

УДК 539.192

**Е.С. Фомина**, канд. хим. наук (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

## ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ГИДРОКСИКИСЛОТ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА

Суперпозиционно-аддитивный подход, разработанный и апробированный ранее на примере монозамещенных алканов, использован для расчета термодинамических параметров образования и димеризации ПАВ, содержащих две функциональные группы, на примере  $\alpha$ -гидроксикислот  $C_nH_{2n}OHCOOH$  ( $n=6-16$ ). Показано, что данный подход позволяет рассчитать значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот, используя следующие схемы: 1) « $\alpha$ -гидроксикислота = спирт + карбоновая кислота – алкан» и 2) « $\alpha$ -гидроксикислота =  $\alpha$ -аминокислота + спирт – амин». При этом из ряда применяемых суперпозиционно-аддитивных схем наибольшей точностью воспроизведения значений исследуемых параметров, полученных в результате прямого расчета с помощью полуэмпирического квантово-химического метода PM3, характеризуются схемы с максимальным наложением молекулярных графов исследуемых соединений. Кроме того, установлено, что схемы, использующие в своей основе соединения максимально близкие по структуре с соединениями, параметры которых необходимо найти, дают наиболее точные результаты.

**Ключевые слова:** суперпозиция, трансферабельность, аддитивность, метод PM3, термодинамические параметры образования, димеризация,  $\alpha$ -гидроксикислоты, дифильные соединения.

### Введение

Пленки поверхностно-активных веществ (ПАВ) уже много лет успешно используются в качестве высококачественных покрытий для различных поверхностей, в т.ч. для экранов электронных устройств, а также поверхности жестких дисков [1, 2]. На основе  $\alpha$ -гидроксикислот, так же как и на основе  $\alpha$ -аминокислот, возможно проведение направленной 3D-кристаллизации хиральных веществ, перерастворение и разделение энантиомеров [3, 4]. Также  $\alpha$ -гидроксикислоты находят широкое применение в пищевой (молочная и лимонная кислоты) [5, 6] и косметической промышленности (например, гликолевая и  $\alpha$ -гидроксиоктадекановая кислоты) [7-9].

Исследование мономолекулярных пленок дифильных соединений представляет интерес также и с теоретической точки зрения. Следует отметить, что в последние десятилетия большое количество исследований [10-13] посвящено исследованию свойств липидов, введение в структуру которых гидроксильной полярной группы может существенно изменять свойства всей биомембраны, в которую входят данные липиды [14]. 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 [15], новые исследования эффекта разветвления алкильной цепи ПАВ или внедрения второй функциональной группы довольно редки.

Все вышесказанное обуславливает необходимость дальнейшего детального изучения структурных и термодинамических параметров пленкообразования  $\alpha$ -гидроксикислот на межфазной поверхности вода/воздух. Первым этапом процесса формирования монослоя можно рассматривать образование димеров данных соединений. Ранее [16-18] в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода (САП) был рассмотрен процесс

димеризации  $\alpha$ -аминокислот, которые, также как и  $\alpha$ -гидроксикислоты, содержат две функциональные группы в составе своей гидрофильной части. Хорошее согласование расчетных данных, полученных с помощью САП, и результатов прямого расчета с использованием полуэмпирического квантово-химического метода относительно термодинамических параметров образования и димеризации  $\alpha$ -аминокислот, позволяет применить данный подход к описанию иных дифильных соединений с несколькими функциональными группами.

### Теоретические основы суперпозиционно-аддитивного подхода

Суперпозиционно-аддитивный подход основан на постулате существования атомов в молекулах [19], который в настоящее время приобретает все большее распространение. Суть постулата сводится к тому, что каждый атом в молекуле обладает индивидуальностью, которая сохраняется в различных химических комбинациях – различных молекулах, что свидетельствует о трансферабельности атомных свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами. Таким образом, постулат о существовании атомов в молекулах служит теоретическим обоснованием различного рода аддитивных схем [19].

Основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода базируется на трансферабельности атомных и аддитивности молекулярных свойств и заключается в том, что при мысленном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул, рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы.

Более наглядно этот принцип проиллюстрирован на рис. 1. Молекулы (1), (2), (4) и (5) представляют собой структуры, содержащие углеводородный радикал и функциональные группы X, Y и Z, которые могут быть как одинаковыми, так и различными. Структура (3) представляет собой результат взаимного наложения структур (1) и (2), и одновременно она же является результатом взаимного наложения структур (4) и (5). Так как результаты этих взаимных наложений одинаковы, тогда свойства любой из приведенных четырех структур могут быть выражены как алгебраическая сумма соответствующих свойств трех оставшихся структур. Так, например, рассчитывая тот или иной термодинамический параметр молекулы (4) необходимо сложить величины соответствующих параметров молекул (1) и (2) и вычесть величину соответствующего параметра молекулы (5).

В работах [1, 16, 20, 21], в качестве физико-химических характеристик, рассматриваемых в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода, для описания свойств исследуемой молекулы, были взяты как расчетные, так и экспериментальные данные. Однако в данной работе ввиду того, что экспериментальных данных по термодинамике образования  $\alpha$ -гидроксикислот нормального строения очень мало (кроме того они касаются конденсированной формы данных соединений, в то время как здесь мы используем расчетные данные, касающиеся газовой фазы), то в применяемых суперпозиционно-аддитивных схемах использованы термодинамические параметры, рассчитанные ранее [22] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3.

