

УДК 539.192

Е.С. Фомина, канд. хим. наук, **Ю.Б. Высоцкий**, д-р хим. наук, профессор (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АЛАНИНА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические и структурные параметры образования и олигомеризации N-ацилпроизводных аланина с длиной цепи от 8 до 17 метиленовых фрагментов. Были получены шесть оптимизированных структур мономеров. На основе наиболее энергетически выгодного из них были построены димеры с «последовательным» и «параллельным» расположением гидрофильных частей мономеров, а также тетрамер квадратной структуры. Выявлено, что гидрофобные цепи молекул N-ацилпроизводных аланина в рассматриваемых типах димеров могут располагаться под различными углами наклона относительно нормалей к направлениям распространения монослоя: $\delta=10^\circ$ и $\varphi=43^\circ$. Показано, что энтальпия, энтропия и энергия Гиббса олигомеризации всех рассмотренных структур кластеров ступенчато зависят от длины углеводородной цепи. Порог самопроизвольного образования данных олигомеров составляет 15-16 углеродных атомов в цепи при 288 К.

Ключевые слова: N-ацилпроизводные аланина; олигомеры; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса кластеризации; метод рмз; торсионный угол; структурные параметры; ступенчатая зависимость.

Введение. N-Ацилпроизводные α -аминокислот являются одними из традиционных объектов исследования явления хирального распознавания (данные ПАВ имеют два хиральных центра). Обсуждение вопроса предпочтительности гомо- или гетерохиральных взаимодействий в рацемических смесях ПАВ, определяющих образование рацемических или гомохиральных доменов в монослоях, началось еще в конце 1980-х годов [1] с развитием инструментальных методов, позволяющих произвести соответствующие исследования. Однако единого подхода к решению вопроса о выборе того или иного направления процесса кластеризации конкретного вида ПАВ из рацемических смесей в определенных условиях так и не было разработано. С этой целью было экспериментально изучено достаточно большое число N-ацилпроизводных аминокислот [2-5] и их эфиров [6-8].

Калориметрические исследования N-гексадецилпроизводных глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина и фенилаланина [9] 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 [10]. В этом же исследовании [11] 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 [2, 3, 5, 12,], тирозина [4], валина [12], глутаминовой кислоты [11], а также метиловых эфиров N-октадецилпроизводных серина [8, 12, 13], цистеина [14] и треонина [14] 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 [15], 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 [16], 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.

Целью данной работы является расчет термодинамических и структурных параметров олигомеризации N-ацилпроизводных аланина с длиной цепи $n = 8-17$ на поверхности раздела фаз вода/воздух при температуре 298 К как начальной стадии процесса образования монослоя.

Методы расчета. Расчеты структурных и энергетических параметров олигомеризации N-ацилпроизводных аланина, как и ранее, были проведены с использованием квантово-химического программного пакета Морас 2000 [17] с использованием полуэмпирического метода РМ3. Данный метод параметризован по теплотам образования [18, 19] и, несмотря на некоторые ограничения (переоценка силы $CH\cdots HC$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ) [20], адекватно описывает экспериментальные данные относительно образования монослоев различных классов дифильных соединений, что было продемонстрировано в предыдущих работах [21-29]. Кроме того, в работах [21, 22] было показано, что геометрические параметры элементарных ячеек гомо- и гетерохиральных пленок α -аминокислот, полученные в рамках метода РМ3, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [30]. Это позволило применить квантово-химический полуэмпирический метод РМ3 в настоящей работе для описания термодинамических и структурных характеристик образования малых кластеров N-ацилпроизводных аланина.

Результаты и обсуждение. Мономеры. В данной работе мы рассматриваем лишь один вид оптических изомеров – S,S-N-ацилпроизводные аланина. 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. 1, а). Значения всех трех торсионных углов варьировали от 0° до 360° с шагом 5° , для каждого из которых были построены графики зависимости потенциальной энергии образования мономера на примере N-гексадецилаланина (см. рис. 1, b-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 .

