

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические и структурные параметры образования и димеризации алифатических амидов с общей формулой $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$). На основе полученных двух оптимизированных структур мономеров были построены димеры с последовательным и параллельным расположением функциональных групп. Выявлено, что гидрофобные цепи молекул алифатических амидов в рассматриваемых типах димеров могут располагаться под различными углами наклона относительно нормалей к межфазной поверхности: $\delta=10^\circ$ и $\varphi=20,5^\circ$. Показано, что энтальпия, энтропия и энергия Гиббса димеризации всех рассмотренных структур димеров ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.

Ключевые слова: амиды, термодинамика, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса димеризации, метод РМЗ, торсионный угол, структурные параметры, ступенчатая зависимость.

В рамках квантово-хімічного напівемпіричного методу РМЗ розраховані термодинамічні та структурні параметри утворення та димеризації аліфатичних амідів із загальною формулою $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$). На основі отриманих двох конформацій мономерів були побудовані димери із послідовним та паралельним розташуванням функціональних груп. Знайдено, що гідрофобні ланцюги молекул аліфатичних амідів у досліджуваних типах димерів можуть розташовуватись під різними кутами нахилу відносно нормалі до між фазної поверхні: $\delta=10^\circ$ та $\varphi=20,5^\circ$. Показано, що ентальпія, ентропія та енергія Гіббса димеризації усіх досліджуваних структур димерів ступінчасто залежить від довжини вуглеводневого ланцюга.

Ключові слова: аміди, термодинаміка, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса димеризації, метод РМЗ, торсійний кут, структурні параметри, ступінчаста залежність.

Введение

Известно, что амидная функциональная группа входит в состав многих биологических соединений, таких как полипептиды и белки [1], широкое изучение которых в данное время особенно актуально в связи с развитием технологий, позволяющих на их основе дальнейшее конструирование синтетических биологических мембран [2] и сенсоров [3]. 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 аминокислотной группой и карбонильным кислородом в молекуле амида на начало самопроизвольной кластеризации данного класса соединений. Следует также отметить, что на основе аминокислотных ПАВ возможно создание так называемых

«зеленых» полимеров, поддающихся биодegradации [4, 5].

В отличие от других классов ПАВ, практическое изучение монослоев жирных амидов ограничивается несколькими работами [6, 7]. Так, исследование [6] вязкости монослоев различных классов ПАВ (спиртов, карбоновых кислот, аминов и амидов) в зависимости от ориентации и плотности упаковки молекул в монослое, их длины радикала, поверхностного давления, а также pH водной фазы, показало, что для алифатических амидов возможно образование стабильных мономолекулярных пленок для молекул с длиной гидрофобного радикала более 13 углеродных атомов. При этом, как показано в [7], где изучали зависимость структуры образующихся монослоев жирных амидов от наличия кислотного или амидного коррастворителя в водной фазе, важную роль в образовании монослоя жирных амидов играют водородные связи, реализующиеся как между молекулами са-

мих ПАВ, так и между молекулами ПАВ и корастворителя. Отметим также, что исследования [8] смешанных монослоев амидов с карбоновыми кислотами и фосфолипидами выявили достаточно сильную связь между фосфатной группой дипальмитоилфосфатидилхолина и амидным азотом, что может играть существенную роль при синтезе биомембран с определенными свойствами. Большинство теоретических исследований посвящено изучению структуры простейших амидов (формамида и ацетамида) [9-12], энергии их димеризации [13-15] и сольватации [14].

В данной работе мы ставим перед собой цель рассчитать структурные и термодинамические параметры димеризации алифатических амидов $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$) на поверхности раздела фаз вода/воздух при температуре 298 К как первой стадии процесса кластеризации.

Методы расчета

Расчеты структурных и энергетических параметров кластеризации алифатических амидов на поверхности раздела фаз вода/воздух, как и ранее, проводились в квантово-химическом программном пакете Морас 2000 [16] с использованием полуэмпирического метода PM3. Данный метод параметризован по теплотам образования [17, 18]. Следует отметить, что хотя применение метода PM3 имеет некоторые ограничения (переоценка силы $CH\cdots HC$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ) [19], тем не менее, лишь он адекватно описывает экспериментальные данные относительно образования монослоев различных классов дифильных соединений, что было показано нами ранее [20-28]. Кроме того, в работах [20, 21] было показано, что геометрические параметры элементарных ячеек гомо- и гетерохиральных пленок α -аминокислот, полученные в рамках метода PM3, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [29]. Все вышесказанное обусловило применение квантово-

химического полуэмпирического метода PM3 в работах, посвященных исследованию термодинамических параметров кластеризации различных классов замещенных алканов [22-28].

Результаты и обсуждение Мономеры

Первым этапом данной работы стало проведение конформационного анализа мономеров.

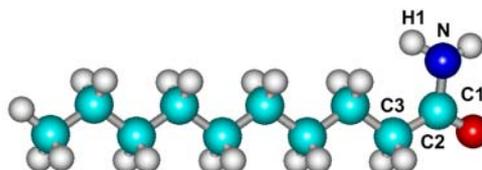


Рис.1. Торсионные углы функциональных групп деканамида

Для этого была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов, определяющих положение аминогруппы внутри гидрофильной части молекулы жирных амидов и общее положение «головы» молекулы: $\angle \alpha = C2-C1-N-H1$ и $\angle \beta = C3-C2-C1-N$ соответственно (см. рис.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.2.