Результаты расчетов, проведенных в рамках суперпозиционно-аддитивных схем (САС) и иллюстрирующих применение суперпозиционно-

аддитивного подхода к термодинамике образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот, приведены в соответствующих таблицах. Структура таблиц такова: в столбце САС\_№ схемы представлены величины, рассчитанные по САС с использованием соответствующих параметров, определенных ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ [9-14]; в столбце Прямой\_Расчет – величины, рассчитанные в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Ранее в [16-18], посвященной применению САП к описанию термодинамических параметров образования и кластеризации монозамещенных алканов, были рассмотрены различные САС, использующие значения соответствующих параметров как внутри одного класса соединений, так и нескольких (три в случае  $\alpha$ -аминокислот). В данной работе для расчета термодинамических параметров образования и кластеризации  $\alpha$ -гидроксикислот мы рассматриваем лишь наиболее интересные САС, в которых используются данные трех классов соединений, т.е. когда  $X \neq Y \neq Z$ .

### Суперпозиционно-аддитивный подход в расчетах термодинамических параметров образования мономеров $\alpha$ -гидроксикислот

Известно [16, 23-25], что возможно корректное использование достаточно широкого круга суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшие результаты дает применение схем, в которых происходит максимальное наложение молекулярных графов. Поэтому сначала мы представим схему (см. рис. 1), отвечающую максимальному взаимному наложению углеводородных цепей ( $C_{n-2}H_{2n-4}$ ). Отметим, что в данной работе мы рассмотрим две из возможных вариаций суперпозиционно-аддитивной схемы 1 для расчета термодинамических параметров образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот. Первая из вариаций аналогична использованной ранее для  $\alpha$ -аминокислот и может быть представлена как: « $\alpha$ -гидроксикислота = карбоновая кислота + спирт – алкан» [26-28] (см. рис. 2):

$$\text{САС}_1: A(C_nH_{2n}XY) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-2}), \quad (1)$$

где  $A$  – термодинамический параметр (абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования соединений из простых веществ) при стандартных условиях ( $T=298\text{ K}$ );  $n$  – число атомов углерода в алкильной цепи молекулы;  $X$ ,  $Y$  – схематическое обозначение функциональных групп.

Суть второго варианта САС 1 сводится к использованию термодинамических параметров  $\alpha$ -аминокислот, структура наиболее энергетически выгодной конформации которых хорошо согласуется с таковой для  $\alpha$ -гидроксикислот. Таким образом второй набор дифильных соединений, используемых в САС 1, можно упрощенно представить следующим образом: « $\alpha$ -гидроксикислота =  $\alpha$ -аминокислота + спирт – амин» [26-29] (см. рис. 3):

$$\text{САС}_{1a}: A(C_nH_{2n}XY) = A(C_{n-1}H_{2n-2}XZ) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Z). \quad (2)$$

Отметим, что хотя суперпозиционно-аддитивная схема 1 ввиду максимального перекрытия молекулярных графов оптимальна, однако можно использовать ряд других схем, которым отвечает меньшая область перекрытия. Видим, что для вычисления по САС 1 термодинамических параметров мономера, содержащего  $n$  атомов углерода в цепи, должны использоваться параметры двух мономеров с  $n-1$  атомом углерода и одного – с  $n-2$  атомами. Так, при вычислении термодинамических характеристик мономера  $\alpha$ -гидроксиоктановой кислоты следует сложить соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) мономеров гептановой кислоты и

гептанола и вычесть из них соответствующие параметры гексана кислоты. В расчетах термодинамических параметров  $\alpha$ -гидроксинонановой кислоты нужно использовать соответствующие параметры мономеров октановой кислоты и октанола и гептана, и т.д.

Как и ранее [16, 23-25], для того, чтобы определить насколько значительно степень перекрывания молекулярных графов влияет на точность проведения расчетов в рамках той или иной суперпозиционно-аддитивной схемы, мы рассмотрели еще две схемы, где  $X \neq Y \neq Z$ . Их отличия от САС\_1 заключаются в том, что САС\_2 использует в расчетах не два ближайших предшествующих члена гомологического ряда как САС\_1, а три. То есть, рассчитывая термодинамические параметры  $\alpha$ -гидроксиоктановой кислоты, складывают соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) гептановой кислоты и пентанола и вычитают параметры бутана. В САС\_3 расчеты проводятся с использованием двух последующих (за рассчитываемым) членов гомологического ряда. Так, для того, чтобы рассчитать термодинамические характеристики  $\alpha$ -гидроксиоктановой кислоты по САС\_3, складывают соответствующие параметры нонановой кислоты и нонанола и вычитают параметры декана. Описанные схемы можно представить следующим образом:

$$\text{САС}_2: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY}) = A(\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{X}) + A(\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-3}\text{Y}) - A(\text{C}_{n-3}\text{H}_{2n-4}), \quad (3)$$

$$\text{САС}_{2a}: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY}) = A(\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-2}\text{XZ}) + A(\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-3}\text{Y}) - A(\text{C}_{n-3}\text{H}_{2n-5}\text{Z}), \quad (4)$$

$$\text{САС}_3: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY}) = A(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{X}) + A(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{Y}) - A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+6}). \quad (5)$$

$$\text{САС}_{3a}: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY}) = A(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+2}\text{XZ}) + A(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{Y}) - A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{Z}). \quad (6)$$

Результаты расчетов термодинамических параметров образования  $\alpha$ -гидроксикислот с использованием трех различных классов соединений по описанным выше схемам (1)–(6) представлены в табл. 1, а стандартные отклонения описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса приведены в табл. 2.