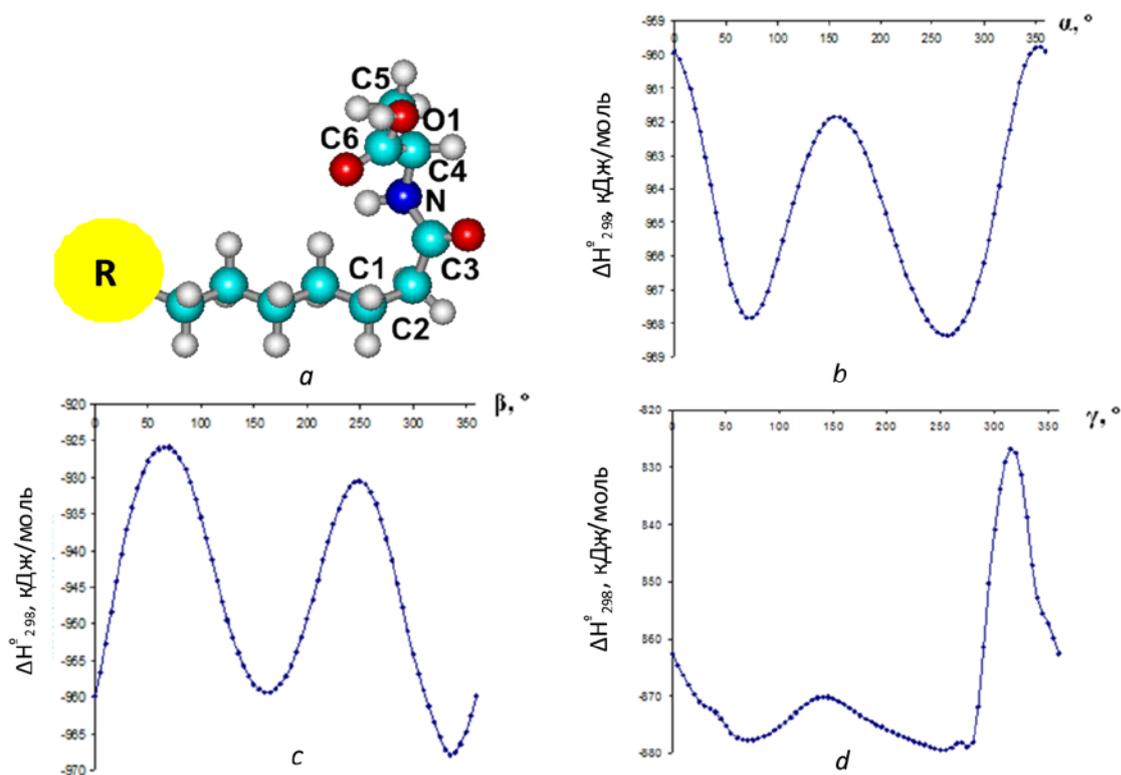


Рис. 1. Конформационный анализ мономеров N-гексадецилпроизводных аланина: торсионные углы мономера ПАВ (а); графики зависимости потенциальной энергии образования мономера от значения торсионных углов α (b), β (c) и γ (d)

На рис. 2 приведены геометрические структуры полученных шести мономеров с $\alpha = -75^\circ$ (на примере структур с длиной цепи $n=8$). Значения термодинамических параметров образования мономеров приведены в табл. 1. Среди данных конформеров наиболее энергетически предпочтительным является образование шестого мономера. Поэтому при дальнейшем построении малых кластеров был использован лишь данный мономер.

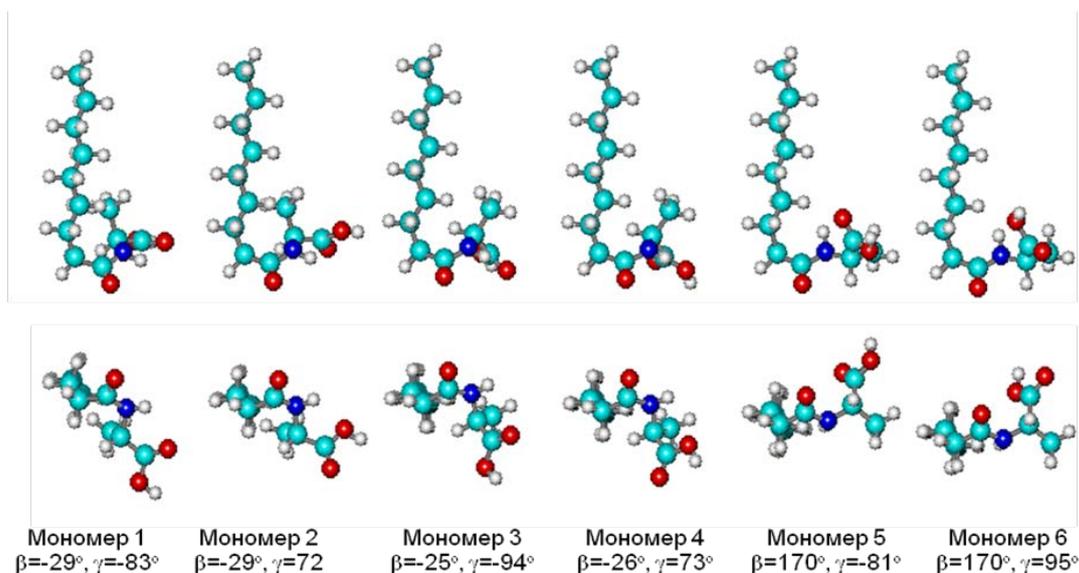


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры N-ацилаланина ($n=8, \alpha=-75^\circ$)

Таблица 1. Термодинамические параметры образования мономеров N-ацилпроизводных аланина