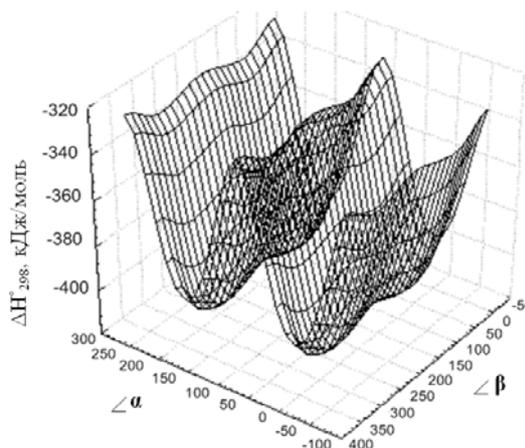


Рис.2. Поверхность потенциальной энергии мономера тридеканамида

Здесь можно выделить четыре минимума, дополнительная оптими-

зация 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.

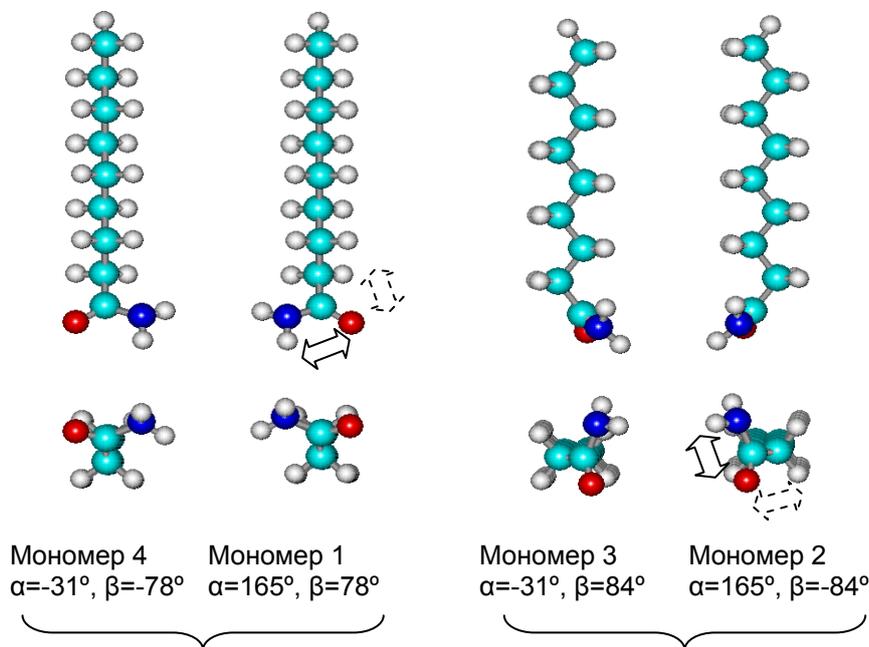


Рис. 3. Геометрические структуры конформеров алифатических амидов ($n=9$)

Это пары конформеров Мономер1 и Мономер4, а также Мономер2 и Мономер3. Поэтому далее мы будем рассматривать лишь структуры мономеров 1 и 2. В табл.1 приведены значения длин связей, плоских и двугранных углов расположения атомов функциональных групп в оптимизированных структурах алифатических амидов, полученные в рамках метода РМ3, и соответствующих структурных параметров ацетамида (см. рис.4), полученных в рамках методов *ab initio* [10-12], а также имеющиеся экспериментальные данные [30]. Сравнение значений соответствующих структурных параметров, полученных различными методами, свидетельствует о корректности применения метода РМ3 для описания структуры молекул данного класса ПАВ.

Из рис.3 видно, что в обеих структурах мономеров реализуется два внутримолекулярных взаимодействия, одно из которых одинаково для обоих конформеров: это взаимодей-

ствие между одним из атомов водорода аминогруппы и карбонильным кислородом (черная сплошная стрелка).

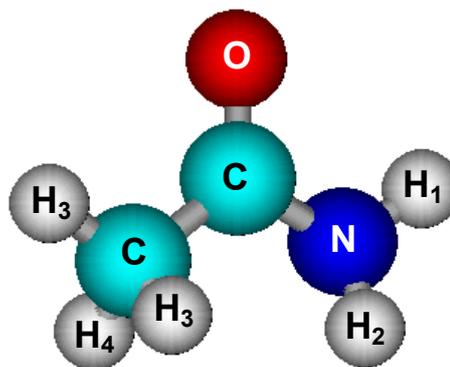


Рис.4. Структура молекулы ацетамида

В то время как второе внутримолекулярное взаимодействие осуществляется между карбонильным кислородом и α -водородом метиленовой группы радикала для Мономера1 и β -водородом для Мономера2 соответственно (черная пунктирная стрелка).

Таблица 1. Значения структурных параметров ацетамида

| Структурный параметр | HF 6-31+G** [10] | MP2 6-31+G** [10] | PM3 | Эксперимент [30] |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------|---------------------|
| 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 | - |

Такая геометрическая структура мономеров обуславливает близость значений их термодинамических параметров образования. Так, теплоты образования этих двух конформеров практически одинаковы, но среди них энергетически чуть более выгодным является второй мономер ($\alpha=165^\circ$, $\beta=-84^\circ$). Расчетные значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования обоих конформаций мономеров алифатических амидов приведены в табл.2. Отметим, что при расчете стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Как было показано ранее [22-25], поправка на свободное вращение метиленовых групп различных классов ПАВ практически не зависит от природы функциональной группы и составляет для аминов 7,08, спиртов 6,6, тиоспиртов 7,03 и карбоновых кислот 6,1 Дж/(моль·К). 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.2 в скобках.

Следует отметить, что в литературе [31, 32] 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 [31]) и теплоту его сублимации (85,9 кДж/моль [32]), нетрудно рассчитать стандартную теплоту образования газообразной формы пропионамида, которая составляет: -252,3 кДж/моль.

