

УДК 539.192

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

**ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА  
К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ**

*Апробированный ранее на примере восьми классов монозамещенных алканов (спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных карбоновых кислот, цис-моноеновых карбоновых кислот, нитрилов и простых эфиров муравьиной кислоты) суперпозиционно-аддитивный подход использован для расчета термодинамических параметров образования  $\alpha$ -аминокислот с неразветвленным строением радикала и общей формулой  $C_n H_{2n+1} C H N H_2 C O O H$  ( $n=5-15$ ). Показано, что в рамках данного подхода значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования  $\alpha$ -аминокислот можно рассчитать как сумму соответствующих параметров аминов и карбоновых кислот за вычетом алканов. При этом из ряда применяемых суперпозиционно-аддитивных схем наиболее точно воспроизводят значения исследуемых параметров, полученных в результате прямого расчета в рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМЗ, схемы, характеризующиеся максимальным перекрытием молекулярных графов.*

*Ключевые слова:  $\alpha$ -аминокислоты, суперпозиционно-аддитивный подход, трансферабельность свойств, метод РМЗ, энтальпия, абсолютная энтропия, энергия Гиббса образования, молекулярные графы, ПАВ.*

### Введение

Суперпозиционно-аддитивный подход базируется на теории существования атомов в молекулах [1], которая в настоящее время приобретает все большее распространение. Впервые этот подход был разработан применительно к описанию электронной структуры и физико-химических свойств сопряженных систем [2]. Позже [3] суперпозиционно-аддитивный подход использовался в расчетах термодинамических параметров образования и атомизации сопряженных систем, их дипольных электрических поляризуемостей, молекулярных диамагнитных восприимчивостей,  $\pi$ -электронных кольцевых токов и др. Хотя расчеты по различным аддитивным схемам проводились и ранее [4–6], однако, в отличие от суперпозиционно-аддитивных схем, они не учитывали свойства молекулярных графов.

В работе [7] суперпозиционно-аддитивный подход был использован для описания термодинамических параметров образования и кластеризации монозамещенных алканов, обладающих дифильным строением и способностью к образованию пленок на поверхности раздела фаз. Применение данного подхода позволяет достаточно корректно воспроизвести термодинамические параметры образования алканов, жирных спиртов, карбоновых кислот, тиоспиртов, аминов и цис-моноеновых карбоновых кислот, параметры их фазовых переходов, а также значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации данных классов ПАВ. В этой связи было бы интересно применить данный подход к описанию термодинамических параметров

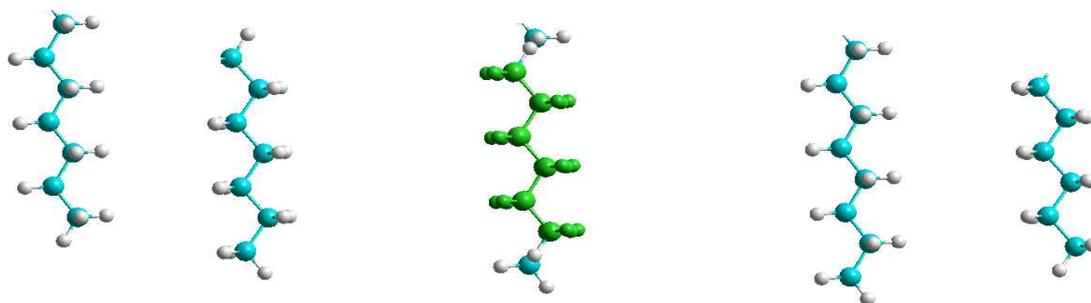
образования, а в последствии и кластеризации,  $\alpha$ -аминокислот, которые, в отличие от вышеперечисленных классов ПАВ, содержат две функциональные группы и образуют пленки, структурно отличающиеся от пленок исследованных ранее классов дифильных соединений.

### Теоретические основы суперпозиционно-аддитивного подхода

Как уже отмечалось выше, суперпозиционно-аддитивный подход основан на постулате существования атомов в молекулах [1]. То есть, 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 является теоретическим обоснованием различного рода аддитивных схем [1].

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.



