

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

учитывали неявно, через ее растягивающее и ориентирующее действие. Растягивающее действие поверхности заключается в том, что в монослое молекула ПАВ принимает линейную конформацию, в которой атомы водорода при соседних атомах углерода находятся в *транс*-положении друг относительно друга. Ориентирование молекул происходит из-за того, что их гидрофильные части погружены в водную фазу на одинаковое число метиленовых фрагментов, а гидрофобные, находясь в воздушной, – отталкиваются. В этой связи все молекулы монослоя ориентированы параллельно друг другу и образуют максимальное число межмолекулярных СН-НС взаимодействий между углеводородными радикалами.

Мономеры. В результате проведения конформационного анализа для молекул мономеров насыщенных карбоновых кислот, который заключался в

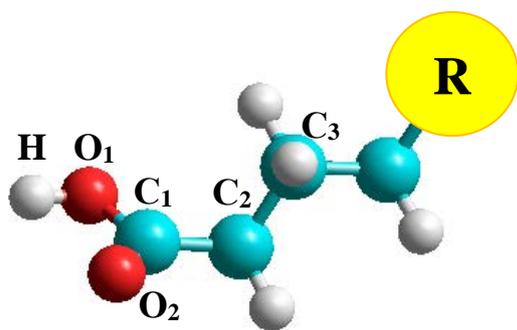


Рис.1. Структурный фрагмент молекулы насыщенной карбоновой кислоты

варьировании величины торсионного угла $C_2C_1O_1H$ и $C_3C_2C_1O_2$ (см. рис. 1) от 0° до 360° , показано, что энергетический минимум для угла $C_2C_1O_1H$ соответствует 180° , тогда как углу $C_3C_2C_1O_2$ соответствуют два минимума: первый от -75° до -112° , второй от -35° до -40° . Следует отметить, что величина первого минимума совпадает с соответствующей величиной, рассчитанной ранее для молекул насыщенных карбоновых кислот в кластере с «косоугольной» элементарной ячейкой [14].

Ранее в [14] уже были рассчитаны энтальпия и энергия Гиббса образования мономеров карбоновых кислот данной структуры (см. рис. 1), а также их абсолютная энтропия (такие мономеры и в [14] и в данной работе обозначали как Мономеры 1). В работе [14] расчет был проведен в рамках квантово-химического программного комплекса Морас 2000, и, так как в данной работе все расчеты проводились в рамках Морас 2012, возникла необходимость сравнить вновь рассчитанные параметры с соответствующими значениями, полученными ранее в рамках Морас 2000 [15], а также соответствующими экспериментальными данными. Также были рассчитаны термодинамические параметры образования мономер с величиной торсионного угла $C_3C_2C_1O_2$ - 35° , такие мономеры обозначены как Мономеры 2. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что параметры мономеров 1 и 2 близки, поэтому в последующих расчетах использовались только характеристики мономеров 1. Видим, что результаты расчета в рамках программного комплекса Морас 2012 хорошо воспроизводят экспериментальные данные: стандартное отклонение энтальпии образования мономеров 1 и 2 от соответствующих экспериментальных данных составляет $4,74$ кДж/моль.

При расчете абсолютной энтропии необходимо учитывать, что в рамках программного комплекса Морас 2012 не учитывается вклад от свободного вращения метиленовых фрагментов. Поэтому, как и ранее (см., например [18-21]), величину данной поправки определяли методом наименьших квадратов.