Система	Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Мономер 5	Мономер 6
$\Delta H^0_{298, \text{ мон}}, \text{ кДж/моль}$						
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	-758,35	-753,25	-750,30	-759,44	-759,44	-763,32
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	-781,04	-775,94	-772,98	-782,12	-782,12	-786,00
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	-803,71	-798,62	-795,67	-804,79	-804,79	-808,69
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	-826,39	-821,29	-818,34	-827,47	-827,47	-831,37
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	-849,06	-843,98	-841,03	-850,15	-850,15	-854,05
C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	-871,74	-866,66	-863,71	-872,83	-872,83	-876,74
C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	-894,43	-889,34	-886,39	-895,51	-895,51	-899,42
C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	-917,11	-912,02	-909,07	-918,19	-918,19	-922,10
C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	-939,79	-934,71	-931,76	-940,87	-940,87	-944,78
C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	-962,47	-957,39	-954,44	-963,55	-963,55	-967,47
$\Delta S^0_{298, \text{ мон}}, \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$						
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	647,67 (701,27)	641,25 (694,85)	639,86 (693,46)	647,69 (701,29)	647,69 (701,29)	646,38 (699,98)
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	679,69 (739,99)	673,11 (733,41)	672,30 (732,60)	682,69 (742,99)	682,69 (742,99)	678,00 (738,30)
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	711,36 (778,36)	705,18 (772,18)	704,86 (771,86)	715,60 (782,60)	715,60 (782,60)	710,22 (777,22)
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	744,74 (818,44)	736,87 (810,57)	736,35 (810,05)	751,36 (825,06)	751,36 (825,06)	742,46 (816,16)
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	776,28 (856,68)	767,79 (848,19)	768,55 (848,95)	778,83 (859,23)	778,83 (859,23)	774,62 (855,02)
C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	807,42 (894,52)	798,64 (885,74)	800,69 (887,79)	811,97 (899,07)	811,97 (899,07)	807,27 (894,37)
C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	840,47 (934,27)	832,10 (925,90)	831,89 (925,69)	842,50 (936,30)	842,50 (936,30)	840,95 (934,75)
C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	871,10 (971,60)	862,83 (963,33)	862,57 (963,07)	874,69 (975,19)	874,69 (975,19)	871,69 (972,19)
C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	904,46 (1011,66)	893,82 (1001,02)	893,92 (1001,12)	907,86 (1015,06)	907,86 (1015,06)	905,01 (1012,21)
C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	934,37 (1048,27)	924,98 (1038,88)	923,96 (1037,86)	946,27 (1060,17)	946,27 (1060,17)	939,24 (1053,14)
$\Delta G^0_{298, \text{ мон}}, \text{ кДж/моль}$						
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	-363,35 (-379,33)	-356,34 (-372,32)	-352,98 (-368,95)	-364,44 (-380,42)	-364,44 (-380,42)	-367,94 (-383,91)
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	-354,97 (-372,94)	-347,91 (-365,88)	-344,72 (-362,69)	-356,95 (-374,92)	-356,95 (-374,92)	-359,43 (-377,40)
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	-346,48 (-366,44)	-339,55 (-359,51)	-336,50 (-356,46)	-348,83 (-368,79)	-348,83 (-368,79)	-351,12 (-371,08)
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	-338,50 (-360,46)	-331,06 (-353,02)	-327,95 (-349,92)	-341,55 (-363,52)	-341,55 (-363,52)	-342,80 (-364,76)
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	-329,97 (-353,93)	-322,35 (-346,31)	-319,63 (-343,59)	-331,81 (-355,77)	-331,81 (-355,77)	-334,46 (-358,42)
C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	-321,32 (-347,28)	-313,62 (-339,58)	-311,28 (-337,24)	-323,76 (-349,72)	-323,76 (-349,72)	-326,27 (-352,23)
C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	-313,25 (-341,20)	-305,67 (-333,62)	-302,65 (-330,61)	-314,94 (-342,89)	-314,94 (-342,89)	-318,38 (-346,34)
C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	-304,45 (-334,40)	-296,90 (-326,85)	-293,88 (-323,83)	-306,61 (-336,55)	-306,61 (-336,55)	-309,62 (-339,57)
C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	-296,47 (-328,42)	-288,22 (-320,16)	-285,30 (-317,24)	-298,57 (-330,51)	-298,57 (-330,51)	-301,63 (-333,58)
C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	-287,46 (-321,40)	-279,58 (-313,52)	-276,33 (-310,27)	-292,09 (-326,03)	-292,09 (-326,03)	-293,91 (-327,85)

Отметим, что при расчете стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Ранее [23-26] было выявлено, что поправка на свободное вращение метиленовых групп различных классов ПАВ практически не зависит от природы функциональной группы. Поэтому в данном случае было использовано среднее значение поправки равное 6,7 Дж/(моль·К). Исправленные значения абсолютной энтропии и свободной энергии Гиббса приведены в табл. 1 в скобках.

На основе расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования N-ацилпроизводных аланина, приведенных в табл. 1, были построены корреляционные зависимости данных характеристик от числа метиленовых звеньев углеводородной цепи. Данные зависимости имеют линейный характер. Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад метиленовых групп цепи, для энтальпии составил $-22,68$ кДж/моль, для энтропии $32,10$ Дж/(моль·К) соответственно. Величина свободного члена, характеризующего вклад гидрофильной части молекулы в энергетику образования мономеров находилась в следующих пределах: для энтальпии от $-571,81$ до $-581,88$ кДж/моль; для энтропии от $382,22$ до $394,67$ Дж/(моль·К). Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции позволяет объединить эти частные корреляции в общую:

$$\Delta H_{298, \text{мон}}^0 = - (22,68 \pm 0,20) \cdot n - (575,90 \pm 2,53) \\ [S = 4,39 \text{ кДж/моль}; N = 60], \quad (1)$$

$$S_{298, \text{мон}}^0 = (32,10 \pm 0,25) \cdot n + (389,12 \pm 3,22) \\ [S = 5,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; N = 60]. \quad (2)$$

Значения угловых коэффициентов (см. (1), (2)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов ПАВ (см. [21-29]). Стандартные погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования N-ацилпроизводных аланина несколько выше соответствующих значений для исследованных ранее классов дифильных соединений. Это, вероятно, связано с более объемной функциональной группой N-ацилпроизводных аланина. Коэффициенты корреляций соответствующих регрессионных зависимостей превышают составили 0,998.

Димеры и тетрамеры. Также как для других классов ПАВ, для N-ацилпроизводных аланина были построены два типа димеров с «последовательным» (*s*) и «параллельным» (*p*) взаимным расположением гидрофильных частей молекул в них (рис. 3). За направление взаимного расположения гидрофильных частей молекул в димере был выбран вектор, условно проведенный через центры атомов углерода карбоксильной группы ацильного остатка и азота аминогруппы аланина и направленный от углерода к азоту. Как было отмечено выше, среди описанных конформаций мономеров N-ацилпроизводных аланина образование Мономера 6 является наиболее энергетически предпочтительным. Поэтому в дальнейшем были рассмотрены лишь структуры димеров и тетрамеров, построенные на основе данной конформации мономера. Для определения углов наклона молекул ПАВ относительно нормалей к направлениям распространения монослоя воспользовались описанной ранее процедурой [31].