X и Y — схематичное обозначение функциональных групп

**Рис. 1.** Обобщенная суперпозиционно-аддитивная схема для расчета параметров мономеров замещенных алканов

Молекулы (1), (2), (4) и (5) представляют собой структуры, содержащие углеводородный радикал и функциональные группы X и Y, 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, 7], 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  $\alpha$ -аминокислот нормального строения очень мало, то в применяемых суперпозиционно-аддитивных схемах использованы термодинамические параметры,

рассчитанные ранее [9] 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  $\alpha$ -аминокислот, 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 PM3 [9–14]; в столбце Прямой\_Расчет — величины, рассчитанные в рамках полуэмпирического метода PM3. В случае, когда расчеты проводились с использованием значений термодинамических параметров не внутри класса  $\alpha$ -аминокислот, а с использованием других классов соединений, изученных ранее [10–14], схема обозначена САС\_№ схемы ( $X \neq Y$ ) — для схем, использующих данные двух классов соединений и САС\_№ схемы ( $X \neq Y \neq Z$ ) — для схем с использованием данных трех классов соединений. Если же такое обозначение отсутствует, то  $X=Y$ , а расчеты проводили только с использованием значений термодинамических параметров одного гомологического ряда  $\alpha$ -аминокислот.

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

Известно [2, 3, 7, 8], 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 рассмотрели схему (см. рис. 1), отвечающую максимальному взаимному наложению углеводородных цепей ( $C_{n-2}H_{2n-4}$ ):

$$\text{САС}_1: A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Y), \quad (1)$$

где  $A$  — термодинамический параметр (абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования соединений из простых веществ) при стандартных условиях ( $T=298$  K);  $n$  — число атомов углерода в алкильной цепи молекулы;  $X$  и  $Y$  — схематическое обозначение функциональных групп ( $X(Y)=H$  для алканов,  $X(Y)=OH$  для спиртов,  $X(Y)=COOH$  для карбоновых кислот,  $X(Y)=SH$  для тиоспиртов,  $X(Y)=NH_2$  для аминов,  $X(Y)=NH_2COOH$  для  $\alpha$ -аминокислот).

Отметим, что хотя данная схема ввиду максимального перекрывания молекулярных графов оптимальна, однако можно использовать ряд других схем, которым отвечает меньшая область перекрывания. Видим, что для вычисления по суперпозиционно-аддитивной схеме 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, на примере  $\alpha$ -аминокислот, при вычислении термодинамических характеристик мономера  $\alpha$ -аминооктановой кислоты следует сложить соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) двух мономеров  $\alpha$ -аминогептановой кислоты и вычесть из них соответствующие параметры  $\alpha$ -аминогексановой кислоты. В расчетах термодинамических параметров  $\alpha$ -аминононановой кислоты нужно использовать соответствующие параметры двух мономеров  $\alpha$ -аминооктановой кислоты и одного —  $\alpha$ -аминогептановой кислоты и т.д.

В расчете по САС\_1 ( $X=Y$ ) использовали полученные ранее в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 [9] значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования  $\alpha$ -аминокислот.

Результаты расчетов по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 в пределах одного гомологического ряда мономеров  $\alpha$ -аминокислот приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (CAC\_1; X=Y=NH<sub>2</sub>COOH) энтальпий, абсолютных энтропий и энергий Гиббса образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот с данными, рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ

Система	$\Delta H_{298}^0$ , мон., кДж/моль		$S_{298}^0$ , мон., Дж/(моль·К)		$\Delta G_{298}^0$ , мон., кДж/моль	
	CAC_1	Прямой расчет	CAC_1	Прямой расчет	CAC_1	Прямой расчет
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> COOH		-440,90		377,44		-281,87
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub> COOH		-463,42		409,50		-273,34
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-485,93	-486,01	441,56	441,59	-264,80	-264,89
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-508,60	-508,67	473,67	473,84	-256,44	-256,55
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-531,32	-531,33	506,09	505,93	-248,21	-248,17
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-553,99	-554,00	538,02	537,62	-239,78	-239,68
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-576,67	-576,68	569,31	569,23	-231,19	-231,17
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-599,35	-599,35	600,84	600,85	-222,66	-222,67
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-622,03	-622,04	632,48	632,44	-214,16	-214,15
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-644,72	-644,71	664,02	663,63	-205,64	-205,52
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-667,39	-667,39	694,82	695,00	-196,89	-196,94
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-690,08	-690,08	726,37	726,31	-188,37	-188,35
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-712,76	-712,76	757,61	756,83	-179,75	-179,53
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-735,45	-735,44	787,36	788,19	-170,71	-170,95