Из анализа данных, приведенных в табл. 1 видно, что рассчитанные по суперпозиционно-аддитивным схемам 1–3 значения и соответствующие результаты прямого расчета согласуются между собой. Из приведенных данных видно, что стандартные отклонения термодинамических параметров образования мономеров  $\alpha$ -гидроксикислот, рассчитанных по описанным выше схемам САС\_1–САС\_3, имеют общую тенденцию к уменьшению по мере увеличения степени перекрывания молекулярных графов.

Следует сказать, что суперпозиционно-аддитивный подход не учитывает внутримолекулярного взаимодействия между карбоксильной и гидроксильной группами, возникающими в молекуле  $\alpha$ -гидроксикислоты, при наложении молекулярных структур спирта и карбоновой кислоты. Поскольку в данных САС используются данные двух монозамещенных алканов и одного незамещенного алкана для определения необходимых параметров для дизамещенного алкана. Это отражается на возникновении систематической погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования  $\alpha$ -гидроксикислот, средние значения которых для этих схем составили 1,72 кДж/моль, 15,10 Дж/(моль·К) и 5,91 кДж/моль соответственно. Отметим, что значения систематических погрешностей описания термодинамических параметров образования  $\alpha$ -гидроксикислот очень близки к таковым, рассчитанным ранее для  $\alpha$ -аминокислот: 2,64 кДж/моль, 13,42 Дж/(моль·К) и 7,10 кДж/моль для энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования соответственно [17].

**Таблица 1.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода (CAC\_1 – CAC\_3) термодинамических параметров образования мономеров  $\alpha$ -гидроксикислот с данными, рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ

Система	CAC_1	CAC_1a	CAC_2	CAC_2a	CAC_3	CAC_3a	Прямой расчет
$\Delta H_{298}^0$ , мон., кДж/моль							
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН					-704,44 (-702,73)	-701,79 (-702,72)	-702,74
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН	-727,15 (-725,44)	-724,48 (-725,40)			-727,10 (-725,39)	-724,46 (-725,38)	-725,40
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН	-749,81 (-748,09)	-747,14 (-748,06)	-749,82 (-748,10)	-747,15 (-748,07)	-749,78 (-748,06)	-747,14 (-748,06)	-748,06
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН	-772,47 (-770,76)	-769,82 (-770,74)	-772,48 (-770,76)	-769,81 (-770,73)	-772,44 (-770,73)	-769,81 (-770,73)	-770,73
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	-795,14 (-793,43)	-792,50 (-793,42)	-795,15 (-793,43)	-792,50 (-793,42)	-795,12 (-793,41)	-792,49 (-793,41)	-793,41
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	-817,81 (-816,09)	-815,17 (-816,09)	-817,81 (-816,10)	-815,18 (-816,10)	-817,80 (-816,08)		-816,09
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	-840,49 (-838,78)	-837,85 (-838,77)	-840,49 (-838,78)	-837,85 (-838,77)	-840,48 (-838,76)		-838,77
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	-863,16 (-861,45)	-860,53 (-861,45)	-863,17 (-861,45)	-860,53 (-861,45)	-863,15 (-861,44)		-861,45
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	-885,84 (-884,13)	-883,21 (-884,13)	-885,84 (-884,13)	-883,21 (-884,13)	-885,80 (-884,09)		-884,13
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	-908,52 (-906,80)		-908,51 (-906,80)	-905,89 (-906,81)			-906,81
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	-931,17 (-929,46)		-931,17 (-929,46)				-929,49
$S_{298}^0$ , мон., Дж/(моль·К)							
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН					483,36 (468,27)	470,80 (468,81)	469,03
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН	517,32 (502,22)	503,52 (502,59)			514,98 (499,88)	502,58 (500,59)	501,29
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН	548,16 (533,06)	535,27 (534,35)	548,35 (533,26)	535,61 (533,61)	547,59 (532,49)	533,76 (531,77)	532,84
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН	579,91 (564,81)	567,41 (566,49)	579,63 (564,53)	566,96 (564,96)	578,46 (563,36)	566,33 (564,34)	564,71
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	611,94 (596,84)	598,73 (597,81)	612,39 (597,29)	599,02 (597,03)	611,10 (596,01)	596,91 (594,91)	596,58
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	643,10 (628,00)	630,19 (629,27)	643,21 (628,11)	630,35 (628,35)	645,97 (627,11)		628,02
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	675,54 (660,44)	661,11 (660,19)	675,64 (660,54)	661,77 (659,78)	672,68 (657,58)		659,05
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	706,15 (691,06)	693,93 (693,01)	705,86 (690,76)	692,30 (690,31)	705,32 (690,22)		690,88
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	736,72 (721,62)	722,98 (722,06)	741,69 (722,83)	729,06 (723,31)	736,16 (721,06)		722,15
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	769,54 (754,44)		767,76 (752,67)	754,29 (752,29)			752,70
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	799,40 (784,30)		800,61 (785,51)				784,24
$\Delta G_{298}^0$ , мон., кДж/моль							
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН					-474,30 (-468,39)	-467,45 (-468,58)	-468,64
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН	-466,52 (-460,62)	-459,29 (-460,21)			-465,78 (-459,87)	-458,99 (-460,12)	-460,30