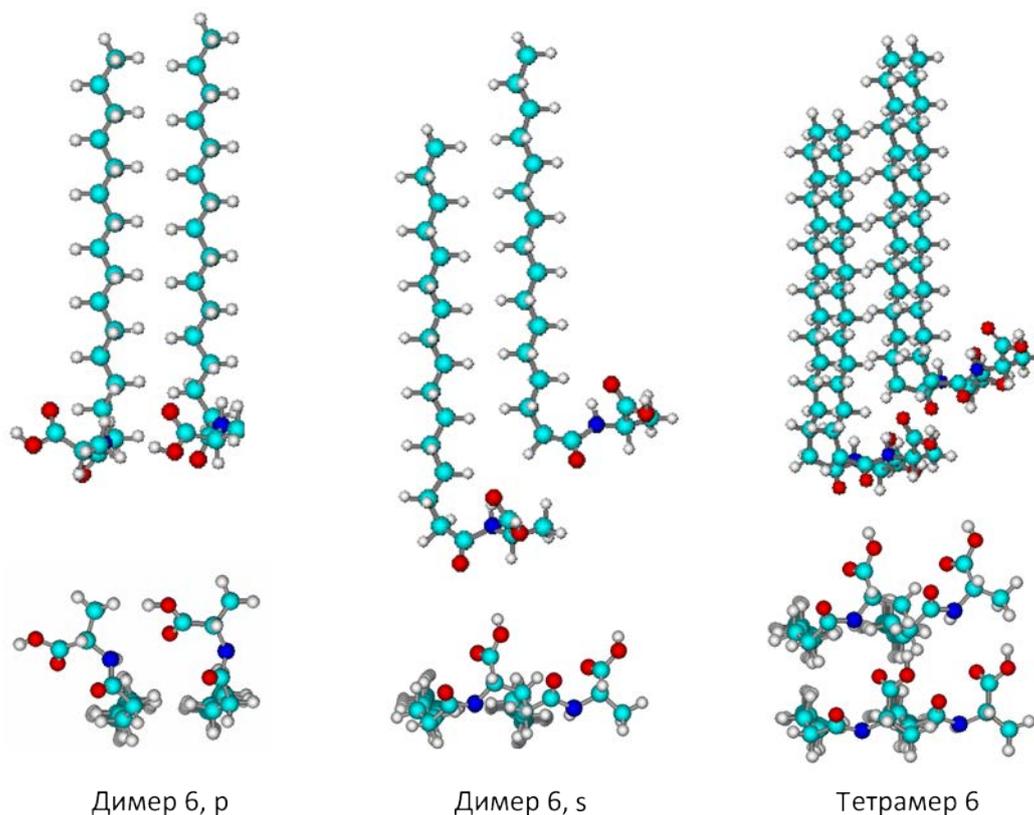


Рис. 3. Оптимизированные структуры олигомеров N-ацилпроизводных аланина (n=15), построенные на основе Мономера 6

Из двух молекул мономеров образуем димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией «голов» соответственно и реализацией «а»-типа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, строим зависимость энергии Гиббса димеризации от угла наклона молекул относительно нормали к р-оси (δ) и q-оси (φ) соответственно. Минимуму энергии Гиббса димеризации полученных димеров соответствует оптимальное значение углов δ и φ . Зависимость энергии Гиббса димеризации для структуры Димера 6,s от величины угла наклона цепи молекул относительно нормали к q-направлению приведена в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость энергии Гиббса димеризации N-тетрадецилпроизводных аланина 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
60	-42,39	-212,77	21,01
55	-49,93	-213,29	13,63
53	-51,70	-223,55	14,92
50	-65,95	-290,15	20,52
43	-66,23	-253,82	9,41
39	-70,75	-293,86	16,82

Видим, что для «последовательных» димеров оптимальной является структура с $\varphi=43^\circ$. Аналогично было найдено значение угла $\delta=10^\circ$ для

«параллельных» димеров. 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° [16].

На основе димеров с найденными углами δ и ϕ были построены тетрамеры, которые можно рассматривать как элементарные ячейки соответствующих монослоев (см. рис. 3). В результате оптимизации в рамках метода РМЗ 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: $a=4.93\text{\AA}$, $b=5.64\text{\AA}$, $\theta=104^\circ$, $t=46^\circ$ [16].

Для рядов «последовательных» и «параллельных» типов димеров, а также тетрамеров, построенных на основе Мономера 6, были рассчитаны их термодинамические параметры образования и кластеризации при 288 К (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические параметры кластеризации N-ацилпроизводных аланина при 288 К

Система	$\Delta H_{288,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{288,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{288,m}^{Cl}$, кДж/моль	Система	$\Delta H_{288,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{288,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{288,m}^{Cl}$, кДж/моль
Димер 6, p							
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	-41,53	-208,32	18,46	C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	-70,18	-257,67	4,03
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	-49,45	-221,88	14,45	C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	-72,68	-256,85	1,29
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	-51,92	-230,67	14,51	C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	-80,55	-260,55	-5,51
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	-59,81	-242,64	10,08	C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	-83,09	-276,01	-3,60
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	-62,29	-239,51	6,69	C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	-91,07	-289,38	-7,73
Димер 6, s							
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	-27,65	-159,62	18,32	C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	-56,56	-222,94	7,65
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	-35,99	-176,96	14,97	C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	-58,11	-226,15	7,02
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	-37,50	-190,25	17,30	C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	-66,94	-237,31	1,41
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	-46,23	-193,87	9,60	C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	-68,51	-242,30	1,27
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	-47,74	-211,11	13,06	C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	-75,76	-244,12	-5,45
Тетрамер 6							
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	-	-	-	C ₁₇ H ₃₃ O ₃ N	-250,37	-883,72	4,14
C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N	-167,04	-727,63	42,51	C ₁₈ H ₃₅ O ₃ N	-257,74	-928,80	9,75
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	-174,31	-744,16	40,01	C ₁₉ H ₃₇ O ₃ N	-292,03	-1023,24	2,66
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N	-208,67	-809,66	24,51	C ₂₀ H ₃₉ O ₃ N	-299,51	-1018,92	-6,06
C ₁₆ H ₃₁ O ₃ N	-216,00	-816,12	19,04	C ₂₁ H ₄₁ O ₃ N	-334,04	-1103,74	-16,16