При этом стандартные отклонения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот, рассчитанных в рамках CAC\_1, от соответствующих параметров, полученных с помощью полуэмпирического метода РМЗ [9], составляют 0,03 кДж/моль, 0,38 Дж/(моль·К) и 0,12 кДж/моль соответственно.

Расчеты термодинамических параметров образования  $\alpha$ -аминокислот с использованием соответствующих параметров образования мономеров других классов соединений проводили по CAC\_1 (X $\neq$ Y), т.е. были использованы параметры двух разных классов соединений. В этом случае молекулы (1) и (4), а также (2) и (5) (см. рис. 1) принадлежат попарно к одному классу соединений, например, (1) и (4) —  $\alpha$ -аминокислоты, а (2) и (5) — алканы. Так, для определения термодинамических параметров  $\alpha$ -аминооктановой кислоты нужно сложить соответствующие термодинамические характеристики (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса)  $\alpha$ -аминогептановой кислоты и гексана и вычесть соответствующие параметры пентана.

Кроме того, для того, чтобы определить насколько значительно степень перекрытия молекулярных графов влияет на точность проведения расчетов в рамках той или иной суперпозиционно-аддитивной схемы, мы рассмотрели еще две схемы, где X $\neq$ Y. Их отличия от CAC\_1 заключаются в том, что CAC\_2 использует в расчетах не два ближайших предшествующих члена гомологического ряда как CAC\_1, а три. То есть, рассчитывая термодинамические параметры  $\alpha$ -аминооктановой кислоты, складывают соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса)  $\alpha$ -аминогептановой кислоты и пентана и вычитают параметры бутана. В CAC\_3 расчеты проводятся с использованием двух последующих (за рассчитываемым) членов гомологического ряда. Так, для того, чтобы рассчитать термодинамические характеристики  $\alpha$ -аминооктановой кислоты по CAC\_3, складывают соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или

енергию Гиббса)  $\alpha$ -аминононановой кислоты и нонана и вычитают параметры декана. Описанные схемы можно представить следующим образом:

$$\text{CAC\_2: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n-1} H_{2n-1} X) + A(C_{n-2} H_{2n-3} Y) - A(C_{n-3} H_{2n-5} Y), \quad (2)$$

$$\text{CAC\_3: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n+1} H_{2n+1} X) + A(C_{n+1} H_{2n+3} Y) - A(C_{n+2} H_{2n+5} Y). \quad (3)$$

Результаты проведенных по CAC\_1, CAC\_2 и CAC\_3 для ( $X \neq Y$ ) расчетов приведены в табл. 2 на примере системы  $\alpha$ -аминокислоты – спирты.

**Таблица 2.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (CAC\_1, CAC\_2 и CAC\_3:  $X = \text{NH}_2\text{COOH}$ ,  $Y = \text{OH}$ ) термодинамических параметров образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот с данными, рассчитанными в рамках метода РМЗ