Таблица 1. Термодинамические параметры мономеров насыщенных карбоновых кислот

молекула	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{мон}}$, кДж/моль			Эксперимент [16-17]
	Морас 2000	Морас 2012		
	Мономеры 1	Мономеры 1	Мономеры 2	
$C_7H_{15}COOH$	-535,52	-558,66	-558,64	-556,00
$C_8H_{17}COOH$	-558,20	-581,38	-581,35	-577,30
$C_9H_{19}COOH$	-580,86	-604,10	-604,14	-594,30
$C_{10}H_{21}COOH$	-603,54	-626,83	-626,83	-614,60
$C_{11}H_{23}COOH$	-626,22	-649,56	-649,60	-640,00
$C_{12}H_{25}COOH$	-648,90	-672,30	-672,31	-660,20
$C_{13}H_{27}COOH$	-671,58	-695,03	-695,07	-683,00
$C_{14}H_{29}COOH$	-694,26	-717,77	-717,77	-699,00
$C_{15}H_{31}COOH$	-716,94	-740,49	-740,49	-723,00
$C_{16}H_{33}COOH$		-763,25	-763,25	-743,00
	$S^{\circ}_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К			
$C_7H_{15}COOH$	535,30	528,29	527,81	520,00
$C_8H_{17}COOH$	573,36	566,43	565,60	559,00
$C_9H_{19}COOH$	612,20	604,52	604,40	599,00
$C_{10}H_{21}COOH$	651,25	641,63	641,61	638,00
$C_{11}H_{23}COOH$	688,88	679,88	680,59	677,40
$C_{12}H_{25}COOH$	727,75	717,21	716,62	717,00
$C_{13}H_{27}COOH$	765,40	754,79	756,88	754,00
$C_{14}H_{29}COOH$	802,55	792,33	791,41	796,00
$C_{15}H_{31}COOH$	841,22	829,43	829,21	833,00
$C_{16}H_{33}COOH$		865,52	865,37	874,00
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{мон}}$, кДж/моль			
$C_7H_{15}COOH$	-331,58	-331,85	-331,69	-325,00
$C_8H_{17}COOH$	-324,96	-325,33	-325,06	-317,00
$C_9H_{19}COOH$	-318,58	-318,80	-318,81	-305,00
$C_{10}H_{21}COOH$	-312,27	-311,99	-311,98	-296,63
$C_{11}H_{23}COOH$	-305,54	-305,51	-305,75	-293,10
$C_{12}H_{25}COOH$	-299,17	-298,77	-298,60	-284,50
$C_{13}H_{27}COOH$	-292,44	-292,09	-292,75	-278,00
$C_{14}H_{29}COOH$	-285,57	-285,41	-285,14	-266,00
$C_{15}H_{31}COOH$	-279,14	-278,58	-278,52	-260,00
$C_{16}H_{33}COOH$		-271,49	-271,45	-252,00

Для мономера 1 на одну метиленовую группу она составила 7,84 Дж/моль·К, а для мономера 2–7,71 Дж/моль·К, тогда как аналогичная поправка, определенная ранее в рамках Морас 2000 для насыщенных карбоновых кислот составила 6,1 Дж/моль·К [14]. Рассчитанные ранее аналогичные поправки для спиртов, тиоспиртов и аминов составляют 6,6, 7,03 и 7,08 Дж/моль·К соответственно [18-21]. Видим, что все значения поправок на свободное вращение метиленовой группы достаточно близки друг к другу. В табл. 1

приведены значения абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров карбоновых кислот с учетом данной поправки. Полученные результаты с большей точностью воспроизводят соответствующие экспериментальные значения. Так величина стандартного отклонения абсолютной энтропии от экспериментальных значений составляет 5,48 и 5,51 Дж/моль·К.

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

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^{\circ} = - (22,68 \pm 0,001) \cdot n - (339,51 \pm 0,01), \text{ кДж/моль},$$

$$(R = 1, S = 0,0016 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 20); \quad (1)$$

$$S_{298, \text{mon}}^{\circ} = (29,78 \pm 0,1) \cdot n + (266,13 \pm 1,17), \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$(R = 0,9999, S = 1,27 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 20). \quad (2)$$

здесь и далее R – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение, N – объем выборки.

Угловые коэффициенты корреляционных зависимостей (1) и (2), характеризующие вклад от одной метиленовой группы, совпадают с соответствующими параметрами, рассчитанными ранее для энтальпии и энтропии насыщенных карбоновых кислот в рамках Морас 2000 или достаточно близки к ним. Так величины угловых коэффициентов корреляционных зависимостей энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа метиленовых групп, рассчитанные в ране в рамках Морас 2000 для насыщенных карбоновых кислот, составили соответственно $(-22,68 \pm 0,00)$ кДж/моль и $(38,23 \pm 0,05)$ Дж/моль·К [14]; для *цис*-моноеновых карбоновых кислот они равны $(-22,68 \pm 0,003)$ и $(30,55 \pm 0,17)$ [21], а для *транс*-моноеновых $(-22,68 \pm 0,001)$ кДж/моль и $(30,53 \pm 0,048)$ Дж/моль·К [22]. Вклады от карбоксильной группы, характеризующиеся свободными членами корреляции (1) и (2), для жирных карбоновых кислот рассчитанные ранее в рамках Морас 2000 составили $(-399,47 \pm 0,01)$ кДж/моль и $(268,19 \pm 0,57)$ Дж/моль·К для энтальпии и энтропии соответственно [14]. Видим, что они также близки к величинам соответствующих пара-метров, рассчитанным в рамках Морас 2012, для жирных карбоновых кислот (см. (1) и (2)).

