

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И УГЛЕХИМИИ ИМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКО»

На правах рукописи

Карташинская Елена Сергеевна

УДК 544.18:544.77

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ВОДА/ВОЗДУХ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:
д.х.н., проф. Высоцкий Ю. Б.

Донецк – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1	
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ 2D-КЛАСТЕРИЗАЦИИ	
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
ВОДА/ВОЗДУХ (литературный обзор).....	11
1.1. Квантово-механическое моделирование	13
1.2. Молекулярная механика	25
1.3. Мезошкальные подходы.....	35
ГЛАВА 2	
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ.....	42
2.1. Экспериментальное и теоретическое обоснование модели расчета	
термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ	42
2.2. Основные положения модели расчета термодинамических параметров	
кластеризации ПАВ	49
ГЛАВА 3	
АНАЛИЗ ПОРОГОВ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ	
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ	
3.1. Монозамещенные алканы.....	53
3.2. Дизамещенные алканы.....	58
3.3. Причины существования порога самопроизвольной кластеризации	
замещенных алканов.....	63
ВЫВОДЫ.....	74
ГЛАВА 4	
КВАНТОВАНИЕ УГЛА НАКЛОНА ДИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В	
КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МОНОСЛОЕ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕЖФАЗНОЙ	
ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ.....	75
ВЫВОДЫ.....	99

ГЛАВА 5

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИНЫ ЦЕПИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ.....

100	103	104	110	121
5.1.	5.2.	5.3.		
Геометрические параметры элементарных ячеек 2D-пленок α -замещенных карбоновых кислот.....	Термодинамические параметры образования бесконечных 1D и 2D- кластеров α -замещенных карбоновых кислот	Температурная зависимость термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ		
		ВЫВОДЫ.....		

ГЛАВА 6

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ПАР АЛКАНОВ.....

122	122	123	124	129	144	147	157	163	166
6.1.	6.2.	6.3.	6.4.	6.5.	6.6.	6.7.	6.8.		
Возможность внедрения алканов в монослой алифатических спиртов.....	Модель описания термодинамических параметров формирования 2D- монослоев алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов.....	Мономеры.....	Димеры	Тримеры и тетрамеры.....	Большие и бесконечные кластеры.....	Внедрение алканов в монослой неионогенных ПАВ на межфазной границе вода/пар алканов.....	Внедрение алканов в монослой алкилнитрилов на межфазной поверхности вода/пар алканов.....		
						ВЫВОДЫ.....			

ГЛАВА 7

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ
КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ВОДА/ПАР АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ

СПИРТОВ.....	168
7.1. Особенности учета молекул паробразных алканов в используемой квантово-химической модели.....	171
7.2. Мономеры и димеры.....	174
7.3. Тримеры, тетрамеры и гексамеры	186
7.4. Большие и бесконечные кластеры.....	189
7.4.1. 2D-пленки 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов	190
7.4.2. 2D-пленки 2 с доменным распределением спиртов среди алканов...	203
7.5. Условия конкурирующей кластеризации алканов из газовой фазы на поверхности воды в присутствии неионогенных ПАВ.....	205
ВЫВОДЫ.....	213
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	215
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	218

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Интерес к изучению поведения неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различных межфазных поверхностях продиктован разнообразием и возможностью варьирования свойств их пленок. Внимание к свойствам монослоев Лэнгмюра также обусловлено попытками представления строения биологических мембран через комбинацию отдельных монослоев, что делает монослои Лэнгмюра интересными объектами для исследования в рамках биофизики мембран и биосенсоров. Возможность перенесения монослоев ПАВ на различные твердые поверхности с образованием мультислоев позволило конструировать оптические, антикоррозионные, антифрикционные покрытия с predetermined свойствами.

Развитие таких экспериментальных методик как малоугловая рентгеновская дифракция, микроскопия Брюстера и атомносиловая микроскопия, УФ и ИК спектроскопия, позволили пролить свет на организацию дифильных молекул в монослое в зависимости от структуры и свойств, как самих ПАВ, так и межфазной поверхности. А начиная с 90-х годов прошлого века, с ростом аппаратных возможностей ЭВМ к экспериментальным методикам исследования добавились также расчетные методы молекулярной динамики и квантовой химии. Следует подчеркнуть, что современные квантово-химические полуэмпирические методы включают в себя кроме приближенного решения уравнения Шредингера дополнительный учет атом-атомных потенциалов и в этом смысле являются непоследовательными с точки зрения квантовой механики. Вместе с тем это дает возможность опосредованно учитывать корреляцию электронов и достаточно корректно (хотя и полуэмпирически) описывать нековалентные взаимодействия, лежащие в основе процесса образования монослоев ПАВ. Кроме того, современные полуэмпирические методы незначительно уступают в точности ряду методов *ab initio*, а также являются более выгодными с точки зрения временных затрат.