Система	CAC_1 ( $X \neq Y$ )	CAC_2 ( $X \neq Y$ )	CAC_3 ( $X \neq Y$ )	Прямой расчет
$\Delta H_{298}^0$ , мон, кДж/моль				
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2\text{COOH}$			-508,65	-508,67
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}_2\text{COOH}$			-531,32	-531,33
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_2\text{COOH}$			-554,00	-554,00
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2\text{COOH}$	-576,68		-576,67	-576,68
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}_2\text{COOH}$	-599,35	-599,35	-599,36	-599,35
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NH}_2\text{COOH}$	-622,03	-622,03	-622,03	-622,04
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_2\text{COOH}$	-644,72	-644,71	-644,71	-644,71
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NH}_2\text{COOH}$	-667,39	-667,39	-667,39	-667,39
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NH}_2\text{COOH}$	-690,08	-690,07		-690,08
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NH}_2\text{COOH}$	-712,76	-712,76		-712,76
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{NH}_2\text{COOH}$	-735,44			-735,44
$S_{298}^0$ , мон, Дж/(моль·К)				
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2\text{COOH}$			473,15	473,84
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}_2\text{COOH}$			505,77	505,93
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_2\text{COOH}$			536,70	537,62
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2\text{COOH}$	570,40		569,24	569,23
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}_2\text{COOH}$	601,07	602,01	595,46	600,85
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NH}_2\text{COOH}$	633,38	632,70	637,09	632,44
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_2\text{COOH}$	664,05	664,96	660,79	663,63
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NH}_2\text{COOH}$	700,60	695,24	695,92	695,00
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NH}_2\text{COOH}$	721,53	731,97		726,31
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NH}_2\text{COOH}$	760,51	752,84		756,83
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{NH}_2\text{COOH}$	787,23			788,19
$\Delta G_{298}^0$ , мон, кДж/моль				
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2\text{COOH}$			-256,33	-256,55
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}_2\text{COOH}$			-248,12	-248,17
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_2\text{COOH}$			-239,40	-239,68
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2\text{COOH}$	-231,52		-231,17	-231,17
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}_2\text{COOH}$	-222,73	-223,01	-221,06	-222,67
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NH}_2\text{COOH}$	-214,43	-214,23	-215,53	-214,15
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_2\text{COOH}$	-205,65	-205,92	-204,67	-205,52
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NH}_2\text{COOH}$	-198,61	-197,02	-197,22	-196,94
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NH}_2\text{COOH}$	-186,93	-190,03		-188,35
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NH}_2\text{COOH}$	-180,62	-178,34		-179,53
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{NH}_2\text{COOH}$	-170,66			-170,95

Величины стандартных отклонений расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот с использованием соответствующих параметров других классов ПАВ, рассчитанных по описанным трем схемам, приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что стандартные отклонения термодинамических параметров образования мономеров  $\alpha$ -аминокислот, рассчитанных по описанным выше схемам САС\_1–САС\_3, имеют общую тенденцию к уменьшению по мере увеличения степени перекрывания молекулярных графов.

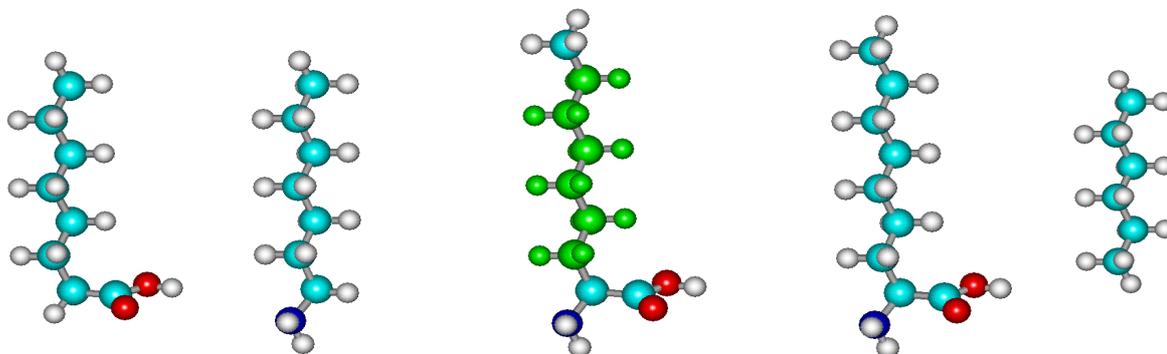
Поскольку  $\alpha$ -аминокислоты содержат две функциональные группы: карбоксильную группу и аминогруппу, то, с точки зрения суперпозиционно-аддитивного подхода, структуру  $\alpha$ -аминокислоты можно получить из соответствующих структур карбоновой кислоты и амина за вычетом алкана по описанным выше схемам САС\_1–САС\_3 ( $X \neq Y \neq Z$ ), которые в данном случае примут вид:

$$\text{САС}_1\text{а: } A(C_nH_{2n}XY) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Z), \quad (4)$$

$$\text{САС}_2\text{а: } A(C_nH_{2n}XY) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-2}H_{2n-3}Y) - A(C_{n-3}H_{2n-5}Z), \quad (5)$$

$$\text{САС}_3\text{а: } A(C_nH_{2n}XY) = A(C_{n+1}H_{2n+3}X) + A(C_{n+1}H_{2n+3}Y) - A(C_{n+2}H_{2n+5}Z). \quad (6)$$

Здесь  $X=COOH$ ,  $Y=NH_2$ , а  $Z=H$ . Графически применение данной схемы проиллюстрировано на рис. 2.



