lucassen-Reynders, E. H., Miller, R. // *Coll. Surf. A.: Physicochem. Eng. Asp.* – 1998. – V. 143. – P. 141-165.
213. Aksenenko, E. V. Dynamics of Surfactant Adsorption from Solution Considering Aggregation within the Adsorption Layer / Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Miller, R. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 6025-6028.
214. Melzer, V. Structure formation and phase transitions in Gibbs and Langmuir monolayers of amphiphilic acid amides / Melzer, V., Vollhardt, D., Weidemann, et al. // *Phys. Rev. E.* – 1998. – V. 57. – P. 901-907.
215. Ruckenstein, E. Clustering and Its Effects on Adsorption / Ruckenstein, E., Bhakta, A. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 2694-2698.
216. Israelachvili, J. Self-Assembly in Two Dimensions: Surface Micelles and Domain Formation in Monolayers / Israelachvili, J. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 3774-3781.
217. Ruckenstein, E. A surface equation of state based on clustering of surfactant molecules of insoluble monolayers / Ruckenstein, E., Li, B. // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 3510-3515.
218. Ruckenstein, E. Phase Transition from a Liquid Expanded to a Liquid Condensed Surfactant Monolayer / Ruckenstein E., Li, B. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 3108-3114.

219. Ruckenstein, E. Surface Equation of State for Insoluble Surfactant Monolayers at the Air/Water Interface / Ruckenstein, E., Li, B. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 981-989.
220. Fainerman, V. B. Equation of State for Insoluble Monolayers of Aggregating Amphiphilic Molecules / Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Melzer, V. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 15478-15482.
221. Fainerman, V. B. Equations of State for Langmuir Monolayers with Two-Dimensional Phase Transitions / Fainerman, V. B., Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P.145-150.
222. Bingham, R. C. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method / Bingham, R. C., Dewar, M. J. S., Lo, D. H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – P. 1285-1293.
223. Daubert, T. E. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Part 1 – Part 5 / Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M., Stebbins, C. C. – Pennsylvania: Taylor & Francis. – 1998. – 9860 p.
224. Zwolinski, B. J Heats of formation and heats of combustion in “American Institute of physics handbook” / Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. – N.-Y.: Mc. Graw-Hill. – 1972. –342 p.
225. Племенков, В. В. Введение в химию природных соединений / В. В. Племенков. – Казань. – 2001. – 376 с.
226. Fatty acids and lipid chemistry / [edited by F. D. Gunstone]. New York: Blackie academic and Professional, 1996. - 244 p.
227. Johann, R. The effect of headgroup interactions on structure and morphology of arachidic acid monolayers / Johann, R., Brezesinski, G., Vollhardt, D., Möhwald, H. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. - V. 105. – P. 2957-2965.
228. Fainerman, V. B. Dynamics and equilibrium of the penetration of soluble cetyltrimethylammonium bromide into langmuir monolayers of arachidic acid under different pH conditions / Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Roth, A., Fricke, M., Volkmer, D. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. - V. 108. – P. 16163-16167.
229. Johann, R. Shifting of fatty acid monolayer phases due to ionization of the headgroups / Johann, R., Vollhardt, D., Möhwald, H. // *Langmuir.* – 2001. – V. 17. – P. 4569-4580.
230. Fainerman, V. B. Arachidic acid monolayers at high ph of the aqueous subphase: studies of counterion bonding / Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Johann, R. // *Langmuir.* – 2000. - V. 16. – P. 7731-7736.
231. Mahnke, J. Regular stripe patterns in skeletonized langmuir-blodgett films of arachidic acid / Mahnke, J., Vollhardt, D., Stockelhuber, K. W., Meine, K., Schulze, H. J. // *Langmuir.* – 1999. - V.15. – P. 8220-8224.