Таблица 2. Термодинамические параметры образования мономеров алифатических амидов

| Система | Мономер 1 | Мономер 2 | Эксперимент | Система | Мономер 1 | Мономер 2 |
|---|----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| $\Delta H^0_{298, \text{ мон.}}$, кДж/моль | | | | | | |
| $C_2H_5CONH_2$ | -231,78 | -233,21 | -252,3 [31,32] | $C_9H_{19}CONH_2$ | -390,38 | -391,60 |
| $C_3H_7CONH_2$ | -254,48 | -255,68 | -261,0 [31,32] | $C_{10}H_{21}CONH_2$ | -413,06 | -414,28 |
| $C_4H_9CONH_2$ | -277,04 | -278,32 | -290,2 [33] | $C_{11}H_{23}CONH_2$ | -435,73 | -436,96 |
| $C_5H_{11}CONH_2$ | -299,70 | -300,94 | -324,3 [33] | $C_{12}H_{25}CONH_2$ | -458,42 | -459,64 |
| $C_6H_{13}CONH_2$ | -322,35 | -323,59 | - | $C_{13}H_{27}CONH_2$ | -481,10 | -482,32 |
| $C_7H_{15}CONH_2$ | -345,03 | -346,26 | -362,7 [33] | $C_{14}H_{29}CONH_2$ | -503,78 | -505,00 |
| $C_8H_{17}CONH_2$ | -367,70 | -368,93 | - | $C_{15}H_{31}CONH_2$ | -526,46 | -527,68 |
| | | | - | $C_{16}H_{33}CONH_2$ | -549,15 | -550,37 |
| $\Delta S^0_{298, \text{ мон.}}$, кДж/(моль·К) | | | | | | |
| $C_2H_5CONH_2$ | 326,64 (340,04) | 321,65 (335,05) | - | $C_9H_{19}CONH_2$ | 552,06 (612,36) | 547,41 (607,71) |
| $C_3H_7CONH_2$ | 359,20 (379,30) | 353,98 (374,08) | - | $C_{10}H_{21}CONH_2$ | 583,60 (650,60) | 578,95 (645,95) |
| $C_4H_9CONH_2$ | 391,33 (418,13) | 386,51 (413,31) | - | $C_{11}H_{23}CONH_2$ | 615,28 (688,98) | 610,71 (684,41) |
| $C_5H_{11}CONH_2$ | 423,70 (457,20) | 418,81 (452,31) | - | $C_{12}H_{25}CONH_2$ | 646,12 (726,52) | 641,32 (721,72) |
| $C_6H_{13}CONH_2$ | 455,70 (495,90) | 451,17 (491,37) | - | $C_{13}H_{27}CONH_2$ | 678,45 (765,55) | 673,55 (760,65) |
| $C_7H_{15}CONH_2$ | 488,07 (534,97) | 483,50 (530,40) | - | $C_{14}H_{29}CONH_2$ | 709,33 (803,13) | 704,94 (798,74) |
| $C_8H_{17}CONH_2$ | 519,88 (573,48) | 515,38 (568,98) | - | $C_{15}H_{31}CONH_2$ | 741,40 (841,90) | 736,58 (837,08) |
| | | | - | $C_{16}H_{33}CONH_2$ | 771,31 (878,51) | 767,31 (874,51) |
| $\Delta G^0_{298, \text{ мон.}}$, кДж/моль | | | | | | |
| $C_2H_5CONH_2$ | -128,77 (-130,48) | -128,71 (-130,42) | - | $C_9H_{19}CONH_2$ | -70,30 (-72,01) | -70,14 (-71,85) |
| $C_3H_7CONH_2$ | -120,57 (-122,28) | -120,21 (-121,92) | - | $C_{10}H_{21}CONH_2$ | -61,78 (-63,49) | -61,61 (-63,32) |
| $C_4H_9CONH_2$ | -112,10 (-113,81) | -111,94 (-113,65) | - | $C_{11}H_{23}CONH_2$ | -53,29 (-55,00) | -53,15 (-54,86) |
| $C_5H_{11}CONH_2$ | -103,80 (-105,51) | -103,58 (-105,29) | - | $C_{12}H_{25}CONH_2$ | -44,56 (-46,27) | -44,35 (-46,06) |
| $C_6H_{13}CONH_2$ | -95,38 (-97,09) | -95,27 (-96,98) | - | $C_{13}H_{27}CONH_2$ | -36,27 (-37,98) | -36,03 (-37,74) |
| $C_7H_{15}CONH_2$ | -87,10 (-88,81) | -86,96 (-88,67) | - | $C_{14}H_{29}CONH_2$ | -27,55 (-29,26) | -27,46 (-29,17) |
| $C_8H_{17}CONH_2$ | -78,64 (-80,35) | -78,53 (-80,24) | - | $C_{15}H_{31}CONH_2$ | -19,18 (-20,89) | -18,96 (-20,67) |
| | | | - | $C_{16}H_{33}CONH_2$ | -10,17 (-11,88) | -10,20 (-11,91) |

На основе расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования жирных амидов, приведенных в табл. 2, были построены корреляционные зависимости данных характеристик от числа метиленовых звеньев углеводородно-

го радикала. Как и в случае других классов ПАВ, исследованных ранее в работах [20-28], данные зависимости имеют линейный характер.

Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад метиленовых групп ради-

кала Мономеров 1 и 2, для энтальпии составляет $-22,78$ и $-22,77$ кДж/моль, для энтропии $31,46$ и $30,50$ Дж/(моль·К) соответственно. Величина свободного члена, характеризующего вклад гидрофильной части молекулы в энергетику образования,

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22,67 \pm 0,03) \cdot n - (187,03 \pm 0,27) \\ [S = 0,64 \text{ кДж/моль}; N = 30], \quad (1)$$

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (31,82 \pm 0,11) \cdot n + (262,08 \pm 1,10) \\ [S = 2,62 \text{ Дж/моль·К}; N = 30]. \quad (2)$$

Значения угловых коэффициентов (см. (1), (2)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов ПАВ (см. [20-28]). 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 регрессионных зависимостей превышают 0,9999.