Выбор данной температуры для расчетов обусловлен наличием экспериментальных данных относительно пленкообразования N-ацилпроизводных аланина именно при данных температурных условиях. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса кластеризации были рассчитаны по следующим формулам:

$$\Delta H_T^{Cl} = \Delta H_T^0 - m \cdot H_{T,\text{mon}}^0; \Delta S_T^{Cl} = S_T^0 - m \cdot S_{T,\text{mon}}^0; \Delta G_T^{Cl} = \Delta H_T^{Cl} - T \cdot \Delta S_T^{Cl},$$

где ΔH_T^0 и S_T^0 – энтальпия и энтропия соответствующих кластеров при температуре $T=298$ К; $H_{T,\text{mon}}^0$ и $S_{T,\text{mon}}^0$ – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров при той же температуре T , m – число мономеров в кластере.

Отметим, что данные, касающиеся термодинамики образования и кластеризации Тетрамера б с длиной цепи 8 углеродных атомов не приведены в табл. 3, поскольку в данной структуре кластера присутствуют краевые эффекты, отсутствующие в соответствующих димерах и более крупных кластерах. Это приводит к дальнейшей неуместности включения данных этого тетрамера в аддитивную схему, которая позволит рассчитывать термодинамические параметры кластеризации больших ассоциатов вплоть до 2D-пленок.

Используя приведенные расчетные данные, были построены частные корреляционные зависимости термодинамических параметров олигомеризации от числа СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся в ассоциате. Значения углового коэффициента регрессий, характеризующего вклад СН \cdots НС-взаимодействий в значения термодинамических параметров олигомеризации, близки для рассматриваемых ассоциатов (от -9,93 до -10,30 кДж/моль для энтальпии и от -15,33 до -23,63 Дж/(моль·К) для энтропии) и близки к аналогичным коэффициентам для исследованных ранее классов ПАВ.

Отметим, что вклад от взаимодействий «параллельно» ориентированных гидрофильных частей мономеров в димере в энтальпию и энтропию кластеризации больше по абсолютному значению, чем от «последовательных» взаимодействий «голов». Это приводит к тому, что по энергии Гиббса кластеризация димеров с «параллельной» ориентацией гидрофильных частей является более предпочтительной.

Как и ранее, частные корреляционные зависимости были объединены в общую для димеров и тетрамеров, построенных на основе Мономера б:

$$\Delta H_{288}^{Cl} = - (10,25 \pm 0,14) \cdot K_a - (9,10 \pm 1,00) \cdot n_{6,p} - (5,19 \pm 0,89) \cdot n_{6,s} \\ [N=29; R = 0,9999; S = 2,44 \text{ кДж/моль};] \quad (3)$$

$$\Delta S_{288}^{Cl} = - (22,36 \pm 0,96) \cdot K_a - (114,98 \pm 6,73) \cdot n_{6,p} - (99,45 \pm 5,98) \cdot n_{6,s} \\ [N=29; R = 0,9996; S = 16,43 \text{ Дж/(моль·К)}], \quad (4)$$

где K_a – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом димере; его можно определить по следующим формулам:

$$\text{- для «параллельных» Димеров б, р: } K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad (5)$$

$$\text{- для «последовательных» Димеров б, s: } K_a = \left\{ \frac{n-3}{2} \right\}, \quad (6)$$

n – число метиленовых звеньев углеводородной цепи молекул N-ацилпроизводных аланина; $n_{6,s}$ и $n_{6,p}$ – дескрипторы взаимодействия соответственно последовательно и параллельно расположенных функциональных групп «голов» в структуре димера; б отвечает номеру мономера, из которого образован соответствующий димер. Если взаимодействие функциональных групп «голов» реализуется в структуре димера, то $n_{i,s}=1$ или $n_{i,p}=1$, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю.

Отметим, что значения стандартных отклонений для энтальпии и энтропии кластеризации N-ацилпроизводных аланина не превышают таковые для исследованных ранее классов дифильных соединений [21-29].

Графики зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса олигомеризации N-ацилпроизводных аланина от длины углеводородной цепи приведены на рис. 4-6.

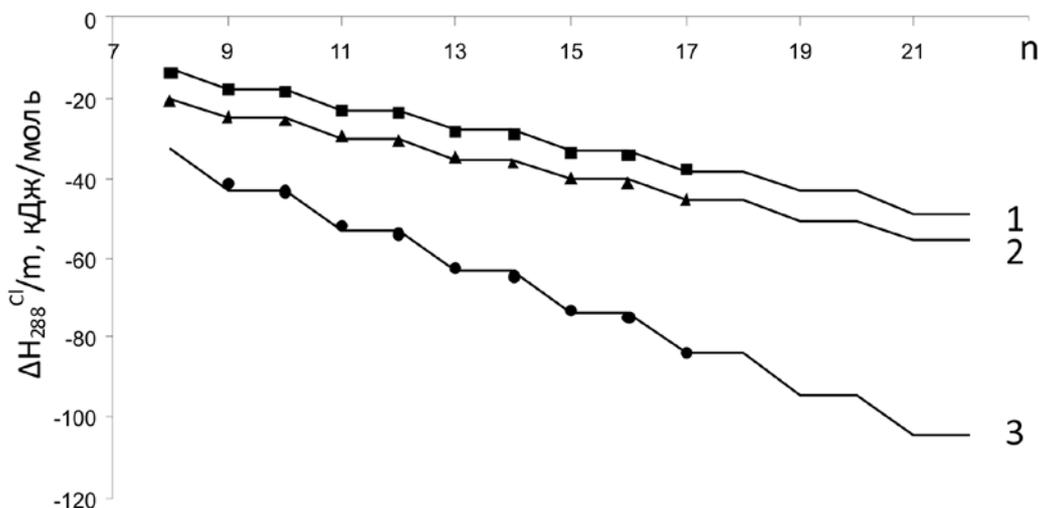


Рис. 4. Зависимость изменения энтальпии олигомеризации N-ацилпроизводных аланина от длины углеводородной цепи: 1-Димер б,с; 2-Димер б,р; 3-Тетрамер б