232. Yue, X. Monolayers of mono- and bipolar palmitic acid derivatives / Yue, X., Steffen, P., Dobner, B., Brezesinski, G., Möhwald, H. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* - 2004. - V.250. - P. 57-65.
233. Kuzmenko, I. Crystalline films of interdigitated structures formed via amidinium-carboxylate interactions at the air-water interface / Kuzmenko, I., Kindermann, M., Kjaer, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V.123. - P. 3771-3783.
234. Motomura, K. Negative azeotropic transformation in mixed monolayers of octadecylammoniumchloride and tetradecanoic acid / Motomura, K., Ikematsu, M., Hayami, Y., Matuo, H., Matuura, R. // *Bull. Chem.Soc. Jpn.* - 1980. - V. 53. - P. 2217-2220.
235. Friedenber, M.C. / Direct Visualization of Flow-Induced Anisotropy in a Fatty Acid Monolayer. // Friedenber, M.C., Fuller, G. G., Frank, C.W., Robertson, C.R. *Langmuir.* - 1996. - V. 12. - P. 1594-1599.
236. Cantin, S. Evolution toward the X Phase of Fatty Acid Langmuir Monolayers on a Divalent Cation Solution. / Cantin, S., Peralta, S., Fontaine, P., Goldmann, M., Perrot, F. // *Langmuir.* - 2010. - V. 26. - P. 830-837.
237. Dynarowicz-Łatka, P. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers / Dynarowicz-Łatka, P., Dhanabalanb, A., Oliveira, O. N. Jr. // *Adv. Coll. Int. Sci.* - 2001. - V. 91. - P. 221-293.
238. Kenn, R. M. Mesophases and Crystalline Phases in Fatty Acid Monolayers. / Kenn, R. M., Bihm, C., Bibo, A. M., Peterson, I. R., Möhwald, H. // *J. Phys. Chem.* - 1991. - V. 95. - P. 2092-2097.
239. Friedenber, M. C. Direct Visualization of Flow-Induced Anisotropy in a Fatty Acid Monolayer / Friedenber, M. C., Fuller, G. G., Frank, C. W., Robertson C. R. // *Langmuir.* - 1996. - V. 12. - P. 1594-1599.
240. Maruyama, T. Orientation in a Fatty Acid Monolayer: Effect of Flow Type Maruyama, T., Lauger, J., Fuller, G. G., Frank, C. W., Robertson, C. R. // *Langmuir.* - 1998. - V. 14. - P. 1836-1845.
241. Riviere, S. Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and polarized fluorescence microscope study. / Riviere, S., Henon, S., Meunier, J. // *J. Chem. Phys.* - 1994. - V. 101. - P. 10045-10051.
242. Overbeck, G. A. A New Phase in the Generalized Phase Diagram of Monolayer Films of Long-chain Fatty Acids. / Overbeck, G. A., Moebius D. // *J. Phys. Chem.* - 1993. - V. 97. - P. 7999-8004.
243. Prigogine, I. Recent developments in the study of monolayers at the air-water interface. / Prigogine, I., Rice, S. A., Knobler, C. M. // *Adv. Chem. Phys.* - 2007. - V. 77. - P. 397-449.

244. Honig, D. Morphology of Pentadecanoic Acid Monolayers at the Air/Water Interface Studied by BAM. / Honig, D., Overbeck, G. A., Mobius, D. // *Adv. Mater.* – 1992. – V. 4. – P. 419-424.
245. Schwartz, D. K. Domain morphology in a two-dimensional anisotropic mesophase: Cusps and boojum textures in a Langmuir monolayer. / Schwartz, D. K., Tsao, M.-W., Knobler, C. M. // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 8258-8261.
246. Weidemann, G. Comparing Molecular Packing and Textures of Langmuir Monolayers of Fatty Acids and Their Methyl and Ethyl Esters. / Weidemann, G., Brezesinski, G., Vollhardt, D., et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 148-153.
247. Peterson, I. R. Grazing-Incidence X-ray Diffraction Study of Octadecanoic Acid Monolayers. / Peterson, I. R., Brezesinski, G., Struth, B., Scalas E. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 9437-9442.
248. Durbin, M. K. X-ray Diffraction Study of a Recently Identified Phase Transition in Fatty Acid Langmuir Monolayers. / Durbin, M. K., Malik, A., Ghaskadvi, R., et al. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 1753-1755.
249. Sousa, D. Z. Ecophysiology of syntrophic communities that degrade saturated and unsaturated long-chain fatty acids / Sousa, D. Z., Smidt, H., Alves, M. M., Stams, A. J. M. // *Microbiology Ecology.* – 2009. - V. 68. – P. 257-272.
250. Gzyl, B. A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition To Substituted Ethenes/ Gzyl, B., Paluch, M. // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* – 2004. - V. 60. – P. 159-198.
251. Myers D. Surface, interface, and colloids / D. Myers - New York: VCH Publishers, Inc. – 1991. – 429 p.
252. Hann, R.A. Molecules for Langmuir-Blodgett Films / Hann, R.A. - New York: Plenum Press. – 1990. – 234 p.
253. Jalal, I. M. Monolayer properties of fatty acids. I. Thermodynamics of spreading. / Jalal, I. M., Zografu, G., Rakshit, A. K., Gunstone, F. D. // *J. Coll. Int. Sci.* – 1980. – V. 76. – P. 146-156.
254. Berkowitz-Yellin, Z. Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors; a new probe to fine intermolecular interactions / [Berkowitz-Yellin, Z., Van Mil, J., Addadi, L. et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 3111-3122.
255. Harvey, N. G. Molecular recognition in chiral monolayers of stearylserine methyl ester / [Harvey, N. G., Mirajovsky, D., Rose, P. L. et al.]. – *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 1115-1122.
256. Ohta, A. Krafft temperature and enthalpy of solution of N-acyl amino acid surfactants and their racemic modifications: effect of the amino acid residue / [Ohta, A., Ozawa, N., Nakashima, S. et al.]. // *Colloid Polym Sci.* – 2003. – V. 281. – P. 363-369.