Димеры

На основе полученных конформаций мономеров были построены димеры, структура которых проиллюстрирована на рис. 5 (на примере

для энтальпии составляла $-186,65$ и $-187,94$ кДж/моль, для энтропии $263,67$ и $258,65$ Дж/(моль·К). Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции позволяет объединить эти частные корреляции в общую:

структур, образованных на основе Мономера 2). Здесь стрелкой обозначен вектор, условно проведенный через центры атомов азота аминогруппы и углерода α -CH₂-группы и направленный от углерода к азоту и определяющий взаимное ориентирование «голов» мономеров в димере. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров условно 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 расположены последовательно в димере (см. рис.5, б).

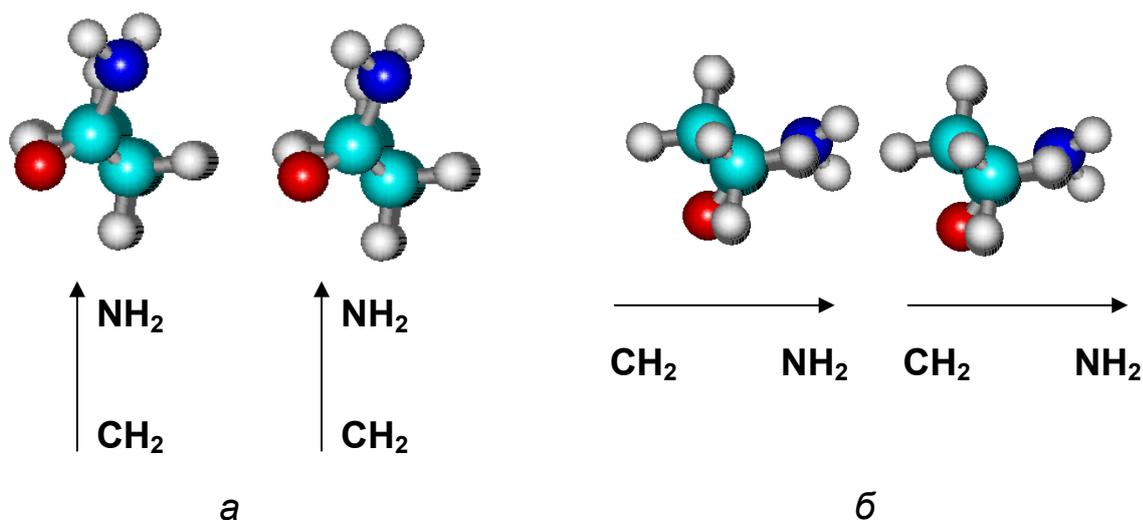


Рис.5. Взаимное расположение мономеров алифатических амидов в димере: а – параллельное (*p*); б – последовательное (*s*).

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 амидов δ и φ относительно нормалей к p - и q -направлениям элементарной ячейки кластера соответственно (см. рис.6).

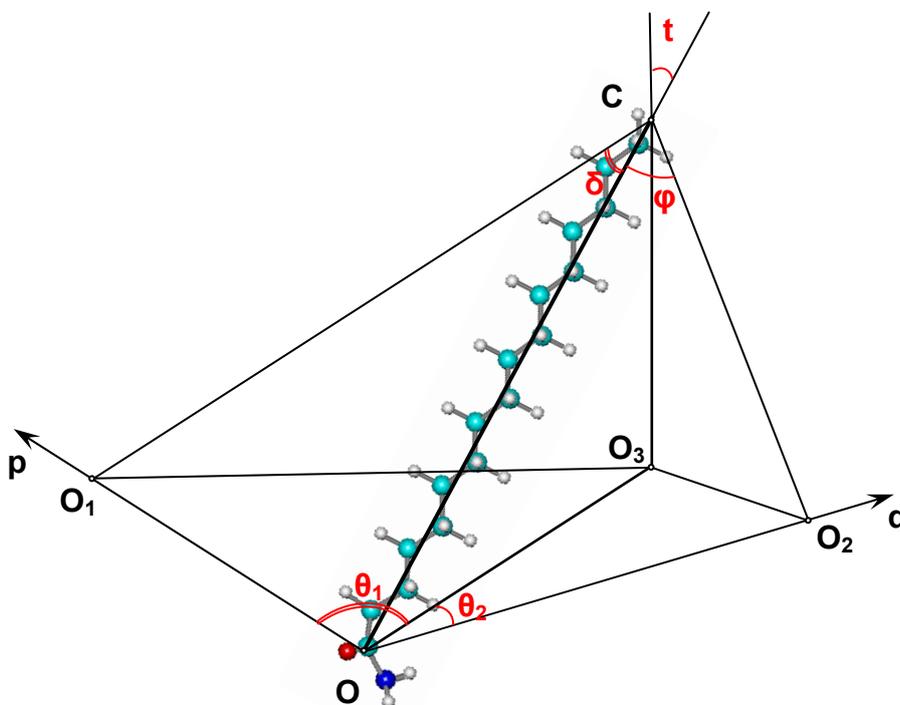


Рис.6. Ориентация молекулы алифатических амидов относительно поверхности раздела фаз вода/воздух

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

$$t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right), \quad \theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad (3)$$

где δ – угол наклона молекул ПАВ в направлении p -оси элементарной ячейки кластера, φ – угол наклона молекул ПАВ в направлении q -оси элементарной ячейки кластера, θ – угол между p - и q -направлениями элементарной ячейки кластера.