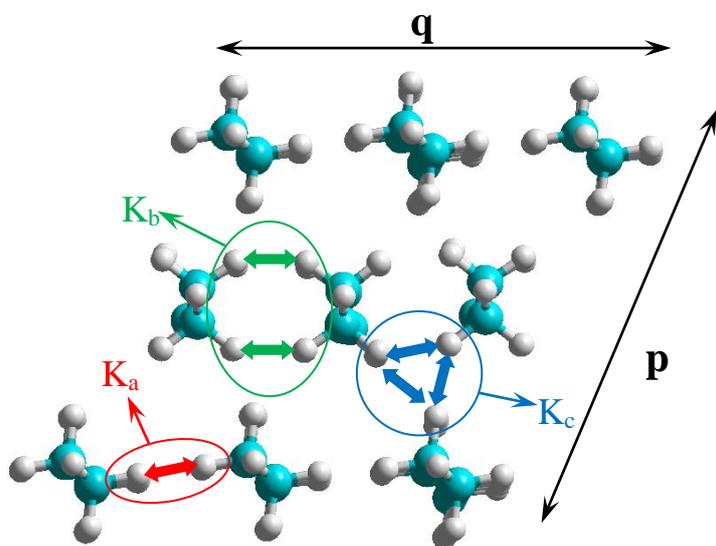


Рис. 2. Типы межмолекулярных CH...HC interactions

Димеры, тримеры, тетрамеры. На рис.2 представлен фрагмент монослоя карбоновых кислот, на котором выделено три типа межмолекулярных $\text{CH} \cdots \text{HC}$ взаимодействия, которые образуются между углеводородными радикалами. Данные типы взаимодействий условно обозначали как K_a , K_b и K_c (см. рис.2), по аналогии с [23, 24, 25], где они

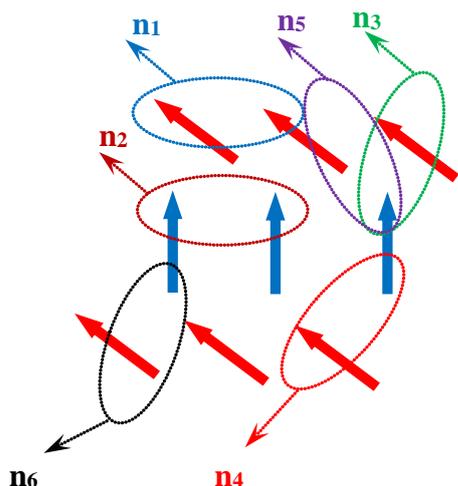
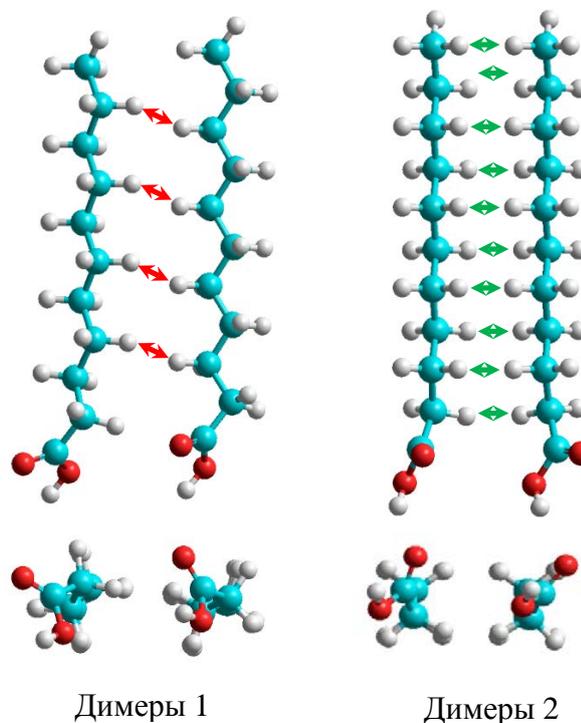


Рис. 3. Типы парных межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами

описаны более подробно. Также необходимо выделить 6 типов взаимодействия между карбоксильными группами, эти взаимодействия представлены на рис. 3. Стрелками, в данном случае, обозначено условное направление от атома углерода к кетонному атому кислорода в карбоксильной группе. Вклады от этих взаимодействий различаются вследствие различий в их взаимной ориентации. Для описания бесконечного кластера (монослоя) необходимо определить вклад в энтальпию и энтропию от каждого $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействия и каждого взаимодействия между функциональными группами. Для этого в структуре кластера (см. рис. 2) были выделены структуры димеров, тримеров и тетрамеров, содержащие в своем составе все рассматриваемые взаимодействия. Из рис. 2 и рис. 4 видно, что взаимодействия «а»-типа образуются в результате взаимодействия каждого второго метиленового фрагмента, взаимодействия «b»-типа образуются в результате взаимодействия каждого метиленового фрагмента, поэтому при равных длинах радикалов взаимодействий «b»-типа образуется в два раза больше, чем взаимодействия «а»-типа. Видим, что на рис. 2 представлено стрелками одно парное $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействие «а»-типа, два - «b»-типа и три - «с»-типа. Следует отметить, что количество взаимодействий «b»-типа в монослое незначительно. Как видно из рис. 2, внутри кластера формируются взаимодействия «с»-типа, тогда как в каждом втором ряду в α - и ω -положении относительно карбоксильной группы образуется по одному парному взаимодействию «b»-типа. Количество этих взаимодействий не зависит от числа метиленовых звеньев в углеродной цепи, а только от количества мономеров в кластере. В Димерах 2 (см. рис. 4) ввиду то, что образуется только «b»-тип взаимодействий (тогда как образование «с»-типа взаимодействий невозможно), зависимость числа межмолекулярных парных взаимодействий «b»-типа от длины углеводородного радикала наблюдается.