257. Шахпаронов, М. И. Межмолекулярные взаимодействия / Шахпаронов, М. И. – М.: Знание, 1983. – 64 с.
258. Zhang, Y. D. Chiral discrimination in langmuir monolayers of N-acyl amino acids inferred from π -A measurements and atomic force microscopy / [Zhang, Y. D., Song, Y., Zhao, Y. et al]. // *Langmuir*. – 2001. – V. 17, №5. – P. 1317- 1320.
259. Takehara, M. Properties and applications of amino acid based surfactants / Takehara, M. // *Colloids and Surfaces*. – 1989. - V. 38. – P. 149-167.
260. Hughes, J. A., Livingstone, S. Chelating Agents and Metal Chelates (Bidentate Chelates). – New-York: Academic Press. – 1964.
261. Hanning, C. Erosive effects of different acids on bovine enamel: release of calcium and phosphate in vitro / Hanning, C., Hamkens, A., Becker, K., Attin, T. // *Arch. Oral Biol*. – 2005. – V. 50. – P. 541-552.
262. Lendrum, C. D. Nonequilibrium 2-Hydroxyoctadecanoic Acid Monolayers: Effect of Electrolytes / Lendrum, C. D., Ingham, B., Lin, B. et al. // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 4430-4438.
263. Ditre, C. M. Effects of alpha-hydroxy acids on photoaged skin: a pilot clinical, histologic, and ultrastructural study / Ditre, C. M., Griffin, T. D., Murphy, G. F. et al // *J. Am. Acad. Derm*. – 1996. – V. 34. – P. 187-195.
264. Wang, X. A theory for the mechanism of action of the α -hydroxy acids applied to the skin / Wang, X. // *Med. Hypoth*. – 1999. – V. 53. – P. 380-382.
265. Lendrum, C. D. The role of subphase chemistry in controlling monolayer behavior / Lendrum, C. D., McGrath, K. M. // *J. Coll. Int. Sci*. – 2009. – V. 331. – P. 206-213.
266. Menger, F. M. Chain-substituted lipids in monomolecular films. The effect of polar substituents on molecular packing / Menger, F. M., Richardson, S. D., Wood Jr., M. G. Sherrod, M. J. // *Langmuir*. – 1989. – V. 5. – P. 833-838.
267. Overs, M. Assembly of New *vic*-Dihydroxyoctadecanoic Acid Methyl Esters at the Air–Water Interface / Overs, M., Fix, M., Jacobi, S., et al. // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 1141-1148.
268. Gutberlet, T. Miscibility of lipoteichoic acid in dipalmitoylphosphatidylcholine studied by monofilm investigations and fluorescence microscopy / Gutberlet, T., Midle, K., Bradaczek, H., Haas, H., Möhwald, H. // *Chem. Phys. Lipids*. -1994. – V. 69. – P.151-159.
269. Suzuli, A. Mixed monolayers of straight-chain/branched-chain phospholipids. I. Mixed monolayers of distearoyl phosphatidylcholine and diisoeicosanoyl phosphatidylcholine / Suzuli, A., Cadenhead, D. A. // *Chem. Phys. Lipids*. – 1985. – V. 37. – P. 69-82.