Для определения углов наклона молекул жирных амидов относительно нормалей к p - и q -направлениям элементарной ячейки кластера следует воспользоваться следующей процедурой. Из двух молекул амидов

угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности t . Как описано ранее [21], угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности можно рассчитать по формулам:

образуем димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией «голов» соответственно и реализацией «а»-типа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (на рис.7 обозначены красными стрелками). Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, строим зависимость энергии Гиббса димеризации от угла наклона молекул относительно нормали к p -оси (δ) и q -оси (φ) соответственно.

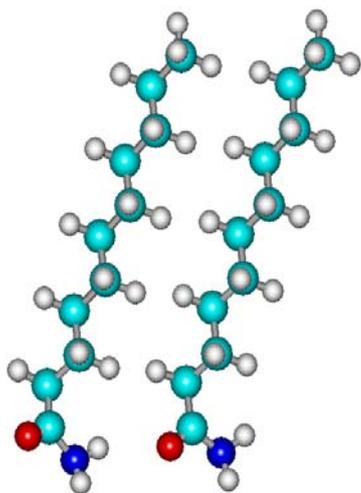


Рис.7. Определение угла наклона молекул к нормали в q -направлении

Зависимость энергии Гиббса димеризации для структуры Димера 2,s от величины угла наклона радикала молекул относительно нормали к q -направлению приведена в табл.3.

Таблица 3. Зависимость энергии Гиббса димеризации алифатических амидов от величины угла (φ) наклона молекул к нормали в q -направлении

| Угол наклона молекул, φ , ° | $\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, kJ/mol | $\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, J/(mol·K) | $\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, kJ/mol |
|-------------------------------------|--|---|--|
| 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 |

Следует отметить, что в структуре Димера 2,s реализуется межмолекулярное взаимодействие между водородом аминогруппы одной молекулы амида и карбонильным кислородом другой молекулы (на рис.7 показано обоюдно сплошной синей стрелкой), что обуславливает ориентирование димера под углом $\varphi_2=20,5^\circ$ к нормали относительно q -направления. Наличие такого взаимодействия между двумя молекулами амидов подтверждается также в ряде

Из приведенных данным видим, что минимальной энергией Гиббса димеризации обладают структуры димеров со значениями φ_2 , равным $11,3^\circ$ и $20,5^\circ$. 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 $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействие меньше, чем в структуре димера ундеканамида, приведенного на рис.7. Потеря одного $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействия сказывается на увеличении энергии Гиббса димеризации, т.е. меньшей предпочтительности данных структур по сравнению с теми, в которых реализуется максимальное их число.

теоретических исследований, посвященных изучению структуры димеров ацетамида [11, 13, 14], а также согласуется с данными рентгеноструктурного анализа кристаллов амидов [34, 35]. Отметим, что проведение данной процедуры для структуры Димера 1, s показало, что в данном случае минимуму энергии Гиббса димеризации соответствует значение $\varphi_1=9,5^\circ$. При этом в данной структуре Димера 1,s реализуется меньше на одно $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействие меньше,

нежели в соответствующем Димере 2,s (для структур с четным числом метиленовых фрагментов в гидрофобной цепи).

Для димеров с «параллельной» ориентацией «голов» минимальному значению энергии Гиббса димеризации отвечает угол наклона $\delta_1 = \delta_2 = 10^\circ$ для димеров, построенных на основе структур Мономеров 1 и 2 соответственно. При этом в Димере 1,p реализуется наибольшее число $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий «а»-типа (например, восемь для димера гептадециламида), а также отсутствует межмолеку-

лярная водородная связь между атомом водорода аминогруппы одного мономера с карбонильным кислородом. В то время как структура Димера 2,p подобна структуре Димера 2,s, поскольку в нем реализуется такое же число $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и присутствует межмолекулярная водородная связь между функциональными группами «голов» мономеров, входящих в этот димер, как и в Димере 2,s. Оптимизированные структуры димеров жирных амидов приведены на рис.8.

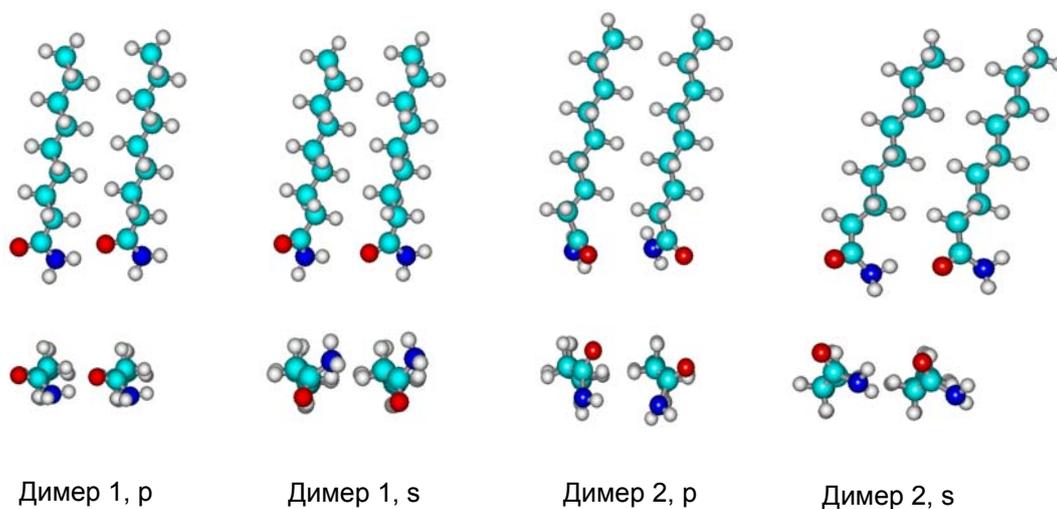


Рис.8. Оптимизированные геометрические структуры димеров жирных амидов

В табл.4 приведены рассчитанные термодинамические параметры кластеризации рассмотренных типов димеров, построенных на основе обеих конформаций мономеров. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^0 - 2 \cdot H_{T,\text{mon}}^0$; $\Delta S_T^{\text{dim}} = S_T^0 - 2 \cdot S_{T,\text{mon}}^0$; $\Delta G_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_T^{\text{dim}}$, 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 . Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров димеризации (энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (K_a), реализуемых в исследуемых структурах димеров.