Несмотря на невозможность описания процесса кластеризации большого числа дифильных молекул с довольно длинной углеводородной цепью в рамках

полуэмпирических методов, все же можно оценить вклады взаимодействий дифильных молекул в значения термодинамических параметров образования и кластеризации малых агрегатов ПАВ. Эти вклады использованы в теоретической модели, позволяющей описать термодинамические и структурные особенности образования больших и бесконечных 2D-кластеров дифильных веществ. Ранее, в рамках данной квантово-химической модели уже была описана термодинамика кластеризации алифатических спиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, тиолов и др. на межфазной поверхности вода/воздух. Однако, дальнейшего исследования требуют вопросы влияния особенностей строения гидрофильной части ПАВ на геометрические параметры элементарной ячейки получаемых монослоев, влияния температуры и наличия в газовой фазе паров алканов на морфологические особенности пленок.

Целью исследования является теоретическое описание термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов на основе расчета параметров олигомеров в рамках полуэмпирических методов.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи исследования**:

- провести расчет термодинамических (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) параметров кластеризации ассоциатов алифатических и монооксиэтилированных спиртов, амидов карбоновых кислот, α -гидроксикислот, N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух;

- исследовать зависимость величин порога самопроизвольной кластеризации ряда неионогенных ПАВ от электронной структуры функциональных групп, входящих в их гидрофильную часть;

- выявить зависимость между структурой гидрофильной части ПАВ и углом наклона дифильных молекул в кристаллическом монослое на примере насыщенных спиртов, карбоновых кислот, амидов карбоновых кислот, α -замещенных карбоновых кислот и N-ацилпроизводных аланина;

- исследовать влияние температуры на морфологические особенности монослоев;

- выявить закономерности совместной кластеризации ПАВ и газообразных алканов на межфазной поверхности вода/пар алканов.

Метод исследования: полуэмпирический квантово-химический метод РМЗ.

Научная новизна полученных результатов. В диссертационной работе впервые проведены комплексные исследования термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Впервые в рамках теоретической модели оценены величины порога самопроизвольной кластеризации ряда моно- и дизамещенных алканов: алифатических и монооксиэтилированных спиртов, амидов карбоновых кислот, α -гидроксикислот и N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух. Самопроизвольная кластеризация данных ПАВ возможна для соединений, содержащих не менее 11-16 углеродных атомов в алкильной цепи, при стандартных условиях.

Установлено, что величина пороговой длины цепи ПАВ, обуславливающей пленкообразование, определяется не растворимостью ПАВ в воде, а электронодонорными и электроноакцепторными свойствами функциональных групп и квадратично зависит от констант заместителей. Выявлена также квадратичная зависимость порога самопроизвольной кластеризации неионогенных ПАВ от порога растворимости.

На основе квантово-химических расчетов показано, что угол наклона углеводородных цепей в монослоях дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности изменяется дискретно в зависимости от структурных особенностей межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, возникающих между молекулами в монослое, а также линейных размеров гидрофильных частей ПАВ.

Показано, что с ростом температуры и уменьшением длины углеводородной цепи ПАВ увеличивается содержание бесконечных «линейных» 1D-кластеров, приводя к разветвленности образуемого монослоя. Преимущественное

образование ассоциатов на основе димеров с «параллельным» ориентированием гидрофильных «голов» ПАВ, приводящее к формированию «линейных» 1D-кластеров, связано с большим дестабилизирующим вкладом «последовательных» взаимодействий «голов» в энергию Гиббса кластеризации, а также потерей СН \cdots НС-взаимодействий при «последовательном» ориентировании молекул с объемными гидрофильными частями.

Впервые развиваемая теоретическая модель была применена к оценке термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/пар алканов, а также возможности пленкообразования самими алканами в присутствии малых количеств ПАВ. Определены условия внедрения молекул алканов из паровой фазы в монослой неионогенных ПАВ: классы ПАВ, в монослой которых возможно внедрение алканов; разница в длинах цепей соответствующих соединений; мольная доля компонентов; структурные особенности получаемых пленок.