На представленных рисунках сплошными линиями изображены регрессионные зависимости, а точками – результаты прямого расчета. Отметим, что параметры для малых кластеров, рассчитанные по корреляционным зависимостям (3), (4), были отнесены к числу мономеров в кластере (для димеров термодинамические параметры делили на $m=2$, для тетрамеров – на $m=4$). Это обусловлено необходимостью соизмерить значения рассматриваемых параметров олигомеризации для кластеров разной размерности. Видно, что результаты прямого расчета хорошо согласуются со значениями, полученными на основе корреляционных зависимостей.

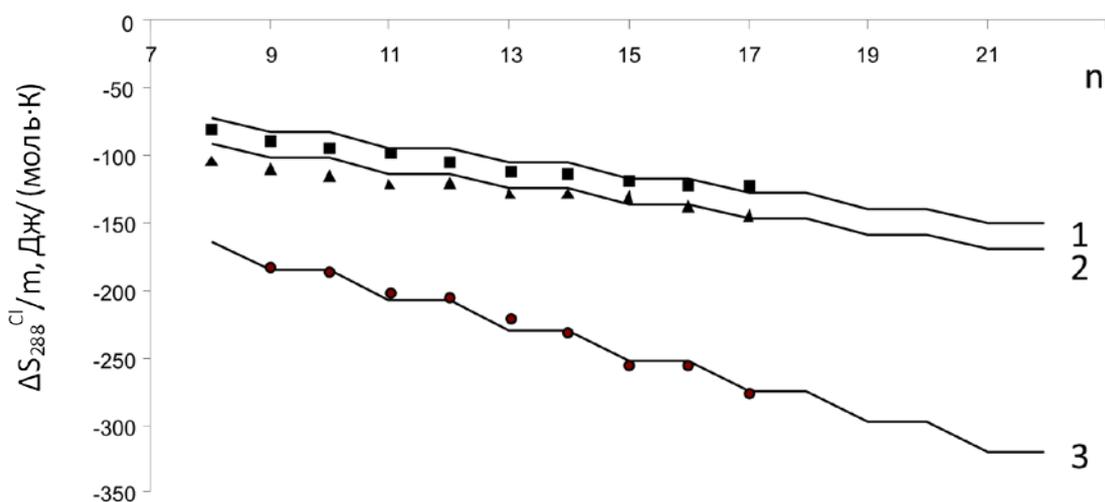


Рис. 5. Зависимость изменения энтропии олигомеризации N-ацилпроизводных аланина от длины углеводородной цепи: 1-Димер б,с; 2-Димер б,р; 3-Тетрамер б

График зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластера, (см. рис. 6), при температуре 288 К показывают, что самопроизвольное образование олигомеров N-ацилпроизводных аланина на основе структуры Мономера 6 возможно при достижении их гидрофобными фрагментами длины в 15-16 метиленовых звеньев. Полученные расчетные данные представляют интерес в последующем построении аддитивной схемы, позволяющей рассчитывать значение термодинамических параметров кластеризации ассоциатов большей размерности, включая двумерные пленки.

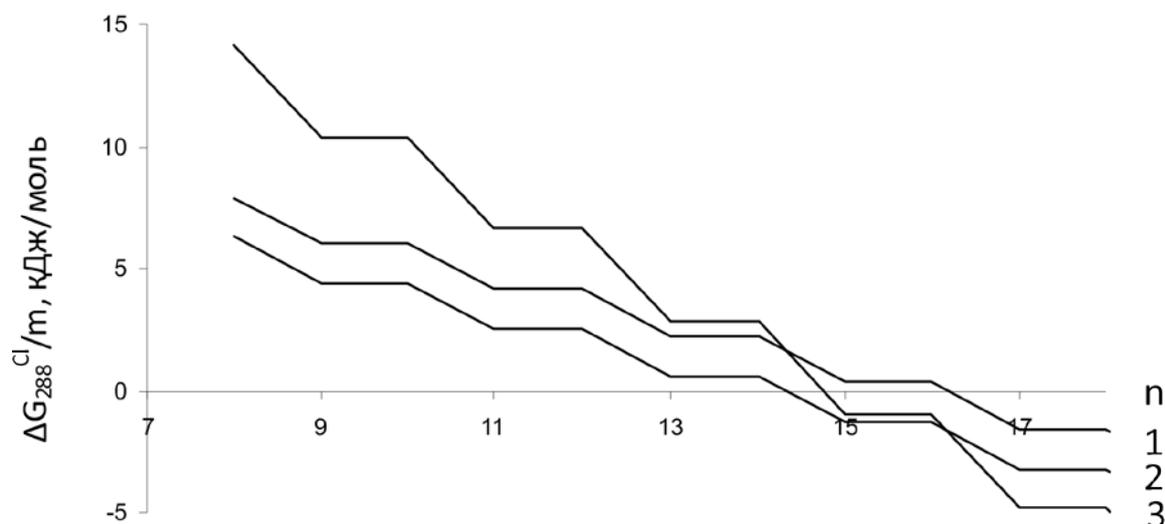


Рис. 6. Зависимость изменения энергии Гиббса олигомеризации N-ацилпроизводных аланина от длины углеводородной цепи: 1-Димер 6,s; 2-Димер 6,p; 3-Тетрамер 6