270. Wiedemann, G. Disorder in Langmuir Monolayers. 1. Disordered Packing of Alkyl Chains / Wiedemann, G., Brezesinski, G., Vollhardt, D., Möhwald, H. // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 6485-6492.
271. Thermodynamical study of hydroxylated fatty acid monolayer films Huda, M. S. *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 1997, 9, 213-223.
272. Neumann, V. Comparison of Enantiomeric and Racemic Monolayers of 2-Hydroxyhexadecanoic Acid by External Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy / Neumann, V., Gericke, A., Hühnerfuss, H. // *Langmuir*. – 1995. – V. 11. – P. 2206-2212.
273. Siegel, S. Temperature Dependent Domain Growth in 9-Hydroxypalmitic Acid / Siegel, S., Vollhardt, D. // *Progr. Coll. Polym. Sci.* – 2002. – V. 121. – P. 67-71.
274. Matuo, H. Mixed monolayer studies of 12-hydroxyoctadecanoic acid and its esters / Matuo, H., Rice, D. K., Baltitasar, D. M., Cadenhead, D. A. // *Chem. Phys. Lipids*. – 1982. – V. 30. – P. 367-380.
275. Cristofolini, L. Microscopic Structure of Crystalline Langmuir Monolayers of Hydroxystearic Acids by X-ray Reflectivity and GID: □ OH Group Position and Dimensionality Effect / Cristofolini, L., Fontana, M., Boga, C., Konovalov, O. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 11213-11219.
276. Wiedemann, G. Disorder in Langmuir Monolayers: □ 2. Relation between Disordered Alkyl Chain Packing and the Loss of Long-Range Tilt Orientational Order / Wiedemann, G., Brezesinski, G., Vollhardt, D., DeWolf, C., Möhwald, H. // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 2901-2910.
277. Успехи коллоидной химии / [Под ред. А. И. Русанова]. –Л.: Химия, 1991. – 400 с.
278. Минкин, В. И. Теория строения молекул / Минкин, В. И., Симкин, Б. Я., Миняев, Р. М. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
279. Kaplan, I.G. Intermolecular Interactions / Kaplan, I.G., Rodimova, O. V. // *Sov. Phys. Usp.* – V. 21. – P. 918-943.
280. Tsuzuki, S. Basis set on the intermolecular interaction energies of methane dimers obtained by the Møller-Plesset perturbation theory calculation / [Tsuzuki, S., Tanabe, K.]. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 2272-2278.
281. Williams, D. E. Nonbonded H···H repulsion energy from *ab initio* SCF calculations of methane, ammonia, water, and methanol dimers / Williams, D. E., Craycroft, D. J. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 6365-6373.
282. Бажанов, Д.И. Исследование структуры и электронных свойств двухкомпонентных систем CdS/CdSe/CdS и CdS/CdTe/CdS типа квантовых ям на основе первопринципных расчетов в модели кристаллических пластин / Бажанов, Д.И., Багатурьянц, А.А., Минабаев, Р.Ф. // *Российские нанотехнологии*. – Т. 4, № 11-12. – С. 118-123.

283. Bagaturyants, A. A. Multiscale Atomistic Modeling of the Structure and Electronic Properties of Functional Layers Used in OLED Stacks / Bagaturyants, A. A. // Book of Abstracts “Methods and Applications of Computational Chemistry” 5th International Symposium Kharkiv, Ukraine, 1-5 July 2013. – 2013.– P. 25.
284. Boyd, E. J. Energy Relations in Monolayer Formation: The Spreading of Long-Chain Fatty Acids on Aqueous Surfaces / Boyd, E. J. // Phys. Chem. – 1958. – V. 62. – P. 536-541.
285. Hobza, P. Accurate *ab initio* calculations on large van der Waals clusters / Hobza, P. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. – 1997. – V. 93. – P. 257-287.
286. Stewart J. J. MOPAC 2000.00. Manual / Stewart J.J.–Tokyo: Fujitsu Ltd., 1999. – 505 p.
287. Kaganer, V. M. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers / Kaganer, V. M., Möhwald, H., Dutta, P. // Rev. Modern Phys. – 1999. – V. 71. – P. 779-819.
288. Vysotsky, Yu. B. On the inclusion of alkanes into the monolayer of aliphatic alcohols at the water/alkane vapor interface: a quantum chemical approach / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. –V. 15. – P. 2159-2176.
289. Lenne, P.-F. Growth of Two-Dimensional Solids in Alcohol Monolayers in the Presence of Soluble Amphiphilic Molecules / Lenne, P.-F., Bonosi, F., Renault, A., et al. // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 2306-2310.
290. Weinbach, S. P. Self-assembled crystalline monolayers and multilayers of n-alkanes on the water surface / Weinbach, S. P., Weissbuch, I., Kjaer, K., et al. // Adv. Mater. – 1995. – V. 7. – P. 857-862.
291. Majewski, J. The Structural Properties of Uncompressed Crystalline Monolayers of Alcohols $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 13-31$) on Water and Their Role as Ice Nucleators / Majewski, J., Popovitz-Biro, R., Bouwman, W. G., et al. // Chem. Eur. J. – 1995. – V. 1. – P. 304-311.
292. Vollhardt, D. Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D., Fainerman, V. B. // Adv. Coll. Int. Sci. – 2010. – V. 154. – P. 1-19.
293. Aveyard, R. Monolayers of mono- and dioxyethylene dodecyl ethers at air–water and alkane–water interfaces / Aveyard, R., Carr, N., Slezok, H. // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63. – P. 2742-2746.
294. Tsay, R.-Y. Observation of G–LE and LE–LC Phase Transitions of Adsorbed 1-Dodecanol Monolayer from Dynamic Surface-Tension Profiles / Tsay, R.-Y., Wu, T.-F., Lin, S.-Y. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 18623-18629.