Параметры корреляционных уравнений соответствующих термодинамических характеристик приведены в табл.5. Из приведенных данных видно, что значения углового коэффициента регрессий a , характеризующего вклад $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в значения термодинамических параметров димеризации практически одинаков и близок к аналогичным коэффициентам для исследованных ранее классов ПАВ (спиртов, насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот, α -аминокислот, аминов, тиоспиртов).

Таблица 4. Термодинамические характеристики димеризации алифатических амидов в приближении метода РМЗ

| Система | $\Delta H_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль | $\Delta S_{298,m}^{\text{dim}}$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль | Система | $\Delta H_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль | $\Delta S_{298,m}^{\text{dim}}$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль |
|---|---|--|---|---|---|--|---|
| Димер 1, p | | | | | | | |
| C ₆ H ₁₃ CONH ₂ | -31,46 | -167,88 | 18,57 | C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂ | -61,83 | -244,12 | 10,92 |
| C ₇ H ₁₅ CONH ₂ | -36,39 | -188,28 | 19,71 | C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂ | -69,75 | -263,12 | 8,66 |
| C ₈ H ₁₇ CONH ₂ | -41,27 | -196,31 | 17,23 | C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂ | -72,19 | -270,88 | 8,54 |
| C ₉ H ₁₉ CONH ₂ | -46,71 | -214,87 | 17,33 | C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂ | -80,06 | -286,12 | 5,21 |
| C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂ | -51,50 | -220,81 | 14,30 | C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂ | -82,61 | -290,77 | 4,04 |
| C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂ | -59,41 | -238,06 | 11,53 | | | | |
| 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 | -27,89 | -149,78 | 16,74 | C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂ | -58,18 | -224,06 | 8,59 |
| C ₇ H ₁₅ CONH ₂ | -30,08 | -173,82 | 21,71 | C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂ | -60,76 | -238,77 | 10,40 |
| C ₈ H ₁₇ CONH ₂ | -37,97 | -178,91 | 15,35 | C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂ | -68,50 | -252,58 | 6,77 |
| C ₉ H ₁₉ CONH ₂ | -40,25 | -197,87 | 18,71 | C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂ | -71,09 | -266,47 | 8,32 |
| C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂ | -48,20 | -204,88 | 12,85 | C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂ | -78,85 | -277,80 | 3,94 |
| C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂ | -50,48 | -218,52 | 14,64 | | | | |
| Димер 2, s | | | | | | | |
| C ₆ H ₁₃ CONH ₂ | -36,28 | -168,40 | 13,91 | C ₁₂ H ₂₅ CONH ₂ | -67,29 | -245,19 | 5,78 |
| C ₇ H ₁₅ CONH ₂ | -37,43 | -165,07 | 11,76 | C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂ | -68,64 | -245,44 | 4,50 |
| C ₈ H ₁₇ CONH ₂ | -46,57 | -195,74 | 11,76 | C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂ | -77,67 | -271,86 | 3,34 |
| C ₉ H ₁₉ CONH ₂ | -47,82 | -193,16 | 9,74 | C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂ | -79,04 | -269,89 | 1,39 |
| C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂ | -56,92 | -220,97 | 8,93 | C ₁₆ H ₃₃ CONH ₂ | -88,06 | -295,15 | -0,10 |
| C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂ | -58,20 | -217,42 | 6,60 | | | | |

Таблица 5. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик кластеризации жирных амидов $y = (a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b)$ (объем выборки N=11)

| Система | $\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль | | | |
|---|--|--------------|-------|------|
| | (a ± Δa) | (b ± Δb) | R | S |
| Димер 1, p | -10,36±0,40 | -8,57±2,00 | 0,993 | 2,12 |
| Димер 1, s | -10,17±0,25 | -8,94±1,25 | 0,097 | 1,32 |
| Димер 2, p | -10,09±0,24 | - | 0,997 | 1,29 |
| Димер 2, s | -10,31±0,13 | -5,98±0,73 | 0,999 | 0,70 |
| $\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К) | | | | |
| Димер 1, p | -24,24±0,69 | -120,05±3,42 | 0,996 | 3,64 |
| Димер 1, s | -25,35±0,77 | -131,92±3,84 | 0,096 | 4,09 |
| Димер 2, p | -23,43±1,79 | -93,13±9,81 | 0,975 | 1,60 |
| Димер 2, s | -25,73±0,30 | -90,55±1,66 | 0,999 | 9,49 |
| $\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль | | | | |
| Димер 1, p | -3,14±0,27 | 27,20±1,36 | 0,968 | 1,44 |
| Димер 1, s | -2,61±0,07 | 30,37±0,33 | 0,997 | 0,35 |
| Димер 2, p | -3,11±0,31 | 28,94±1,73 | 0,957 | 1,67 |
| Димер 2, s | -2,65±0,20 | 21,01±1,10 | 0,975 | 1,06 |

Вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов в энтальпию и энтропию димеризации был больше (по абсолютному значению) для обоих типов димеров, построенных на основе Мономера1. В случае же Димера 2, р вкладом взаимодействия «голов» в энтальпию димеризации можно пренебречь. Для энтропии димеризации обоих типов димеров, построенных на основе Мономера2, вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов примерно одинаков с учетом стандартного отклонения. В итоге наименьший дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса димеризации вносит взаимодействие «голов» Димера 2, s. Однако, поскольку в структурах димеров, построенных на основе Мономера1, как с «последова-

тельной», так и «параллельной» ориентацией «голов» реализуется меньшее число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, чем в соответствующих димерах, образованных на основе Мономера2, то образование последних будет более энергетически предпочтительно. При этом более предпочтительным является образование димеров с «параллельным» расположением «голов» в них по сравнению со структурами димеров, в которых гидрофильные «головы» мономеров ориентируются «последовательно».