$C_8H_{16}OHCOOH$	-457,77 (-451,86)	-450,80 (-451,72)	-457,84 (-451,93)	-450,91 (-452,04)	-457,57 (-451,66)	-450,35 (-451,48)	-451,76
$C_9H_{18}OHCOOH$	-449,29 (-443,38)	-442,45 (-443,37)	-449,21 (-443,30)	-442,31 (-443,44)	-448,83 (-442,92)	-442,12 (-443,25)	-443,33
$C_{10}H_{20}OHCOOH$	-440,90 (-434,99)	-433,86 (-434,78)	-441,04 (-435,13)	-433,95 (-435,08)	-440,63 (-434,72)	-433,31 (-434,44)	-434,90
$C_{11}H_{22}OHCOOH$	-432,24 (-426,34)	-425,30 (-426,22)	-432,28 (-426,37)	-425,35 (-426,48)	-431,97 (-426,06)		-426,34
$C_{12}H_{24}OHCOOH$	-423,99 (-418,08)	-416,59 (-417,51)	-424,02 (-418,11)	-416,79 (-417,92)	-423,12 (-417,22)		-417,66
$C_{13}H_{26}OHCOOH$	-415,17 (-410,28)	-408,44 (-409,36)	-415,09 (-409,19)	-407,96 (-409,09)	-414,92 (-409,01)		-409,22
$C_{14}H_{28}OHCOOH$	-406,36 (-400,45)	-399,18 (-400,10)	-406,72 (-400,81)	-400,99 (-401,00)	-406,15 (-400,25)		-400,61
$C_{15}H_{30}OHCOOH$	-398,21 (-392,30)		-397,68 (-391,77)	-390,58 (-391,71)			-391,79
$C_{16}H_{32}OHCOOH$	389,15 (-383,25)		-389,52 (-383,61)				-383,27

При этом в обоих случаях неполнота наложения молекулярных графов участвующих в суперпозиции соединений наиболее существенно сказывается на энтропийном факторе. Это еще раз подтверждает предположение невозможности учета взаимодействий, возникающих между несколькими близко расположенными функциональными группами в молекуле ПАВ при наложении структур монозамещенных алканов, поскольку индивидуальные монозамещенные ПАВ такого взаимодействия не содержат. Учет выявленной погрешности значительно снижает величину стандартного отклонения описания (см. табл. 2) термодинамических параметров образования  $\alpha$ -гидроксикислот, исправленные значения которых приведены в скобках в табл. 1.

**Таблица 2.** Величины стандартных отклонений термодинамических параметров образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот, рассчитанных по САС\_1–САС\_3 от значений параметров, рассчитанных методом РМЗ, N – объем выборки

Система	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	N
САС_1 – Прямой расчет				
Карбоновые кислоты-Спирты-Алканы (X=COOH, Y=OH, Z=H)	1,72 (0,02)	15,55 (0,79)	6,05 (0,24)	10
$\alpha$ -Аминокислоты-Спирты-Амины (X=COOH, Y=OH, Z=NH <sub>2</sub> )	0,92 (0,01)	2,29 (0,64)	1,04 (0,21)	8
САС_2 – Прямой расчет				
Карбоновые кислоты-Спирты-Алканы (X=COOH, Y=OH, Z=H)	1,72 (0,02)	15,59 (0,75)	6,06 (0,22)	9
$\alpha$ -Аминокислоты-Спирты-Амины (X=COOH, Y=OH, Z=NH <sub>2</sub> )	0,92 (0,01)	2,40 (0,65)	1,00 (0,22)	8
САС_3 – Прямой расчет				
Карбоновые кислоты-Спирты-Алканы (X=COOH, Y=OH, Z=H)	1,70 (0,02)	14,15 (1,02)	5,61 (0,32)	9
$\alpha$ -Аминокислоты-Спирты-Амины (X=COOH, Y=OH, Z=NH <sub>2</sub> )	0,93 (0,01)	1,30 (0,96)	1,35 (0,26)	5

В отличие от описанных выше САС 1-3, в САС 1а-3а используются соответствующих параметров двух монозамещенных и одного дизамещенного алкана для нахождения искомым значений параметров для другого дизамещенного алкана. При этом структура наиболее энергетически предпочтительных конформаций  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -гидроксикислот, участвующих в реализации данных схем, практически совпадает (значения торсионных углов расположения функциональных групп для данных конформеров совпадают в пределах 10-15°) [22, 29]. Это обеспечивает максимально возможное наложение молекулярных графов соединений, участвующих в суперпозиции, что в свою очередь позволяет получить значения искомым параметров с большей точностью. Несомненно, вклад внутримолекулярных взаимодействий, реализующихся между функциональными группами в молекулах  $\alpha$ -гидрокси- и  $\alpha$ -аминокислот, в термодинамику их образования различен. Тем не менее, схемы, использующие в своей основе соединения максимально близкие по структуре с соединениями, параметры которых необходимо найти, дают наиболее точных результат. Как видно из данных табл. 2 средние значения систематических погрешностей описания энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования  $\alpha$ -гидроксикислот по САС 1а-3а составили 0,92 кДж/моль, 2,56 Дж/(моль·К) и 1,11 кДж/моль, что в почти в 2, 6 и 7 раз ниже по сравнению с таковыми для САС 1-3.