295. Braun, R. A sum-frequency study of the two-dimensional phase transition in a monolayer of undecanol on water / Braun, R., Casson, B. D., Bain, C. D. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 245. – P. 326-334.
296. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Edition, 2 Volume Set. – N.-Y.: Wiley-VCH Verlag. – 1997. – 1885 p.
297. Zwolinski, B.J.; Wilhoit, R. Heats of formation and heats of combustion in “American Institute of physics handbook” 3-rd edition by D.E. Gray. Mc. Graw-Hill. N.-Y., 1972 – P. 4-342.
298. Maloney, K. M. Membrane microstructural templates for enzyme domain formation / Maloney, K. M., Grandbois, M., Salesse, C., Grainger, D. W., Reichert, A. J. Mol. Rec., 1996, 9, 368-374.
299. Samoylov, A. M. Peptide biosensor for recognition of cross-species cell surface markers / Samoylov, A. M., Samoylova, T. I., Pathirama, S. T., Globa, L. P., Vodyanoy, V. J. J. Mol. Rec., 2002, 15, 197-203.
300. Micich, T.I. Nonionic surfactant amides as soil wetting agents / Micich, T.I., Linfield, W.M. J. Am. Oil Chem. Soc., 1986, 63, 1385-1391.
301. Maran, M. C. “Green” amino acid-based surfactants / Maran, M. C., Pinazo, A., Perez, L., Clapes, P., Angelet, M., Garcia, M. T., Vinardell, M. P., Infante M. P. Green Chem., 2004, 6, 233-240.
302. Gresshoff, P. M. Amide metabolism of *Chlamydomonas reinhardtii* / Gresshoff, P. M. Arch. Microbiol., 1981, 128, 303-306.
303. Antunes, P. A. Langmuir films of an amide extracted from *Piperaceae* and its interaction with phospholipids / Antunes, P. A., Oliveira Jr., O. N., Aroca, R. F., Chierice, G. O., Constantino, C. J. L. // Applied Surface Science. – 2005. – V. 246. – P. 323-326.
304. Susnow, R. Study of amide structure through sensitivity analysis / Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 10662-10676.
305. Wong, M. W. Structure of acetamide: planar or nonplanar? / Wong, M. W., Wiberg, K. B. // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – P. 668-671.
306. Watson, T. M. Density Functional Theory Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers / Watson, T. M., Hirst, J. D. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 7858-7867.
307. Dobbs, K. D. Reliable Reaction Enthalpies for Neutral Amide Hydrolysis and the Heat of Formation for Formamide / Dobbs, K. D., Dixon, D. A. // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 3965-3973.
308. Papamokos, G. V. Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers: □ The Assessment of PW91_{XC} Functional / Papamokos, G. V., Dementropoulos, I. N. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108. – P. 7291-7300.