Практическая ценность полученных результатов. Полученные в работе результаты вносят вклад в теоретические представления о механизме образования новой двумерной фазы на поверхности раздела фаз вода/воздух и вода/пар алканов для неионогенных ПАВ. Результаты проведенных расчетов позволяют оценить геометрические параметры элементарных ячеек монослоев, прогнозировать морфологические особенности монослоев при той или иной температуре для соединений с заданной длиной цепи, а также предсказать величину угла наклона гидрофильных молекул в кристаллическом монослое относительно нормали к межфазной поверхности даже без проведения предварительных расчетов лишь на основе известной геометрии гидрофильных частей ПАВ и длины межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий. Кроме того, изучение термодинамических и морфологических особенностей совместной кластеризации гидрофильных и полностью гидрофобных парообразных соединений является важным этапом на пути теоретического исследования поведения ПАВ на жидких межфазных поверхностях вода/масло, что необходимо при моделировании поверхностей мембран и процессов транспорта в них.

Личный вклад автора заключается в выборе научного направления, научном обосновании цели и формулировании задач работы, планировании и проведении машинного эксперимента, обработке массива расчетных данных и интерпретировании результатов.

Теоретический анализ полученных результатов осуществлялся совместно с научным консультантом – д.х.н., проф. Ю. Б. Высоцким (ДонНТУ). В подготовке к публикации работ по теме диссертации участвовали соавторы: проф. Д. Фольхардт и др. Р. Миллер (Институт Макса Планка по коллоидам и поверхностям, Гольм, Германия), д.х.н., проф. В. Б. Файнерман (МФХЦ ДонНМУ) – проведение экспериментальных исследований по кластеризации ПАВ; а также к.х.н. Е. А. Беляева (Санкт-Петербургский государственный университет, РФ) – обсуждение и интерпретация результатов расчетов.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа была выполнена в Институте физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко и в Донецком национальном техническом университете в рамках госбюджетной темы МОН Украины «Влияние структурных и внешних факторов на термодинамические параметры равновесий жидкость/пар в системах, содержащих производные углеводородов», шифр Д-2-11 № госрегистрации 0111U004011, «Анализ термодинамических и морфологических параметров пленок замещенных углеводородов на поверхности раздела фаз жидкость/пар», шифр Д-15-01 № госрегистрации 0115U002654, а также в Новгородском государственном университете им. Ярослава Мудрого при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного заказа (проект № 3.3572.2017).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, представлены на: I-VI Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецк, Великий Новгород, Тверь, 2011-2016), V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, РФ, 2015); XIII and XIV Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their

Technological Applications (Kyiv, Ukraine, 2012; Zakopane, Poland, 2014); 5-th International symposium “Methods and applications of computational chemistry” (Kharkiv, Ukraine, 2013), 25th, 26th and 27th International conferences of ECIS (Berlin, Germany, 2011, Malmö, Sweden, 2012, Sofia, Bulgaria, 2013).

Достоверность результатов диссертации обеспечивается согласованием расчетных данных, полученных согласно применяемой теоретической модели, экспериментальным исследованиям, корректной постановкой исследовательских задач, апробацией на международных конференциях, публикациями основных результатов работы в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 47 научных публикациях, среди которых 1 монография, 3 главы в коллективных монографиях, 24 статьи и 19 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи разделов, выводов и списка использованных источников, содержащего 388 наименований. Общий объем работы составляет 257 страниц и содержит 45 рисунков и 17 таблиц.

ГЛАВА 1

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ 2D-КЛАСТЕРИЗАЦИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

(литературный обзор)