описаны более подробно. Также необходимо выделить 6 типов взаимодействия между карбоксильными группами, эти взаимодействия представлены на рис. 3. Стрелками, в данном случае, обозначено условное направление от атома углерода к кетонному атому кислорода в карбоксильной группе. Вклады от этих взаимодействий различаются вследствие различий в их взаимной ориентации. Для описания бесконечного кластера (монослоя) необходимо определить вклад в энтальпию и энтропию от каждого $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействия и каждого взаимодействия между функциональными группами. Для этого в структуре кластера (см. рис. 2) были выделены структуры димеров, тримеров и тетрамеров,



Димеры 1

Димеры 2

Рис. 4. Оптимизированные структуры димеров насыщенных карбоновых кислот

Структуры димеров, термодинамические параметры которых были рассчитаны, приведены на рис.4. Кроме димеров, были рассмотрены структуры пяти тримеров и двух тетрамеров карбоновых кислот (см. рис. 5).

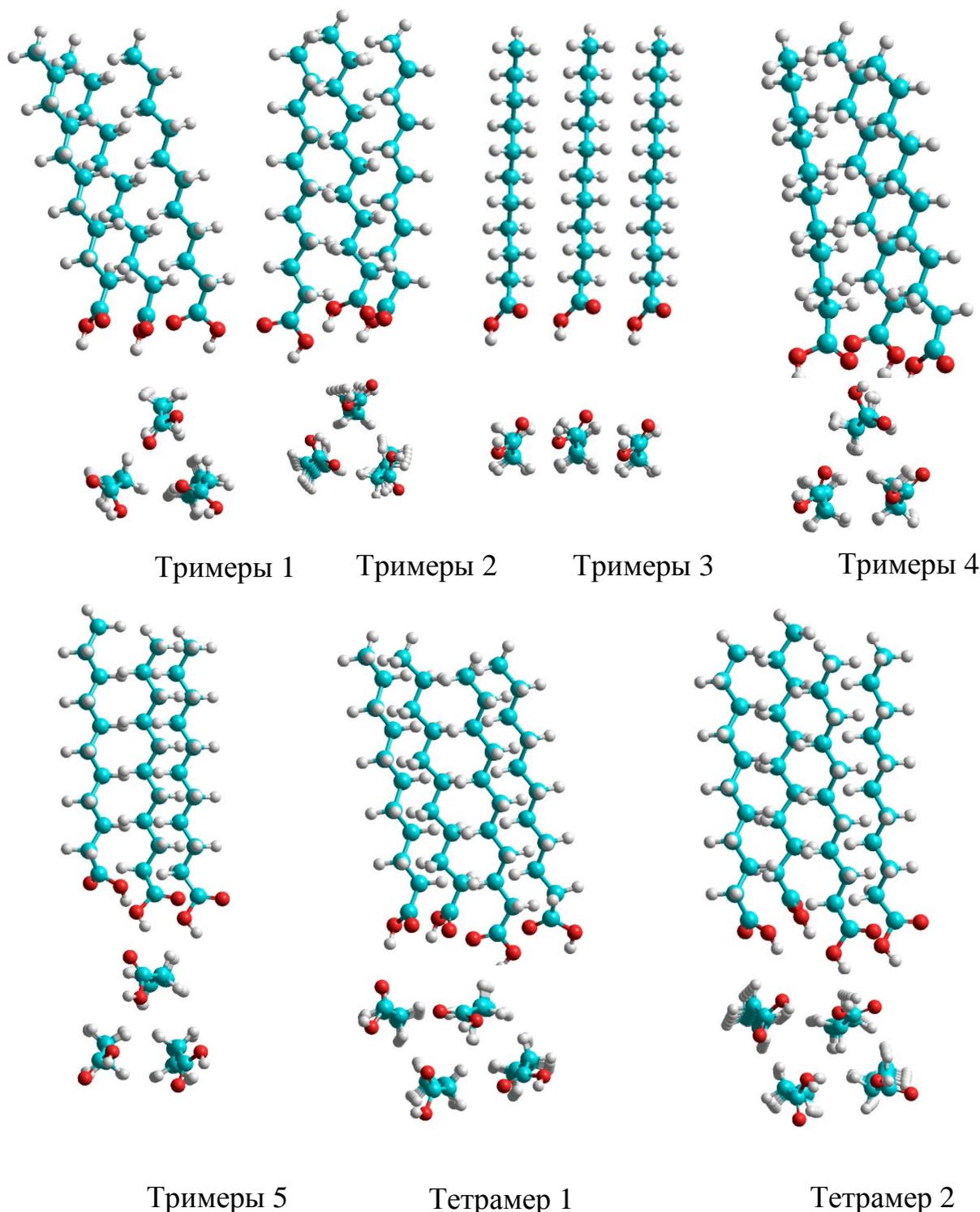


Рис. 5. Оптимизированные структуры тримеров и тетрамеров насыщенных карбоновых кислот