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

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,23 \pm 0,13) \cdot K_a - (8,90 \pm 0,69) \cdot (n_{1,p} + n_{1,s}) - (1,94 \pm 0,82) \cdot n_{2,p} + (6,39 \pm 0,82) \cdot n_{2,s},$$

[N=44; R = 0,9997; S = 1,40 кДж/моль]; (4)

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(24,69 \pm 0,52) \cdot K_a - (117,94 \pm 2,98) \cdot n_{1,p} - (135,05 \pm 2,98) \cdot n_{1,s} - (86,50 \pm 3,22) \cdot n_{2,p} - (96,03 \pm 3,22) \cdot n_{2,s},$$

[N=4; R = 0,9998; S = 5,54 Дж/(моль·K)]; (5)

$$\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -(2,88 \pm 0,12) \cdot K_a + (25,97 \pm 0,68) \cdot n_{1,p} + (31,62 \pm 0,68) \cdot n_{1,s} + (27,72 \pm 0,73) \cdot n_{2,p} + (22,23 \pm 0,73) \cdot n_{2,s},$$

[N=44; R = 0,9963; S = 1,26 кДж/моль]; (6)

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом димере; его можно определить по следующим формулам:

- для димеров, построенных на основе Мономера1:

$$K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad (7)$$

- для димеров, построенных на основе Мономера2:

$$K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (8)$$

n – число метиленовых звеньев углеводородной цепи молекул алифатических амидов; $n_{i,s}$ 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 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 димеризации жирных амидов не превышают таковые для исследованных ранее классов дифильных соединений [20-28].

Графики зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации алифатических амидов от длины углеводородной цепи приведены на рис. 9–11. На представленных рисунках сплошными линиями изображены регрессионные зависимости, а точками – результаты прямого расчета. Видно, что результаты прямого расчета хорошо согласуются со значениями, полученными на основе корреляционных зависимостей. Из анализа данных, приведенных на данных можно предсказать, что порог самопроизвольной димеризации для Димеров 2,s и Димеров 1,r, Димеров 2,r и Димеров 1,s составит 16, 19, 20 и 21 углеродных атомов в цепи соответственно. Это связано с тем, что, как уже отмечалось ранее, в структуре Димеров 2,s, в отличие от Димера 1,s, реализуется максимально возможное число межмолекулярных $\text{C-H}\cdots\text{N-C}$ -взаимодействий и присутствует водородная связь между водородом аминогруппы одной молекулы амида и карбоксильным кислородом другой молекулы. Полученные результаты полезны для дальнейшего построения аддитивной схемы для расчета термодинамических параметров кластеризации ассоциатов жирных амидов любой размерности вплоть до 2D-пленок.

Выводы

Таким образом, в данной работе в рамках полуэмпирического метода РМЗ была изучена термодинамика

процесса димеризации алифатических амидов нормального строения и длиной цепи от 6 до 16 углеродных атомов на поверхности раздела фаз вода/воздух. Установлены структурные параметры четырех устойчивых конформаций мономеров, которые попарно идентичны и являются зеркальными изомерами. Значениями торсионных углов, определяющих положение аминогруппы внутри гидрофильной части молекулы жирных амидов (α) и общее положение «головы» молекулы (β) составили 164° и 78° - для Мономера1 и 164° и -84° - для Мономера2 соответственно.

Показано, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных цепей для мономеров линейны; соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,999. На основе двух конформаций мономеров были построены димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией гидрофильных «голов» мономеров в них. Зависимости термодинамических параметров димеризации для них имеют ступенчатый характер, как и в случае изученных ранее классов дифильных соединений.

Выявлено, что самопроизвольная димеризация димера, построенного на основе Мономера2 ($\alpha=164^\circ$, $\beta=-84^\circ$) с «последовательной» ориентацией функциональных групп в нем, возможно при длине углеводородной цепи в 16 атомов углерода, в то время как для остальных димеров она начинается при больших длинах углеводородных радикалов.

Список использованной литературы

1. Barton, D. Comprehensive organic chemistry [Text] / Barton, D., Ollis, W. D. - N.-Y., Pergamon Press. Carboxylic Acids. Phosphorus compounds, 1979. — V. 2. — 1329 p.
2. Maloney, K. M. Membrane microstructural templates for enzyme domain formation [Text] / Maloney, K. M., Grandbois, M., Salesse, C., Grainger, D. W., et al. // J. Mol. Rec. — 1996. — V. 9. — P. 368–374.
3. Samoylov, A. M. Peptide biosensor for recognition of cross-species cell surface markers [Text] / Samoylov, A. M., Samoylova, T. I., Pathirama, S. T., Globa, et al. // J. Mol. Rec. — 2002. — V. 15. — P. 197–203.