**Рис. 2.** Суперпозиционно-аддитивная схема для расчета параметров мономеров  $\alpha$ -аминокислот

Результаты расчетов термодинамических параметров образования  $\alpha$ -аминокислот с использованием трех различных классов соединений по описанным выше схемам (4)–(6) представлены в табл. 4, а стандартные отклонения описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса приведены в табл. 3.

Видно, что рассчитанные по суперпозиционно-аддитивным схемам 1а–3а значения и соответствующие результаты прямого расчета хорошо согласуются между собой. Следует сказать, что суперпозиционно-аддитивный подход не учитывает внутримолекулярного взаимодействия между карбоксильной и аминогруппой в молекуле  $\alpha$ -аминокислоты при наложении молекулярных структур амина и карбоновой кислоты.

**Таблица 3.** 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	$\Delta H_{298}^0$ 'мон', кДж/моль	$S_{298}^0$ 'мон', Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^0$ 'мон', кДж/моль	N
САС_1 – Прямой расчет				
Спирты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OH)	0,00	2,98	0,89	8
Карбоновые кислоты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=COOH)	0,01	0,73	0,22	9
Амины (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=NH <sub>2</sub> )	0,03	0,71	0,18	9
Нитрилы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y CN)	0,51	1,20	0,84	14
Эфиры (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OCH <sub>3</sub> )	1,38	1,30	1,13	10
Тиолы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=SH)	1,50	2,58	2,04	9
Алканы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=H)	0,95	2,11	1,55	14
Карбоновые кислоты-Амины-Алканы (X=NH <sub>2</sub> , Y=COOH, Z=H)	2,65 (0,02)	13,86 (0,71)	7,24 (0,22)	7
<b>Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем</b>	<b>0,39 (0,26)</b>	<b>4,18 (2,15)</b>	<b>0,53 (0,62)</b>	<b>80</b>
САС_2 – Прямой расчет				
Спирты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OH)	0,00	2,91	0,87	8
Карбоновые кислоты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=COOH)	0,01	0,80	0,24	8
Амины (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=NH <sub>2</sub> )	0,01	0,74	0,22	8
Нитрилы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y CN)	0,05	0,66	0,21	13
Эфиры (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OCH <sub>3</sub> )	1,34	1,33	1,13	11
Тиолы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=SH)	1,50	2,73	2,08	9
Алканы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=H)	1,35	0,88	1,52	13
Карбоновые кислоты-Амины-Алканы (X=NH <sub>2</sub> , Y=COOH, Z=H)	2,65 (0,02)	13,98 (0,70)	7,27 (0,22)	8
<b>Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем</b>	<b>0,41 (0,27)</b>	<b>4,09 (1,87)</b>	<b>0,53 (0,66)</b>	<b>78</b>
САС_3 – Прямой расчет				
Спирты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OH)	0,01	2,76	0,82	9
Карбоновые кислоты (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=COOH)	0,01	0,71	0,22	8
Амины (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=NH <sub>2</sub> )	1,60	0,77	1,78	9
Нитрилы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y CN)	1,34	0,76	1,46	13
Эфиры (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=OCH <sub>3</sub> )	0,05	0,43	0,16	8
Тиолы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=SH)	1,58	2,81	2,19	8
Алканы (X=NH <sub>2</sub> COOH, Y=H)	0,32	1,83	0,37	13
Карбоновые кислоты-Амины-Алканы (X=NH <sub>2</sub> , Y=COOH, Z=H)	2,63 (0,01)	12,43 (1,18)	6,79 (0,36)	6
<b>Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем</b>	<b>0,44 (0,31)</b>	<b>3,55 (1,78)</b>	<b>0,57 (0,71)</b>	<b>73</b>