Для всех представленных структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации (см. табл. 2). Термодинамические параметры кластеризации рассчитывали по следующим формулам: $\Delta H_{298}^{Cl} =$

$\Delta H_{m,298}^0 - m \cdot \Delta H_{298,mon}^0$, $\Delta S_{298}^{Cl} = S_{m,298}^0 - m \cdot S_{298,mon}^0$, $\Delta H_{298}^{Cl} = \Delta H_{298}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298}^{Cl}$, где $\Delta H_{m,298}^0$ – энтальпия образования кластера, кДж/моль; $S_{m,298}^0$ – абсолютная энтропия кластера, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; m – число мономеров в кластере.

Таблица 2. Термодинамические параметры образования кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров насыщенных карбоновых кислот

молекула	$\Delta H_{m,298}^0$, кДж/моль	$S_{m,298}^0$, Дж/(моль·К)	ΔH_{298}^{Cl} , кДж/моль	ΔS_{298}^{Cl} , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^{Cl} , кДж/моль
Димеры 1					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1150,22	765,79	-32,90	-181,03	21,04
C ₈ H ₁₇ COOH	-1203,14	820,47	-40,38	-186,95	15,33
C ₉ H ₁₉ COOH	-1251,25	866,38	-43,05	-201,54	17,01
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1304,34	916,29	-50,68	-210,17	11,95
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-1352,41	967,24	-53,29	-220,04	12,28
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-1405,62	1012,66	-61,02	-233,6	8,59
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-1453,67	1062,94	-63,61	-242,8	8,74
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-1506,93	1107,31	-71,39	-257,83	5,45
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-1554,98	1157,53	-74,00	-266,13	5,31
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-1608,25	1202,01	-81,75	-282,01	2,29
Димеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1160,45	708,39	-43,13	-238,43	27,92
C ₈ H ₁₇ COOH	-1212,05	749,55	-49,29	-257,87	27,55
C ₉ H ₁₉ COOH	-1263,68	792,77	-55,48	-275,15	26,52
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1315,30	832,62	-61,64	-293,84	25,93
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-1366,93	874,34	-67,81	-312,94	25,44
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-1418,56	915,94	-73,96	-330,32	24,47
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-1470,20	957,81	-80,14	-347,93	23,54
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-1521,84	999,40	-86,30	-365,74	22,69
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-1573,49	1040,19	-92,51	-383,47	21,77
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-1625,13	1080,32	-98,63	-403,70	21,67
Тримеры 1					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1765,93	1005,57	-89,95	-414,66	33,61
C ₈ H ₁₇ COOH	-1857,50	1059,36	-113,36	-451,77	21,26
C ₉ H ₁₉ COOH	-1931,63	1133,45	-119,33	-468,43	20,26
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2023,29	1185,73	-142,80	-503,96	7,38
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2097,43	1261,85	-148,75	-519,07	5,93
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2189,14	1313,26	-172,24	-556,13	-6,52
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2263,27	1389,09	-178,18	-569,52	-8,46
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2355,01	1438,51	-201,70	-609,20	-20,16
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2429,13	1514,42	-207,66	-621,07	-22,58
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2520,90	1564,41	-231,15	-661,62	-33,99
Тримеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1764,71	1008,17	-88,73	-412,06	34,06
C ₈ H ₁₇ COOH	-1844,72	1072,27	-100,58	-438,86	30,20
C ₉ H ₁₉ COOH	-1930,54	1135,81	-118,24	-466,07	20,64
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2010,38	1199,00	-129,89	-490,69	16,34
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2096,42	1260,71	-147,74	-520,21	7,28
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2176,17	1322,45	-159,27	-546,94	3,71
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2262,32	1386,25	-177,23	-572,36	-6,66