Выводы

В настоящей работе в рамках полуэмпирического метода РМЗ была изучена термодинамика процесса олигомеризации N-ацилпроизводных аланина с неразветвленным строением цепи и ее длиной от 8 до 17 углеродных атомов на поверхности раздела фаз вода/воздух. Установлены структурные параметры шести устойчивых конформаций мономеров, среди которых наиболее энергетически предпочтительным является образование шестого мономера со следующими параметрами торсионных углов функциональных групп: $\angle \alpha = C_5-C_4-C_6-O_1 = -75^\circ$, $\angle \beta = C_2-C_3-N-C_4 = 170^\circ$ и $\angle \gamma = C_1-C_2-C_3-N = 95^\circ$. Показано, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования от длины углеводородных цепей для мономеров линейны; соответствующие коэффициенты корреляции составили 0,998.

На основе наиболее предпочтительной конформации мономеров были построены димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией гидрофильных «голов» мономеров в них, а также тетрамеры. Зависимости термодинамических параметров олигомеризации для них имеют ступенчатый характер. Выявлено, что образование димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп в нем, является более выгодным по энергии Гиббса и возможно при длине углеводородной цепи в 15 атомов углерода при 288 К, в то время как для димеров с «последовательной» ориентацией она начинается при больших длинах углеводородных цепей.

Список использованной литературы

1. Arnett, E. M. Stereochemistry and molecular recognition in two dimensions / Arnett, E. M., Harvey, N. G., Rose, P. L. [Text] // *Acc. Chem. Res.* — 1989. — V. 22. — P. 131–138.
2. 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. [Text] // *Langmuir.* — 1998. — V. 14. — P. 4525–4534.
3. 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. [Text] // *Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 240–252.
4. Hühnerfuss, H. Role of hydrogen bond and metal complex formation for chiral discrimination in amino acid monolayers studied by infrared reflection-absorption spectroscopy [Text] / Hühnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. // *Langmuir.* — 1996. — V. 12. — P. 2561–2569.
5. Harvey, N. G. Chiral molecular recognition in the thermodynamics of spreading and transition for racemic and enantiomeric stearyltyrosine films [Text] / Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1990. — V. 112. — P. 3547–3554.
6. Nandi, N. Molecular origin of the intrinsic bending force for helical morphology observed in chiral amphiphilic assemblies: concentration and size dependence [Text] / Nandi, N., Bachi, B. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1996. — V. 118. — P. 11208–11216.
7. Gericke, A. Infrared spectroscopic comparison of enantiomeric and racemic N-octadecanoylserine methyl ester monolayers at the air/water interface [Text] / Gericke, A., Hühnerfuss, H. // *Langmuir.* — 1994. — V. 10. — P. 3782–3786.
8. Harvey, N. G. Molecular recognition in chiral monolayers of stearylserine methyl ester [Text] / Harvey, N. G., Mirajovsky, D., Rose, P. L. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1989. — V. 111. — P. 1115–1122.
9. Ohta, A. Krafft temperature and enthalpy of solution of N-acyl amino acid surfactants and their racemic modifications: effect of the amino acid residue [Text] / Ohta, A., Ozawa, N., Nakashima, S. [et al.] // *Colloid Polym Sci.* — 2003. — V. 281. — P. 363–369.
10. Шахпаронов, М. И. Межмолекулярные взаимодействия [Текст] / М. И. Шахпаронов. — М.: Знание, 1983. — 64 с.
11. Zhang, Y. D. Chiral discrimination in langmuir monolayers of N-acyl amino acids inferred from π -A measurements and atomic force microscopy [Text] / Zhang, Y. D., Song, Y., Zhao, Y. [et al] // *Langmuir.* — 2001. — V. 17, № 5. — P. 1317–1320.
12. Parazac, D. P. Fluorescence microscopy study of chiral discrimination in Langmuir monolayers of N-acylvaline and n-acylalanine amphiphiles [Text] / Parazac, D. P., Uang, J. Y.-J., Turner, B., Stine, K. J. // *Langmuir.* — 1994. — V. 10. — P. 3787–3793.
13. Stine, K.J. Comparison of enantiomeric and racemic monolayers of Nstearylserine methyl ester by fluorescence microscopy [Text] / Stine, K.J., Uang, J. Y.-J., Dingman, S. D. // *Langmuir.* — 1993. — V. 9. — P. 2112–2118.
14. Heath, J. G. Chiral recognition in monilayers of diastereomeric N-acyl amino acid methyl eaters at the air/water interface [Text] / Heath, J. G., Arnett, E. M. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1992. — V. 114. — P. 4500–4514.
15. Takehara, M. Properties and applications of amino acid based surfactants [Text] / Takehara, M. // *Colloids and Surfaces.* — 1989. — V. 38. — P. 149–167.
16. Nandi, N. Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers [Text] / Nandi, N., Vollhardt, D. // *Chem. Rev.* — 2003. — V. 103. — P. 4033–4075.
17. Stewart J. J. MOPAC 2000.00 Manual [Text] / Stewart J. J. — Tokyo, Fujitsu Limited, 1999. — 555 p.
18. Соловьев М.Е. Компьютерная химия [Текст] / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. — М.: СОЛОН-Пресс, 2005. — 536 с.
19. Stone, A. J. The theory of intermolecular force [Text] / Stone, A. J. — Oxford: Clarendon Press, 1996. — 264 p.
20. Csonka, G.I. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function [Text] / Csonka, G.I., Angyan, J.C. // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. — 1997. — V. 393. — P. 31–38.
21. Vysotsky, Yu.B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of α -Amino Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu.B., Fomina, E.S., Belyaeva, E.A., Akseenko E.V. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.
22. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic α -Amino Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B.,

Fomina, E. S., Belyaeva, E.A., Fainerman, V.B. [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2011. — V. 115. — P. 2264–2281.

23. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd *n*-Alcohols at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V.S., Fainerman, V.B., Vollhardt, D. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.

24. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V. [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 15342–15349.

25. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B. [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.

26. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.

27. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V. [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 4347–4359.

28. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Shved, A. A., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V. [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 13235–13248.

29. 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 [Text] / Vysotsky, Yu.B., Belyaeva, E.A., Vollhardt, D., Aksenenko, E.V. [et al.] // J. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.

30. Weissbuch, I. Separation of Enantiomers and Racemate Formation in Two-Dimensional Crystals at the Water Surface from Racemic α -Amino Acid Amphiphiles: Design and Structure [Text] / Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W., Kjaer, K. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 933–942.

31. Vysotsky Yu.B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Aliphatic Amides at the Air/Water Interface. [Text] / Yu.B. Vysotsky, E.S. Fomina, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // J. Phys. Chem. C. — 2012. — V. 116. — P. 26358–26376.

Надійшла до редколегії 28.01.2014.

О.С. Фоміна, Ю.Б. Висоцький КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕРМОДИНАМІКИ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ N-АЦИЛПОХІДНИХ АЛАНІНУ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ ФАЗ ВОДА/ПОВІТРЯ

У рамках квантово-хімічного напівемпіричного метода РМ3 розраховані термодинамічні та структурні параметри утворення та олігомеризації N-ацилпохідних аланіну з довжиною ланцюга від 8 до 17 метиленових фрагментів. Були отримані шість оптимізованих структур мономерів. На основі найбільш енергетично вигідного з них були побудовані димери з «послідовним» та «паралельним» розташуванням гідрофільних частин мономерів, а також тетрамер квадратної структури. Встановлено, що гідрофобні ланцюги молекул N-ацилпохідних аланіну у димерах, що розглядаються, можуть розташовуватись під різними кутами нахилу відносно нормалей до напрямків розповсюдження моношару: $\delta=10^\circ$ і $\varphi=43^\circ$. Показано, що ентальпія, ентропія та енергія Гіббса олігомеризації усіх структур кластерів, що розглядаються, ступінчато залежать від довжини вуглеводневого ланцюга. Поріг самочинного утворення цих олігомерів складає 15-16 вуглецевих атомів у ланцюзі за 288 К.

Ключові слова: N-ацилпохідні аланіну; олігомери; ентальпія; ентропія; енергія Гіббса кластеризації; метод РМ3; торсійний кут; структурні параметри; ступінчата залежність

E. S. Fomina, Yu.B. Vysotsky QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF OLIGOMERIZATION THERMODYNAMICS OF N-ACYLSUBSTITUTED ALANINE AT THE AIR/WATER INTERFACE

In the frameworks of quantum-chemical semiempirical method PM3 the thermodynamic and structural parameters of formation and oligomerization were calculated for *n*-acylsubstituted alanine

with alkyl chain length from 8 to 17 methylene units. Six optimized monomer structures were determined. The dimers with 'parallel' and 'sequential' orientation of monomer hydrophilic parts and tetramer of squared structure were built using the most energetically advantageous monomer structure. It was found that the tilt angle between hydrocarbon radical and normal to the axis of the monolayer spread in regarded dimer structures are $\delta=10^\circ$ and $\varphi=43^\circ$. It was shown that enthalpy, entropy and Gibbs' energy of oligomerization of all considered clusters depend on the length of a hydrocarbon radical by stepwise. The spontaneous clusterization threshold for regarded oligomers is 15-16 carbon atoms in the chain at 288 K

Key words: N-acylsubstituted alanine; oligomers; enthalpy; entropy; Gibbs' energy of clusterization; PM3 method; dihedral angle; structural parameters; stepwise dependence.

Фомина Елена Сергеевна – канд.хим.наук, доцент кафедры физической и органической химии, ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Украина, Донецк; e-mail: elenafomina-ne@yandex.ru.

Высоцкий Юрий Борисович – д-р хим.наук, профессор, зав. кафедрой физической и органической химии, ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Украина, Донецк.

УДК 539.192

Е.А. Беляева, канд. хим. наук (ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФРАГМЕНТОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО МОНОСЛОЯ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

В рамках квантово-химического полуэмпирического программного комплекса Морас 2012 (PM3 метод) промоделированы структурные параметры малых кластеров насыщенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ (где n - варьировали от 7 до 16). Расчеты проводились для кластеров, в которых молекулы ориентированы относительно нормали к поверхности раздела фаз под углом 2° . Для димеров, тримеров и тетрамеров насыщенных карбоновых кислот были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса их кластеризации. На основе рассчитанных значений были получены корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса их кластеризации от числа реализуемых в кластерах СН-НС взаимодействий, а также парных взаимодействий между функциональными группами.

Ключевые слова: квантово-химический подход, монослой Ленгмюра, структурные и термодинамические параметры, PM3 метод.

Введение. Монослои Ленгмюра, сформированные насыщенными карбоновыми кислотами, на межфазной поверхности при высоком поверхностном давлении представляют собой кристаллические структуры и при стандартных условиях характеризуются гексагональной кристаллической решеткой, стороны которой определяются соотношением $a=b\cdot\sqrt{3}$ [1-12]. В данной работе рассмотрены параметры малых кластеров монослоя, молекулы которого ориентированы перпендикулярно к межфазной поверхности вода/пар.

Все расчеты велись в рамках метода PM3 (квантово-химический полуэмпирический программный комплекс Морас 2012 [13]). Рассчитаны структурные и термодинамические параметры указанного монослоя для молекул с общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$ (где n - варьировали от 7 до 16). Как ранее, например в [14], наличие межфазной поверхности вода/воздух