#### Суперпозиционно-аддитивный подход в расчетах термодинамических параметров образования димеров и димеризации $\alpha$ -гидроксикислот

Как было отмечено в [16], при расчете термодинамических параметров образования и димеризации ассоциатов ПАВ в отличие от мономеров в суперпозиционно-аддитивных схемах следует учитывать межмолекулярные  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия (см. рис. 4, 5). Так,  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия димеров ПАВ с нечетным числом метиленовых групп не перекрываются с таковыми для кластеров, в цепи которых содержится четное число метиленовых групп. Это обуславливает неприменимость суперпозиционно-аддитивной схемы 1 и/или 1а для расчета  $n$ -го члена гомологического ряда из двух  $(n+1)$ -х и одного  $(n+2)$ -го членов ряда. Поэтому в данном случае корректным будет применение иных схем, в которых будет реализован принцип взаимного перекрывания молекулярных графов. Наложение графов осуществляется, если для расчетов параметров кластеров с четным (нечетным) числом метиленовых фрагментов использовать параметры кластеров с четным (нечетным) числом  $\text{CH}_2$ -групп.

Для расчета параметров димеров использовали САС 4 и 4а с максимальным перекрыванием молекулярных графов структур:

$$\text{САС}_4: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY})_{m/m} = A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{X})_{m/m} + A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{Y})_{m/m} - A(\text{C}_{n+4}\text{H}_{2n+10})_{m/m}, \quad (7)$$

$$\text{САС}_{4a}: A(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY})_{m/m} = A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+4}\text{XZ})_{m/m} + A(\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{Y})_{m/m} - A(\text{C}_{n+4}\text{H}_{2n+9}\text{Z})_{m/m}, \quad (8)$$

где  $A$  – термодинамический параметр образования или кластеризации ассоциатов;  $m$  – число мономеров в кластере (для димеров  $m=2$ );  $n$  – число атомов углерода в углеводородной цепи мономера.

Данные схемы расчета термодинамических параметров образования ассоциатов (димеров) проиллюстрированы на рис. 4 и 5. Основным отличием САС 4 (4а) от САС 1 (1а) является то, что в САС 4 (4а) для расчета параметров

димеров с нечетным  $n$  использовали димеры с нечетным  $n$ , а для димеров с четным  $n$  – соответственно димеры с четными (для обеспечения максимального наложения графов).

Используя описанные выше суперпозиционно-аддитивную схемы 4 и 4а, были рассчитаны энтальпия образования и абсолютная энтропия димеров  $\alpha$ -гидроксикислот (см. табл. 3), а также стандартные отклонения этих величин от результатов прямого расчета. Стандартные отклонения расчета энтальпии для САС 4 и САС 4а составили 2,70 и 5,52 кДж/моль, а для абсолютной энтропии эти значения составили 24,82 Дж/(моль·К) и 15,60 Дж/(моль·К) соответственно. Отметим, что стандартное описание энтальпии образования  $\alpha$ -гидроксикислот по САС 4 практически совпадает с таковым для  $\alpha$ -аминокислот (2,77 кДж/моль), в то время как для энтропии этот показатель почти на порядок выше (3,52 Дж/(моль·К)) [18]. При этом стандартное отклонение описания абсолютной энтропии образования димеров  $\alpha$ -гидроксикислот в рамках САС 4а, использующей параметры моно- и дизамещенных алканов, ниже, чем для САС 4, использующей параметры моно- и незамещенных алканов. Тем не менее, наличие описанных выше систематических погрешностей описания образования димеров  $\alpha$ -гидроксикислот, так же как и в случае мономеров, обусловлено невозможностью учесть в рамках САП взаимодействия между несколькими близко расположенными заместителями, как внутри молекулы мономера, так и между молекулами мономеров в димере. В то время как в соответствующих структурах индивидуальных монозамещенных алканах данные взаимодействия не реализуются. Учет описанных погрешностей значительно улучшает согласование результатов прямого расчета в рамках метода РМЗ рассматриваемых САС 4 и 4а. Исправленные значения термодинамических параметров образования димеров  $\alpha$ -гидроксикислот приведены в скобках в табл. 3.

Расчет энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации, приходящихся на одну молекулу мономеров  $\alpha$ -гидроксикислот, также проводился по САС 4 и 4а. Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 4. Полученные значения термодинамических параметров, рассчитанных по данной схеме, хорошо согласуются между собой с соответствующими характеристиками, полученными при прямом расчете в рамках метода РМЗ. Так же как и в вышеописанных случаях, при описании термодинамических параметров димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода можно видеть наличие систематических ошибок описания данных параметров по сравнению с данными прямого расчета в методе РМЗ. Отметим, что значения данных систематических погрешностей для  $\alpha$ -гидроксикислот несколько превышают таковые для  $\alpha$ -аминокислот. При этом, как видно из данных табл. 4, применение САС 4 и САС 4а дает приблизительно одинаковые результаты, хотя в данных схемах используются различные классы ди-, моно- и незамещенных алканов. Исправленные значения термодинамических параметров димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот с учетом описанных выше систематических погрешностей описания приведены в скобках в табл. 4.