C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2342,01	1446,00	-188,70	-601,71	-9,39
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2428,23	1510,72	-206,76	-624,77	-20,58
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2507,87	1568,83	-218,12	-657,20	-22,27
Тримеры 3					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1757,96	941,86	-81,98	-478,37	60,58
C ₈ H ₁₇ COOH	-1838,42	996,65	-94,28	-514,48	59,03
C ₉ H ₁₉ COOH	-1918,72	1054,05	-106,42	-547,83	56,83
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-1999,21	1107,07	-118,72	-582,62	54,90
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2079,59	1162,29	-130,91	-618,63	53,44
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2160,06	1218,11	-143,16	-651,28	50,92
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2240,49	1272,87	-155,40	-685,74	48,95
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2320,96	1327,83	-167,65	-719,88	46,88
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2401,42	1383,71	-179,95	-751,78	44,09
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2481,87	1438,03	-192,12	-788,00	42,70
Тримеры 4					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1765,27	963,39	-89,29	-456,84	46,85
C ₈ H ₁₇ COOH	-1851,01	1010,73	-106,87	-500,40	42,24
C ₉ H ₁₉ COOH	-1928,71	1081,28	-116,41	-520,60	38,73
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2014,74	1124,32	-134,25	-565,37	34,23
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2092,31	1193,63	-143,63	-587,29	31,38
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2178,51	1238,42	-161,61	-630,97	26,42
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2256,02	1308,90	-170,93	-649,71	22,68
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2342,30	1350,37	-188,99	-697,34	18,81
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2419,77	1420,70	-198,30	-714,79	14,70
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2506,11	1461,88	-216,36	-764,15	11,36
Тримеры 5					
C ₇ H ₁₅ COOH	-1764,52	990,38	-88,54	-429,85	39,56
C ₈ H ₁₇ COOH	-1841,94	1066,87	-97,80	-444,26	34,59
C ₉ H ₁₉ COOH	-1928,14	1115,08	-115,84	-486,80	29,22
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2005,57	1190,92	-125,08	-498,77	23,56
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2091,87	1239,13	-143,19	-541,79	18,26
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2169,27	1315,69	-152,37	-553,70	12,63
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-2255,64	1360,51	-170,55	-598,10	7,68
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-2333,02	1441,24	-179,71	-606,47	1,02
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-2419,44	1484,60	-197,97	-650,89	-4,00
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-2496,80	1561,95	-207,05	-664,08	-9,16
Тетрамеры 1					
C ₇ H ₁₅ COOH	-2380,50	1217,24	-145,86	-676,40	55,71
C ₈ H ₁₇ COOH	-2504,61	1271,78	-179,09	-743,06	42,34
C ₉ H ₁₉ COOH	-2608,67	1369,72	-192,27	-766,12	36,03
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2732,91	1422,40	-225,59	-830,52	21,90
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2837,04	1516,06	-238,80	-858,50	17,03
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2961,34	1569,64	-272,14	-922,88	2,88
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-3065,50	1663,02	-285,38	-948,46	-2,74
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-3189,83	1714,66	-318,75	-1015,62	-16,09
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-3293,98	1809,15	-332,02	-1038,17	-22,65
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-3418,35	1860,81	-365,35	-1107,23	-35,39
Тетрамеры 2					
C ₇ H ₁₅ COOH	-2379,60	1203,79	-144,96	-689,85	60,61

C ₈ H ₁₇ COOH	-2489,55	1288,46	-164,03	-726,38	52,43
C ₉ H ₁₉ COOH	-2607,99	1348,15	-191,59	-787,69	43,15
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-2717,82	1434,91	-210,50	-818,01	33,27
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-2836,45	1495,40	-238,21	-879,16	23,77
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-2946,23	1579,55	-257,03	-912,97	15,03
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-3064,95	1641,70	-284,83	-969,78	4,16
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-3174,69	1724,98	-303,61	-1005,30	-4,03
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-3293,47	1786,17	-331,51	-1061,15	-15,29
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-3403,19	1870,18	-350,19	-1097,86	-23,02

На основе рассчитанных значений термодинамических параметров кластеризации (см. табл. 2) были построены корреляционные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа межмолекулярных СН^{••}НС взаимодействий между углеводородными радикалами и числа межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{Cl} = & - (9,34 \pm 0,08) \cdot K_a - (6,10 \pm 0,05) \cdot K_b - (7,19 \pm 0,053) \cdot K_c \\ & - (5,19 \pm 0,99) \cdot n_1 + (1,09 \pm 0,49) \cdot (n_2 + n_4 + n_5) \\ & - (3,30 \pm 0,61) \cdot n_3 - (3,50 \pm 0,80) \cdot n_6, \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (5)$$

(R = 0,9999; S = 2,89 кДж/моль; N = 120)

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{Cl} = & - (18,40 \pm 0,34) \cdot K_a - (17,05 \pm 0,40) \cdot K_b - (13,91 \pm 0,30) \cdot K_c - \\ & - (122,29 \pm 4,29) \cdot (n_1 + n_2) - (56,00 \pm 5,11) \cdot n_3 - (66,51 \pm 4,90) \cdot n_4 - \\ & - (112,27 \pm 4,62) \cdot n_5 - (49,19 \pm 4,60) \cdot n_6, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \end{aligned} \quad (6)$$

(R = 0,9998; S = 16,50 кДж/моль; N = 120)

где K_a – число парных межмолекулярных СН^{••}НС взаимодействий «а»-типа; K_b – число парных межмолекулярных СН^{••}НС взаимодействий «b»-типа; K_c – число парных межмолекулярных СН^{••}НС взаимодействий «с»-типа; n₁ – n₆ – число межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными группами (при различной ориентации этих групп (см. рис. 4).