4. Maran, M. C. «Green» amino acid-based surfactants [Text] / Maran, M. C., Pinazo, A., Perez, L., Clapes, P., et al. // *Green Chem.* — 2004. — V. 6. — P. 233–240.
5. Gresshoff, P. M. Amide metabolism of *Chlamydomonas reinhardi* [Text] / Gresshoff, P. M. // *Arch. Microbiol.* — 1981. — V. 128. — P. 303–306.
6. Jarvis, N. L. Surface Viscosity of Monomolecular Films of Long-Chain Aliphatic Amides, Amines, Alcohols, and Carboxylic Acids [Text] / Jarvis, N. L. // *J. Phys. Chem.* — 1965. — V. 69. — P. 1789–1797.
7. Weinbach, S. P. Effect of cosolvent on the lateral order of spontaneously formed amphiphilic amide two-dimensional crystallites at the air-solution interface [Text] / Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., Kjaer, K., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1993. — V. 115. — P. 11110–11118.
8. Antunes, P. A. Langmuir films of an amide extracted from *Piperaceae* and its interaction with phospholipids [Text] / Antunes, P. A., Oliveira Jr., O. N., Aroca, R. F., Chierice, G. O., et al. // *Applied Surface Science.* — 2005. — V. 246. — P. 323–326.
9. Susnow, R. Study of amide structure through sensitivity analysis [Text] / Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95. — P. 10662–10676.
10. Wong, M. W. Structure of acetamide: planar or nonplanar? [Text] / Wong, M. W., Wiberg, K. B. // *J. Phys. Chem.* — 1992. — V. 96. — P. 668–671.
11. Watson, T. M. Density Functional Theory Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers [Text] / Watson, T. M., Hirst, J. D. // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — V. 106. — P. 7858–7867.
12. Dobbs, K. D. Reliable Reaction Enthalpies for Neutral Amide Hydrolysis and the Heat of Formation for Formamide [Text] / Dobbs, K. D., Dixon, D. A. // *J. Phys. Chem.* — 1996. — V. 100. — P. 3965–3973.
13. Papamokos, G. V. Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers: The Assessment of PW91_{xc} Functional [Text] / Papamokos, G. V., Dementropoulos, I. N. // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — V. 108. — P. 7292–7300.
14. Kang, Y. K. Which Functional Form Is Appropriate for Hydrogen Bond of Amides? [Text] / Kang, Y. K. // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104. — P. 8321–8326.
15. Spector, T. I. Investigation of the Anomalous Solvation Free Energies of Amides and Amines: FEP Calculations in Cyclohexane and PS-GVB Calculations on Amide–Water Complexes [Text] / Spector, T. I., Kollman, P. A. // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — V. 102. — P. 4004–4010.
16. Stewart J. J. MOPAC 2000.00 Manual [Text] / Stewart J. J. — Tokyo, Fujitsu Limited, 1999. — 555 p.
17. Соловьев М.Е. Компьютерная химия [Текст] / М.Е. Соловьева, М.М. Соловьев. — М., СОЛОН-Пресс, 2005. — 536 с.
18. Stone, A. J. The theory of intermolecular force [Text] / Stone, A. J. — Oxford, Clarendon Press, 1996. — 264 p.
19. 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.
20. 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., Aksenenko E.V. et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.

26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. Kitano, M. Molecular Structure of Acetamide as Studied by Gas Electron Diffraction [Text] / Kitano, M., Kuchitsu, K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1973. — V. 46. — P. 3048–3051.
31. Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds [Text] / Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. — N.-Y., John Wiley & Sons, 1969. — 865 p.
32. Dean, J. Lange's handbook of chemistry [Text] / Dean, J.-N.-Y., McGRAV-HILL, INC., 1999. — 1000 p.
33. Pedley, J. B. Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd ed. [Text] / Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P.-N.-Y., Capman and Hall, 1986. — 792 p.
34. Taylor, R. The geometry of the N-H...O=C hydrogen bond. 3. Hydrogen-bond distances and angles [Text] / Taylor, R., Kennard, O., Versichel, W. // Acta Cryst. B. — 1984. — V. B40. — P. 280–288.
35. Baker, E. N. Hydrogen bonding in globular proteins. [Text] / Baker, E. N., Hubbard, R.E. // Prog. Biophys. Mol. Biol. — 1984. — V. 44. — P. 97–179.

Надійшла до редколегії 12.01.2012.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Смирнов Я.Ю., Высоцкий Ю.Б., 2012

УДК 541.1

В.В. Приседский, Е.И. Волкова (ДонНТУ)

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ СКОЛЬЖЕНИЯ, ЛИНЕЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА

Формирование структурно-чувствительных свойств функциональных материалов связано с их дефектностью. В данной работе методами кристаллографии проанализировано возможное строение и энергетическая устойчивость плоскостных дефектов в структуре перовскита, в частности дефектов упаковки, образующихся при пластической деформации и не связанных с нарушением стехиометрии.

Ключевые слова: структура перовскита, модель жестких сфер, протяженные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, плоскости скольжения.

Формування структурно-чутливих властивостей функціональних матеріалів пов'язане з їх дефектністю. У даній роботі методами кристаллографії проаналізовано можливу будову і енергетичну стійкість площинних дефектів в структурі перовскіту, зокрема дефектів упаковки, що утворюються при пластичній деформації і не пов'язаних з порушенням стехіометрії.

Ключові слова: структура перовскіту, модель жорстких сфер, протяжні дефекти, дислокації, дефекти упаковки, площина ковзання.

Широко известна роль протяженных дефектов (дислокаций, дефектов упаковки и др.) в формировании важнейших свойств – пластичности и прочности – металлов и сплавов

[1, 2–6]. Исследования протяженных дефектов в неметаллических объектах длительное время сдерживались трудностью изготовления из них тонких фольг для просвечивающей элек-