Таким образом, видно, что различные суперпозиционно-аддитивные схемы могут корректно применяться для расчетов термодинамических параметров образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот. Следует отметить, что для дальнейшего применения суперпозиционно-аддитивного подхода к

расчету термодинамических параметров более крупных ассоциатов  $\alpha$ -гидроксикислот вплоть до 2D-пленок с использованием соответствующих параметров для спиртов, карбоновых кислот, алканов,  $\alpha$ -аминокислот и аминов необходимо выполнение следующего условия.

**Таблица 3.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода энтальпий и абсолютных энтропий образования димеров  $\alpha$ -гидроксикислот, приходящихся на одну молекулу мономера, с данными прямого расчета в рамках полуэмпирического метода РМЗ

Система	CAC_4	CAC_4a	Прямой расчет
$\Delta H_m/m$ , кДж/моль			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН			-717,61
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН			-741,40
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН			-768,02
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН			-791,93
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	-821,28 (-818,57)	-824,10 (-818,57)	-818,55
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	-845,26 (-842,56)	-847,89 (-842,37)	-842,47
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	-871,80 (-869,10)	-874,61 (-869,09)	-869,10
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	-895,75 (-893,05)	-898,45 (-892,93)	-893,02
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	-922,32 (-919,62)	-925,30 (-919,77)	-919,65
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	-946,25 (-943,54)	-949,04 (-943,51)	-943,59
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	-972,85 (-970,14)	-975,86 (-970,34)	-970,21
<b>Стандартное отклонение</b>	<b>2,70 (0,05)</b>	<b>5,52 (0,09)</b>	
$S_m/m$ , Дж/(моль·К)			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН			390,93
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН			417,81
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН			442,31
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН			468,59
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	513,14 (488,32)	504,64 (489,04)	492,60
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	537,59 (512,77)	529,18 (513,58)	518,52
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	562,99 (538,17)	553,67 (538,07)	541,96
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	594,43 (569,62)	586,61 (571,01)	569,49
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	621,32 (596,50)	609,34 (593,74)	592,55
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	647,33 (622,51)	640,11 (624,51)	619,90
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	672,68 (647,86)	660,98 (645,38)	642,98
<b>Стандартное отклонение</b>	<b>24,82 (4,00)</b>	<b>15,60 (3,44)</b>	

Структурные особенности монослоев, параметры которых используются в той или иной схеме, должны быть максимально близки. Т.е. число межмолекулярных СН $\cdots$ НС-взаимодействий в ассоциатах данных соединений должно быть одинаковым, а также максимально близкими должны быть углы наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. Выполнение данных условий позволит реализовать максимально возможное перекрытие молекулярных графов соединений, участвующих в суперпозиции.

**Таблиця 4.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода термодинамических параметров димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот, приходящихся на одну молекулу мономера, с данными прямого расчета в рамках полуэмпирического метода РМЗ

Система	CAC_4	CAC_4a	Прямой расчет
$\Delta H^{\text{dim}}/\text{м, кДж/моль}$			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН			-14,87
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН			-16,00
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН			-19,95
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН			-21,20
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	-26,14 (-25,11)	-25,81 (-25,15)	-25,14
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	-27,45 (-27,45)	-26,93 (-26,27)	-26,38
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	-31,33 (-31,33)	-30,97 (-30,31)	-30,33
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	-32,71 (-32,71)	-32,13 (-31,47)	-31,58
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	-36,51 (-36,51)	-36,31 (-35,65)	-35,52
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	-37,75 (-37,75)	-37,36 (-36,70)	-36,78
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	-41,70 (-41,70)	-41,50 (-40,84)	-40,72
<b>Стандартное отклонение</b>	<b>1,02 (0,12)</b>	<b>0,66 (0,09)</b>	
$S^{\text{dim}}/\text{м, Дж/(моль·К)}$			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН			-78,09
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН			-83,39
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН			-90,38
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН			-95,98
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	-98,95 (-107,83)	-94,04 (-106,71)	-103,95
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	-105,12 (-114,00)	-100,48 (-113,16)	-109,58
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	-112,80 (-121,68)	-107,84 (-120,51)	-117,32
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	-109,80 (-118,67)	-105,71 (-118,38)	-121,45
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	-121,83 (-130,70)	-119,19 (-131,87)	-129,54
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	-119,57 (-128,45)	-114,55 (-127,23)	-132,60
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	-129,84 (-138,71)	-127,71 (-140,38)	-140,85
<b>Стандартное отклонение</b>	<b>8,88 (3,47)</b>	<b>12,67 (3,26)</b>	
$\Delta G^{\text{dim}}/\text{м, кДж/моль}$			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ОНСООН			8,40
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ОНСООН			8,85
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ОНСООН			6,98
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ОНСООН			7,40
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ОНСООН	3,35 (6,96)	2,21 (6,62)	5,84
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ОНСООН	3,88 (3,88)	3,01 (7,42)	6,28
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ОНСООН	2,29 (2,29)	1,16 (5,57)	4,63
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> ОНСООН	0,01 (0,01)	-0,63 (3,77)	4,61
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ОНСООН	-0,21 (-0,21)	-0,78 (3,62)	3,08
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ОНСООН	-2,12 (-2,12)	-3,23 (1,18)	2,73
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ОНСООН	-3,01 (-3,01)	-3,44 (0,96)	1,25
<b>Стандартное отклонение</b>	<b>3,61 (1,03)</b>	<b>4,41 (0,95)</b>	

## Выводы

В данной работе была проиллюстрирована возможность применения суперпозиционно-аддитивного подхода к расчету термодинамических характеристик образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот в рамках нескольких схем, использующих перекрывания молекулярных графов различных классов ди-, моно- и незамещенных алканов. При этом было выявлено, что среди данных схем результатам прямого расчета наилучшим образом удовлетворяют схемы с максимальным наложением молекулярных графов соответствующих классов соединений.