309. Kang, Y. K. Which Functional Form Is Appropriate for Hydrogen Bond of Amides? / Kang, Y. K. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 8321-8326.
310. Spector, T. I. Investigation of the Anomalous Solvation Free Energies of Amides and Amines: \square FEP Calculations in Cyclohexane and PS-GVB Calculations on Amide–Water Complexes / Spector, T. I., Kollman, P. A. // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – V. 102. – P. 4004-4010.
311. Jarvis, N. L. Surface Viscosity of Monomolecular Films of Long-Chain Aliphatic Amides, Amines, Alcohols, and Carboxylic Acids / Jarvis, N. L. // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – P. 1789-1797.
312. Kitano, M. Molecular Structure of Acetamide as Studied by Gas Electron Diffraction / Kitano, M., Kuchtsu, K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 46. – P. 3048-3051.
313. Janz, G. J. Thermodynamic Properties of Organic Compounds / [Revised Ed.]. – N.-Y.: Academic Press. – 1967. – 249 p.
314. Dean, J. Lange's handbook of chemistry. N.-Y.: McGRAV-HILL, INC. – 1999. – 1623 p.
315. Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P. Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd ed.; Capman and Hall: New-York, 1986.
316. Mardyukov, A. Formamide Dimers: \square A Computational and Matrix Isolation Study / Mardyukov, A., Sánchez-Garcia, E., Rodziewicz, P., Doltsinis, N. L., Sander, W. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 10552-10561.
317. Taylor, R. The geometry of the N–H \cdots O=C hydrogen bond. 3. Hydrogen-bond distances and angles / Taylor, R., Kennard, O., Versichel, W. // *Acta Cryst. B.* – 1984. – V. B40. – P. 280-288.
318. Gaida, R. Pressure-Promoted CH \cdots O Hydrogen Bonds in Formamide Aggregates / Gaida, R., Katrusiak, R. // *Cryst. Growth Design.* – 2011. – V. 11. – P. 4768-4774.
319. Sullivan, R. Search for Electroweak Interactions in Amino Acid Crystals. II. The Salam Hypothesis / Sullivan, R., Pyda, M., Pak, J., et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 6674-6680.
320. Thirumoorthy, K. / Thirumoorthy, K., Nandi, N., Vollhardt, D. // Prediction of the handedness of the domains of monolayers of d-*N*-palmitoyl aspartic acid: Integrated molecular orbital and molecular mechanics based calculation // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2006. – V. 282. – P. 222-226.
321. Hart, H., Craine, L. E., Hart, D.J. Organic chemistry; Houghton Mifflin Company, 1999.

322. Weissbuch, I. Stereochemical studies on chiral systems in two dimensions / Weissbuch, I., Kuzmenko, I., Berfeld, M., Leiserowitz, L., Lahav, M. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2000. – V. 13. – P. 426-434.
323. Nandi, N., Thirumorthy, K. Chirality in biological nanospace; 17th International Symposium of Surfactants in Solution, Berlin, 2008.
324. Pecul, M. Vibrational Raman and Raman Optical Activity Spectra of d-Lactic Acid, d-Lactate, and d-Glyceraldehyde: \square Ab Initio Calculations / Pecul, M., Rizzo, A., Leszczynski. // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 11008-11016.
325. Csaszar, A. G. Conformers of Gaseous α -Alanine / Csaszar, A. G. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 3541-3551.
326. Blanco, S. The Gas-Phase Structure of Alanine / Blanco, S., Lesarri, A., Lopez, J. C., Alonso, J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 11675-11683.
327. Stepanian, S. G. Conformational Behavior of α -Alanine. Matrix-Isolation Infrared and Theoretical DFT and ab Initio Study / Stepanian, S. G., Reva, I. D., Radchenko, A. D., Adamowicz, L. // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 4623-4629.
328. Itaya, A., Preparation of Monolayers and Stacked Layers of 1-octadecanethiol / Itaya, A., Van der Auweraer, M., De, Schryver F. C. // *Langmuir.* – 1989 –V.5. – P. 1123-1126.
329. Stull, D. R. The chemical thermodynamics of organic compounds. / Stull D. R., Westrum E. F. Jr, Sinke G.C. - N.-Y.: John Wiley and Sons. – 1969. – 536 p.
330. Rihani, D.N. Thermodynamic data for n-Aminoalkanes / Rihani, D. N. // *Hydrocarbon process.* – 1968. – V. 47. – P. 111-119.
331. Vollhardt, D. Nanoaggregate shapes at the air/water interface / Vollhardt, D.; Nandi, N.; Dutta Banik, S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 4812-4829.
332. Fainerman, V. B. Molecular Recognition Kinetick of Nonsurface Active Pyrimidine Derivatives Dissolved in the Aqueous Subphase by an Amphiphilic Melamine Type Monolayer: A Theoretical Approach / Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Aksenenko, E. V.; Liu, F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 14137-14143.
333. Koyano, H. Effect of Melamine-Amphiphile Structure on the Extent of Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Networks Incorporating Barbituric Acid // Koyano, H; Bissel, P; Yoshihara, K; Ariga, K; Kunitake, T; // *Chem. Eur. J.* – 1997. – V. 3. – P. 1077-1082.
334. Lehn, J.-M. Supramolecular chemistry: the concepts and perspectives. –VCH: Weinheim. – 1995. – 255 p.
335. Стромберг, А. Г., Семченко, Д. П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А. Г. Стромберга. — 7-е издание, стереотипное — М.: Высшая школа, 2009. — 527 с.