Значения угловых коэффициентов корреляционных зависимостей (5) и (6) совпадают с рассчитанными ранее аналогичными параметрами для жирных карбоновых кислот других классов замещенных алканов, рассчитанных в рамках программного комплекса Морас 2000; так для энтальпии величина углового коэффициента корреляции составила - (9,20 – 10,4) кДж/моль и для энтропии - (18,28 – 24,49) Дж/моль·К [18-24].

Воспользовавшись известной формулой $\Delta G_{298}^{Cl} = \Delta H_{298}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298}^{Cl}$, была получена корреляционная зависимость энергии Гиббса кластеризации насыщенных карбоновых кислот от числа межмолекулярных взаимодействий в кластере:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{Cl} = & - (3,86 \pm 0,18) \cdot K_a - (1,02 \pm 0,17) \cdot K_b - (3,06 \pm 0,14) \cdot K_c + \\ & + (31,25 \pm 2,27) \cdot n_1 + (37,53 \pm 1,77) \cdot n_2 + (13,39 \pm 2,13) \cdot n_3 \\ & + (20,91 \pm 1,95) \cdot n_4 + (34,55 \pm 1,87) \cdot n_5 + (11,16 \pm 2,17) \cdot n_6, \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (7)$$

Видим, что на одно парное «а»-взаимодействие приходится 4,45 кДж/моль, на «b»-взаимодействие – 0,94 кДж/моль, а на «с»-взаимодействие – 2,89 кДж/моль, то СН^{••}НС взаимодействия «а»-типа наиболее энергетически выгодны. Это согласуется с результатами наших предыдущих работ [14, 18-24].

Выводы

Полученные структурные параметры кластеров, являющихся фрагментами монослоя насыщенных карбоновых кислот (димеров, тримеров и тетрамеров), позволят в дальнейшем промоделировать параметры монослоя в целом. Рассчитанные для них термодинамические параметры лягут в основу аддитивной схемы, которая даст возможность рассчитать соответствующие параметры для монослоя гексагональной структуры, в частности определить при какой длине углеводородного радикала начинается самопроизвольное кластерообразование для данного класса соединений.

Список использованной литературы

1. Kenn R. M. Mesophases and Crystalline Phases In Fatty Acid Monolayers / R. M. Kenn, C. Bihm, A. M. Bib, I. R. Peterson, H. Mohwald // *Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95(5). — P. 2092–2097.
2. Friedenberг M. C. Direct Visualization of Flow-Induced Anisotropy in a Fatty Acid Monolayer / M. C. Friedenberг, G. G. Fuller, C. W. Frank, C. R. Robertson // *Langmuir.* — 1996. — Vol. 12. — P. 1594–1599.
3. Maruyama T. Orientation in a Fatty Acid Monolayer: Effect of Flow Type/ T. Maruyama, J. Lauer, G. G. Fuller, C. W. Frank, C. R. Robertson // *Langmuir.* — 1998. — Vol. 14. — P. 1836–1845.
4. Riviere S. Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and polarized fluorescence microscope study / S. Riviere, S. Henon, J. Meunier // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101(11). — P. 10045–10050.
5. Overbeck G. A. New Phase in the Generalized Phase Diagram of Monolayer Films of Long-chain Fatty Acids / G. A. Overbeck, D. A. Mobius // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97. — P. 7999–8004.
6. Knobler C.M. Recent developments in the study interface of monolayers at the air-water / C.M. Knobler // *Advance in Chemical Physics.* — 1990. — LXXVI. — P. 397.
7. Honig D. Morphology of Pentadecanoic Acid Monolayers at the Air/Water Interface Studied by BAM / D. Honig, G. A. Overbeck, D. Mobius // *Adv Mater.* — 1992. — Vol. 4. — P. 419–424.
8. Schwartz D. K. Domain morphology in a two-dimensional anisotropic mesophase: Cusps and boojum textures in a Langmuir monolayer / D. K. Schwartz, M.-W. Tsao, C. M. Knobler // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101(9). — P. 8258–8261.
9. Johann R. The effect of headgroup interactions on structure and morphology of arachidic acid monolayers / R. Johann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, H. Mohwald // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — Vol. 105. — P. 29570–2965.
10. Weidemann G. Comparing Molecular Packing and Textures of Langmuir Monolayers of Fatty Acids and Their Methyl and Ethyl Esters / G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, F. Bringezu, K. De Meijere, H. Mohwald // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — P. 148–153.
11. Peterson I. R. X-ray Diffraction Study of Octadecanoic Acid Monolayers / I. R. Peterson, G. Brezesinski, B. Struth, E. Scalas // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — P. 9437–9442.
12. Durbin M. K. X-ray Diffraction Study of a Recently Identified Phase Transition in Fatty Acid Langmuir Monolayers / M. K. Durbin, A. Malik, R. Ghaskadvi, M. C. Shih, P. Zschack, P. Dutta // *J. Phys. Chem.* — 1994. — Vol. 98. — P. 1753–1755.
13. J. J. P. Stewart. Stewart Computational Chemistry. MOPAC2012 / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs, CO, USA. [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net)
14. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, D. V. Muratov, F. L. Boldyreva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110. — P. 4717–4730.
15. Stewart J. J. P. MOPAC 2000.00 Manual / J. J. P. Stewart. — Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, 1999.
16. Daubert T. E. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data Compilation, Part 1 – Part 5 / T. E. Daubert, R. P. Dannerm, H. M. Sibul, C. C. Stebbins; Taylor & Francis: Pennsylvania, 1998. — 9860 p.
17. Zwolinski B.J. Heats of formation and heats of combustion in “American Institute of physics handbook” / B.J. Zwolinski, R. Wilhoit; D.E. Gray. Mc. Graw-Hill. N.-Y., 1972. — P. 4–342.
18. Vysotsky Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Yu. B. Vysotsky, V. S. Bryantsev, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *Colloid and Surfaces, A.* — 2002. — Vol. 209. — P. 1–14.

19. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Thioalcohols at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // J. Phys. Chem., C. — 2007. — Vol. 111. — P. 5374–5381.

20. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, E. V. Aksenenko, D. Vollhardt, R. Miller // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Vol. 111. — P. 15342–15349.

21. Vysotsky Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, E. V. Aksenenko, R. Miller // J. Phys. Chem. B. — 2009. — Vol. 113. — P. 4347–4359.

22. Vysotsky Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of trans-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, E. S. Fomina, D. Vollhardt, V. B. Fainerman, R. Miller // J. Phys. Chem. B. — 2012. — Vol. 116. — P. 2173–2182.

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

24. Vysotsky Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Yu. B. Vysotsky, V. S. Bryantsev, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // Colloid and Surfaces, A. — 2002. — Vol. 209. — P. 1–14.

Надійшла до редколегії 28.01.2014.

О.О. Беляева МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРНИХ І РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФРАГМЕНТІВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО МОНОШАРУ НАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ

У рамках квантово-хімічного напівемпіричного програмного комплексу Mopac 2012 (PM3 метод) промодельовано структурні параметри малих кластерів насичених карбонових кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ (де n - варіювали від 7 до 16). Розрахунки проводилися для кластерів, молекули яких орієнтовані до нормалі до поверхні розділу фаз під кутом 2° . Для димерів, тримерів і тетрамерів насичених карбонових кислот були розраховані ентальпія, ентропія і енергія Гіббса їх кластеризації. На основі розрахованих значень було отримано кореляційні залежності ентальпії, ентропії та енергії Гіббса їх кластеризації від числа реалізованих в кластерах $CH\cdots CH$ взаємодій, а також парних взаємодій між функціональними групами.

Ключові слова: квантово-хімічний підхід, моношар Ленгмюра, структурні та термодинамічні параметри, PM3 метод.

E.A. Belyaeva SIMULATION OF THE STRUCTURAL AND CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS FRAGMENTS HEXAGONAL MONOLAYER SATURATED CARBOXYLIC ACID AT THE INTERFACE AIR / WATER

Structural parameters of small clusters of saturated carboxylic acids with the formula $C_nH_{2n+1}COOH$ (where n - varied from 7 to 16) were simulated in the frameworks of the semi-empirical quantum chemical software package Mopac 2012 (PM3 method). Calculations were performed for the clusters in which the molecules are oriented to the normal to interfacial at 2° . Enthalpy, entropy and Gibbs energy of the small clusters (dimers, trimers and tetramers) of saturated carboxylic acids clusterization were calculated. On the basis of the calculated values dependencies of the enthalpy, entropy and Gibbs energy of clustering on the number of intermolecular $CH\cdots CH$ interactions and pairwise interactions between functional groups were obtained.

Obtained structural parameters of the clusters which are fragments of the monolayer of saturated carboxylic acids (dimers, trimers and tetramers), allow further to simulate parameters of the monolayer. The calculated thermodynamic parameters will be the basis of the additive scheme, which will give the possibility to calculate corresponding parameters for the clusters of any complexity including the monolayer of the hexagonal structure, in particular to determine the length of the hydrocarbon radical at which carboxylic acids begin spontaneous clustering at the standart conditions.

Keywords: quantum-chemical approach, Langmuir monolayer, structural and thermodynamic parameters, the PM3 method.

Беляева Елена Александровна – канд. хим. наук, доцент кафедры физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: eabelyaeva@mail.ru.