Показано, что термодинамические параметры образования и димеризации  $\alpha$ -гидроксикислот могут быть рассчитаны в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода следующим образом: 1) как сумма соответствующих параметров спиртов и карбоновых кислот за вычетом алканов или 2) как сумма соответствующих параметров  $\alpha$ -амнокислот и спиртов за вычетом аминов. При этом было установлено, что схемы, использующие в своей основе соединения максимально близкие по структуре с соединениями, параметры которых необходимо найти, дают наиболее точных результат.

Однако, суперпозиционно-аддитивный подход полностью не воспроизводит вкладов внутри- и межмолекулярных взаимодействий функциональных групп в молекулах  $\alpha$ -гидроксикислот через соответствующие вклады соединений, участвующих в той или иной суперпозиционно-аддитивной схеме. Это сказывается на возникновении систематической погрешности описания термодинамические характеристик образования и димеризации данных соединений. Учет данной погрешности позволяет оценить термодинамические параметры образования  $\alpha$ -гидроксикислот со следующими значениями стандартных отклонений: 0,02 кДж/моль для энтальпии, 0,70 Дж/(моль·К) для абсолютной энтропии и 0,24 кДж/моль для энергии Гиббса. Стандартные отклонения описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации данных соединений составили 0,10 кДж/моль, 3,36 Дж/(моль·К) и 0,99 кДж/моль соответственно.

*Автор выражает благодарность и глубокую признательность проф. Ю.Б. Высоцкому за помощь в подготовке данной работы.*

## Список использованной литературы

1. Rose Bengal Dye on Thiol-Terminated Bilayer for Molecular Devices / Bang G. S., Park J., Lee J., Choi N.-J., Baek H. Y. [et al.] // Langmuir. — 2007. — V. 27. — P. 5195–5199.
2. Mowery M. D. Polydiacetylene Monolayers as Versatile Photoresists for Interfacial Patterning / Mowery M. D., Smith A. C., Evans C. E. // Langmuir. — 2000. — V. 16. — P. 5998–6003
3. Weissbuch, I. Molecular recognition in chiral and non-chiral amphiphilic self-assemblies at interfaces / Weissbuch, I., Leiserowitz, L., Lahav, M. // Curr. Opin. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 13. — P. 12–22.
4. Steed, J. W., Atwood, J. L. Supramolecular Chemistry; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2000.
5. Hughes, J. A., Livingstone, S. Chelating Agents and Metal Chelates (Bidentate Chelates); Academic Press: New York, 1964.
6. 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.
7. Lendrum, C. D. Nonequilibrium 2-Hydroxyoctadecanoic Acid Monolayers: Effect of Electrolytes / Lendrum, C. D., Ingham, B., Lin, B., Meron, M. [et al.] // Langmuir. — 2011. — V. 27. — P. 4430–4438.

8. Effects of  $\alpha$ -hydroxy acids on photoaged skin: Apilot clinical, histologic, and ultrastructural study / Ditre, C. M., Griffin, T. D., Murphy, G. F., Sucki, H. [et al.] // *J. Acad. Derm.* — 1996. — V. 34. — P. 187–195.
9. Wang, X. A theory for the mechanism of action of the  $\alpha$ -hydroxy acids applied to the skin / Wang, X. // *Med. Hypoth.* — 1999. — V. 53. — P. 380–382.
10. 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.
11. Assembly of New vic-Dihydroxyoctadecanoic Acid Methyl Esters at the Air–Water Interface / Overs, M., Fix, M., Jacobi, S., Chi, L. F. [et al.] // *Langmuir.* — 2000. — V. 16. — P. 1141–1148.
12. Gutberlet, T., Midle, K., Bradaczek, H., Haas, H., Mohwald, H. Miscibility of lipoteichoic acid in dipalmitoylphosphatidylcholine studied by monofilm investigations and fluorescence microscopy / Gutberlet, T., Midle, K., Bradaczek, H. [et al.] // *Chem. Phys. Lipids.* — 1994. — V. 69. — P. 151.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Superposition-additive approach in the description of thermodynamic parameters of formation and clusterization of substituted alkanes at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fomina, E. S. [et al.] // *J. Coll. Int. Sci.* — 2012. — V. 387. — P. 162–174.
17. Фомина, Е.С. Применение суперпозиционно-аддитивного подхода к описанию термодинамических параметров образования  $\alpha$ -аминокислот / Е.С. Фомина, Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // *Научные труды ДонНТУ. Серия «Химия и хим. технология».* — 2011. — Вып. 16 (184). — С. 50–59.
18. Фомина, Е. С. Квантово-химический анализ кластеризации  $\alpha$ -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/воздух. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины. — Донецк, 2011. — 21 с.
19. Bader, R. F. W. Atoms in molecules. A quantum theory / Bader, R. F. W. — Oxford: Clarendon Press, 2001. — 532 p.
20. Superposition-additive approach: Thermodynamic parameters of monosubstituted alkanes / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Vasylyev, A. O. [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2012. — V. 413. — P. 303–306.
21. Superposition-additive approach: thermodynamic parameters of clusterization of monosubstituted alkanes at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fomina, E. S. [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — V. 13. — P. 20927–20932.
22. Высоцкий, Ю.Б. Квантово-химическая трактовка реакций циклизации и рециклизации 24. Суперпозиционно-аддитивный подход / Ю.Б. Высоцкий, Я.В.Зайковская, И.Н.Солонский // *Журнал органической химии.* — 2001. — Вып. 37. — С. 111.
23. Vysotsky, Yu. B. Calculation of thermochemical properties of conjugated radicals / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S. // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 2004. — V. 96, № 2. — P. 123–135.
24. Беляева, Е.А. Термодинамические характеристики замещенных алканов в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода / Е.А.Беляева, Е.С. Фомина, Ю.Б. Высоцкий // *Вісник Донецького національного університету, серія А: Природничі науки.* — 2008. — Вип. 2. — С. 263–269.
25. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the 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.
26. 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.