**Таблица 4.** Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (САС\_1а – САС\_3а: X=COOH, Y=NH<sub>2</sub>, Z=H) термодинамических параметров образования мономеров жирных α-аминокислот с данными, рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ

Система	$\Delta H_{298}^0$ , мон, кДж/моль			
	САС_1 (X≠Y≠Z)	САС_2 (X≠Y≠Z)	САС_3 (X≠Y≠Z)	Прямой расчет
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> COOH			-511,29 (-508,66)	-508,67
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-534,00 (-531,36)	-534,01 (-531,36)	-533,96 (-531,33)	-531,33
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-556,66 (-554,01)	-556,67 (-554,02)	-556,64 (-554,00)	-554,00
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-579,33 (-576,68)	-579,33 (-576,68)	-579,30 (-576,67)	-576,68
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-602,00 (-599,35)	-602,00 (-599,35)	-601,99 (-599,36)	-599,35
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-624,67 (-622,02)	-624,67 (-622,02)	-624,66 (-622,03)	-622,04
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-647,35 (-644,70)	-647,35 (-644,70)		-644,71
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-670,03 (-667,38)	-670,03 (-667,38)		-667,39
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NH <sub>2</sub> COOH		-692,71 (-690,06)		-690,08
$S_{298}^0$ , мон, Дж/(моль·К)				
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> COOH			486,35 (473,92)	473,84
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NH <sub>2</sub> COOH	520,17 (506,31)	520,19 (506,21)	517,33 (504,90)	505,93
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NH <sub>2</sub> COOH	551,14 (537,28)	551,21 (537,23)	550,78 (538,35)	537,62
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NH <sub>2</sub> COOH	582,26 (568,40)	582,62 (568,64)	581,40 (568,97)	569,23
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NH <sub>2</sub> COOH	615,13 (601,27)	614,74 (600,76)	614,01 (601,58)	600,85
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NH <sub>2</sub> COOH	646,04 (632,17)	646,40 (632,42)	644,52 (632,09)	632,44
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NH <sub>2</sub> COOH	678,45 (664,58)	678,58 (664,61)		663,63
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NH <sub>2</sub> COOH	708,47 (694,60)	708,77 (694,79)		695,00
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NH <sub>2</sub> COOH		740,24 (726,27)		726,31
$\Delta G_{298}^0$ , мон, кДж/моль				
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> COOH			-263,36 (-256,57)	-256,55
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-255,55 (-248,31)	-255,56 (-248,28)	-254,65 (-247,86)	-248,17
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-246,83 (-239,59)	-246,86 (-239,59)	-246,69 (-239,90)	-239,68
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-238,16 (-230,92)	-238,27 (-231,00)	-237,88 (-231,09)	-231,17
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-230,02 (-222,79)	-229,91 (-222,64)	-229,68 (-222,89)	-222,67
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-221,30 (-214,06)	-221,41 (-214,14)	-220,84 (-214,05)	-214,15
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-213,03 (-205,80)	-213,07 (-205,80)		-205,52
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NH <sub>2</sub> COOH	-204,05 (-196,81)	-204,14 (-196,87)		-196,94
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NH <sub>2</sub> COOH		-195,59 (-188,32)		-188,35

Это отражается на возникновении систематической погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования α-аминокислот, средние значения которых для всех рассмотренных схем составили 2,64 кДж/моль, 13,42 Дж/(моль·К) и 7,10 кДж/моль соответственно. Учет выявленной погрешности значительно снижает величину стандартного отклонения описания (см. табл. 3) термодинамических параметров образования α-аминокислот (исправленные значения приведены в скобках в табл. 4).

Необходимо отметить, что использование суперпозиционно-аддитивного подхода применительно к определению термодинамических параметров образования α-аминокислот на основе соответствующих экспериментальных значений параметров образования аминов, карбоновых кислот и алканов можно проиллюстрировать лишь на примере энтальпии образования S-аланина ввиду

отсутствия экспериментальных данных для  $\alpha$ -аминокислот нормального строения. Таким образом, энтальпия образования S-аланина равна  $-423,1$  кДж/моль [15], а величина энтальпии, рассчитанная в рамках суперпозиционно-аддитивной схемы с использованием экспериментальных значений энтальпии образования этиламина ( $-46,0$  кДж/моль) [16], уксусной кислоты ( $-460,7$  кДж/моль) [15] и метана ( $-74,6$  кДж/моль) [15], составила  $-432,1$  кДж/моль, что лишь на 2% отличается от экспериментально найденного значения.