336. Кнорре, Д. Г., Мызина, С. Д. Биологическая химия. – М.: Высш. шк., 2000. – 479 с.
337. Общая органическая химия: [в 12 т. : справ. изд. / под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса]. Т. 11: Липиды, углеводы, макромолекулы, биосинтез. – М.: «Химия», 1986. – 735 с.
338. O'Brien, K. C. Polymerization of 16-heptadecenoic acid monolayers / O'Brien, K. C.; Rogers, C. E.; Lando, J. B. // *Thin solid films*. – 1983. – V. 102. – P. 131-140.
339. Bishop, D.G. Monolayer properties of chloroplast lipids / Bishop, D. G.; Kenrick, J. R.; Bayston, J. H.; Macpherson, A. S.; Johns, S. R. // *Biochim. Biophys. Acta*. – 1980. – V. 602. – P. 248-259.
340. Peltonen, J. P. The influence of light on the properties of fatty acid-poly(3-octylthiophene) Langmuir-Blodgett films / Peltonen, J. P.; Rosenholm, J. B. // *Thin solid films*. – 1989. – V. 179. – P/ 543-547.
341. Tomoasia-Cotisel, M. Insoluble mixed monolayers: III. The ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface / Tomoasia-Cotisel, M.; Zsako, J.; Mocanu, A.; Lupea, M.; Chifu, E. // *J. Colloid Interface Sci*. – 1987. – V. 117. – P. 464-476.
342. Fatty acid and lipid chemistry [Edited by Gunstone, F. D.]. – Bodmin: Hartnoll's Ltd. – 1996. – 246 p.
343. Feng, S. Effects of Chain Unsaturation on the Equation of State for Liquid / Feng, S.; MacDonald, R.C. // *Biological Journal*. – 1995. – V. 69. – P. 460-469.
344. Peltonen, L. The Effect of Temperature on Sorbitan Surfactant Monolayers / Peltonen, L.; Hirvonen J.; Yliruusi, J. // *J. Coll. Int. Sci*. – 2001. – V. 239. – P. 134-138.
345. Hifeda, Y.M. Phase transitions in fatty acid monolayers containing a single double bond in the fatty acid tail / Hifeda, Y.M.; Rayfield, G.W. // *J. Coll. Int. Sci*. – 1985. – V. 104. – P. 209-215.
346. Jalal, I.M. On the lack of a true thermodynamic transition between “liquid-expanded” and “liquid-condensed” Fatty acid monolayer states / Jalal, I.M.; Zograf, G. // *J. Coll. Int. Sci*. – 1979. – V. 68. – P. 196-198.

Наукове видання

Висоцький Юрій Борисович
Бєляєва Олена Олександрівна
Фоміна Олена Сергіївна

**КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ ДИФІЛЬНИХ
СПОЛУК НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ**

Монографія
(російською мовою)

Редакційно-технічне оформлення,
коректура та комп'ютерна верстка: *О.С. Фоміна, О.О. Бєляєва*

Підписано до друку 28.11.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Папір офсетний. Друк різнографія.
Ум. друк. арк. 38,5; . Обл.-вид. арк. 12,19.
Наклад 500 прим. Замовлення № 3044

Видавництво Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет». Україна, 83001, м. Донецьк, вул. Артема, 58. Тел.: (062) 301-08-67

Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи:
серія ДК №2982 від 21.09.2007

Надруковано: ФО-П Єлісєєнко А.В.

Свідоцтво про державну реєстрацію: В03-142374