27. 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, V. B. [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 15342–15349.

28. Quantum-chemical analysis of thermodynamics of two-dimensional cluster formation of  $\alpha$ -amino acids at the air/water interface / Vysotsky Yu. B., Fomina E.S., Belyaeva E. A. [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

### **E.S. Fomina THE ASSESSMENT OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS OF FORMATION AND DIMERIZATION OF $\alpha$ -HYDROXY ACIDS USING THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH**

The superposition-additive approach developed and exploited earlier on the example of monosubstituted alkanes was used to calculate the thermodynamic parameters of formation and dimerization of  $\alpha$ -hydroxy acids  $C_nH_{2n}OHCOOH$  ( $n=6-16$ ) which contain two functional groups. It was shown that this approach is capable of calculation the values of enthalpy, entropy and Gibbs' energy of  $\alpha$ -hydroxy acid formation and dimerization using the next schemes: 1) " $\alpha$ -hydroxy acid = alcohol + carboxylic acid – alkane" or 2) " $\alpha$ -hydroxy acid =  $\alpha$ -amino acid + alcohol – amine". The schemes with maximal cross-section area of the molecular graves give the most appropriate values of the thermodynamic parameters of  $\alpha$ -amino acids formation comparing to the data obtained using the direct calculation in the frameworks of semiempiric PM3 method. In addition it was found that the schemes using in their basis compounds with the closest structure to the compounds parameters of which are to be found give the most precise results. However, the superposition-additive approach does not completely reproduce the increments of intra- and intermolecular interactions between functional groups of  $\alpha$ -hydroxy acid molecules via corresponding interaction increments of the compounds involved in one or another superposition-additive scheme. This causes the presence of systematic error of description of thermodynamic parameters of  $\alpha$ -hydroxy acid formation and dimerization. Account of the mentioned error allows assessing the thermodynamic parameters of  $\alpha$ -hydroxy acid formation with the next values of the standard deviations: 0.02 kJ/mol for enthalpy, 0.70 J/(mol·K) for entropy and 0.24 kJ/mol for Gibbs' energy. The standard deviations for enthalpy, entropy and Gibbs' energy of dimerization were calculated to be 0.10 kJ/mol, 3.36 J/(mol·K) and 0.99 kJ/mol correspondingly.

**Key words:** superposition, transferability, additivity, PM3 method, thermodynamic parameters of formation, dimerization,  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids, amphiphilic compounds.

### **О.С. Фоміна ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ УТВОРЕННЯ ТА ДИМЕРИЗАЦІЇ $\alpha$ -ГІДРОКСІКИСЛОТ У РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦІЙНО-АДИТИВНОГО ПІДХОДУ**

Суперпозиційно-адитивний підхід, розроблений та апробований раніше на прикладі моно заміщених алканів, був використаний для розрахунку термодинамічних параметрів утворення та димеризації Пар, що містять дві функціональні групи, на прикладі  $\alpha$ -гідроксікислот  $C_nH_{2n}OHCOOH$  ( $n=6-16$ ). Показано, що даний підхід дозволяє розрахувати значення ентальпії, абсолютної ентропії та енергії Гіббса утворення та димеризації  $\alpha$ -гідроксікислот, використовуючи наступні схеми: 1) « $\alpha$ -гідроксікислота = спирт + карбонова кислота – алкан» або 2) « $\alpha$ -гідроксікислота =  $\alpha$ -амінокислота + спирт – амін». При цьому з ряду використаних суперпозиційно-адитивних схем найбільш точно відтворюють значення досліджуваних параметрів, отриманих в результаті прямого розрахунку в рамках напівемпіричного методу РМЗ, схеми, яким відповідають максимальні перекриття молекулярних графів. Крім того, встановлено, що схеми, які використовують у своїй основі сполуки максимально близькі за структурою до сполук, параметри яких необхідно знайти, дають найбільш точні результати.

**Ключові слова:** суперпозиція, трансферабельність, адитивність, метод РМЗ, термодинамічні параметри утворення, димеризація,  $\alpha$ -гідроксікислоти, дифільні сполуки.

**Фомина Елена Сергеевна** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: elenafomina-ne@yandex.ru