### Выводы

В данной работе была проиллюстрирована возможность применения суперпозиционно-аддитивного подхода к расчету термодинамических характеристик образования  $\alpha$ -аминокислот в рамках нескольких схем, использующих перекрывания молекулярных графов как внутри одного гомологического ряда рассматриваемых соединений, так и с других классов дифильных соединений. 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  $\alpha$ -аминокислот могут быть рассчитаны в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода как сумма соответствующих параметров аминов и карбоновых кислот за вычетом соответствующих характеристик алканов. Однако, суперпозиционно-аддитивный подход не учитывает внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп в молекуле  $\alpha$ -аминокислоты, что сказывается на возникновении систематической погрешности описания термодинамических характеристик образования, значение которой для энтальпии составило  $2,64$  кДж/моль, для энтропии —  $13,42$  Дж/(моль·К), а для энергии Гиббса —  $7,10$  кДж/моль соответственно.

### Литература

1. Bader, R. F. W. Atoms in molecules. A quantum theory. — Oxford: Clarendon Press, 2001. — 532 p.
2. 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. — V. 37. — С. 111.
3. 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.
4. Davis, M. I. Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Cluster Formation by Non-ionic Amphiphilies in the Aqueous Mixtures / Davis, M. I., Douheret, G. // J.Chem. Soc. Faraday Trans. — 1998. — V. 94, № 16. — P. 2389.
5. Hoiland, H. Partial Molal Volumes and Additivity of Group Partial Molal Volumes of Alcohols in Aqueous Solution at 25 and 35 degrees C. / Hoiland, H., Vikingstad, E. // Acta Chem. Scand. A. — 1976. — V. 30. — P. 182–186.
6. Zhuo, S. Is there any group additive rules in the calculation of electron correlation energies of long straight chain alkane molecules? / Zhuo, S., Wei, J., Si, W., Ju, G. J. // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 120. — P. 2575–2580.
7. Высоцкий, Ю.Б. Суперпозиционно-аддитивный подход в описании термодинамических параметров образования и кластеризации алканов и их дифильных производных / Ю.Б. Высоцкий, Е.А. Беляева, А.О. Васильев, В.Б. Файнерман, Е.В. Аксененко, Д. Вольхардт, Р. Миллер // J. Phys. Chem. В — в печати.
8. 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.

9. Vysotsky, Yu.B. 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., Aksenenko E.V., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.

10. 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.

11. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of  $n$ -Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.

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

13. Vysotsky, Yu.B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface / Vysotsky, Yu.B., Belyaeva, E.A., Vollhardt, D., Aksenenko, E.V., Miller, R. // J. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.

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

15. Dean, J. Lange's handbook of chemistry. N.-Y.: McGRAW-HILL, INC., 1999. — 1521 p.

16. Stull, D. R. The chemical thermodynamics of organic compounds / Stull, D. R., Westrum, E. F.J., Sinke, G.C... — N.-Y.: John Wiley & Sons, 1969. — 536 p.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Высоцкий Ю.Б., 2011

Надійшла до редколегії 10.02.2011

УДК 621.794.42:546.56

**В.В. Даценко** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НА МЕДИ В РАСТВОРАХ $\text{CuCl}_2$

*Изучен механизм и кинетика процессов поверхностного фазообразования на меди в кислых меднохлоридных растворах. Установлена природа образующихся анодных продуктов на меди, а также их модификации в зависимости от условий образования.*

*Ключевые слова: ионизация меди, механизм, кинетика, пассивация.*

**Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.** Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью познания их механизма, управления протеканием отдельных стадий и, следовательно, процессом в целом, необходимы знания не только о кинетических свойствах процесса, но и процесса фазообразования, протекающего на границе раздела металл-раствор. Установление природы и последовательности образования поверхностных соединений, возможности их