Несмотря на уже более чем столетнюю историю открытия мономолекулярных пленок поверхностно-активных веществ (ПАВ), интерес к их исследованию не угасает ни с экспериментальной, ни с теоретической точек зрения. Более того, развитие в 1990-х годах таких экспериментальных методик как малоугловая рентгеновская дифракция [1-3], микроскопия Брюстера [4] и атомносиловая микроскопия [5], УФ и ИК спектроскопия [6], позволили пролить свет на организацию дифильных молекул в монослое в зависимости от структуры и свойств, как самих ПАВ, так и межфазной поверхности. Это проявилось в стремительном росте публикаций, посвященных изучению структуры и свойств монослоев Ленгмюра [7], что наглядно отражено на графике зависимости количества работ по данной тематике в период с 1980 по 2014 г. (см. рис. 1.1, а). Следует отметить, что экспоненциальный рост числа публикаций в 90-х годах прошлого столетия замедлился с наступлением третьего тысячелетия. Тем не менее, интерес к данным системам присутствует ввиду возможности широкого применения моно- и мультимолекулярных пленок в электронике [8, 9], оптике [10], биоинженерии [11-13], антикоррозионной защите [14-15], а также в процессах направленной кристаллизации [16, 17], нанолитографии [18, 19] и других сферах [20]. Этот же период ознаменовался существенным увеличением работ, связанных с теоретическим описанием монослоев с привлечением различного рода методов молекулярного моделирования. Так, например, количество работ, посвященных моделированию монослоев ПАВ в рамках методов молекулярной динамики, в среднем возросло в пять раз за последнее десятилетие (см. рис.1.1, б). Подобная картина напрямую связана с широкомасштабным развитием с одной стороны компьютеров, а с другой – высокоэффективных алгоритмов, что позволило

рассчитывать системы, содержащие более миллиона атомов при вполне адекватных временных затратах.

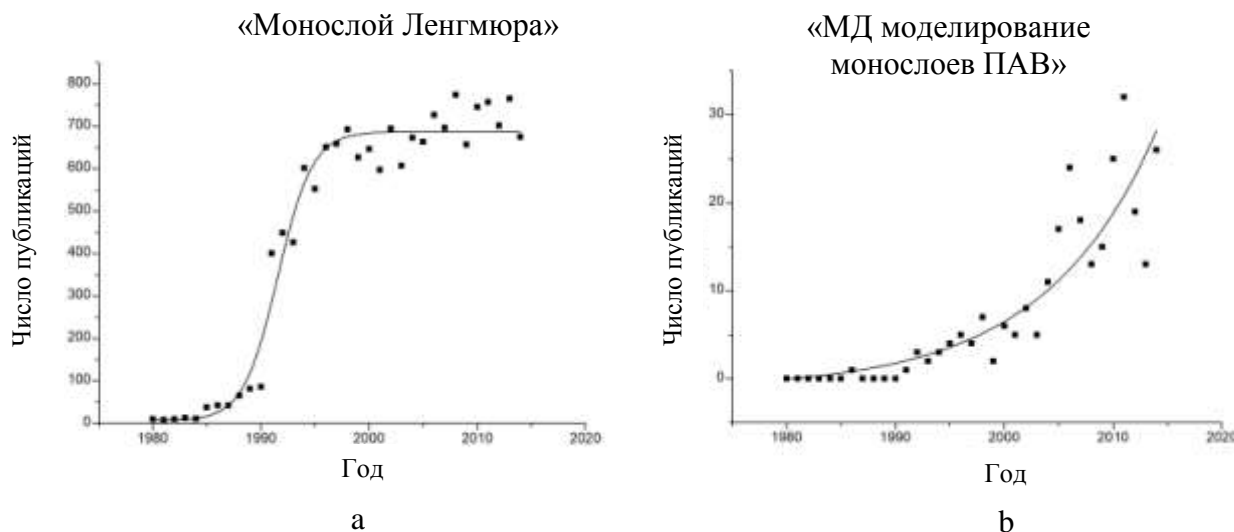


Рис. 1.1. Число публикаций в год в базе данных Web of Science 30.12.2014

Помимо молекулярной динамики для компьютерного моделирования поведения ПАВ на различных межфазных поверхностях существует огромное количество методов, отличающихся степенью детализации теоретического описания: от атомистических до континуумных (рис. 1.2). В рамках этих методов представляется возможным смоделировать процессы движения, протекающие в исследуемых системах в различных пространственно-временных масштабах: от внутримолекулярных колебаний атомов (1-10 нм, фс/пс) до описания особенностей агрегации полимерных молекул (1 мм, мкс/с). Огромное количество работ с результатами моделирования различных систем, конечно же, не поддается описанию в данном обзоре. При теоретическом описании процесса кластеризации ПАВ возникает необходимость в приближенном решении уравнения Шредингера для многоатомной системы. Это можно осуществить в рамках квантово-химических методов. Наряду с ними, динамические методы, основывающиеся на решении уравнений движения, также находят широкое применение при решении задач, связанных с кластерообразованием. В данном обзоре рассмотрены особенности применения, преимущества и недостатки этих методов при описании межмолекулярных взаимодействий, возникающих при моделировании поведения

дифильных веществ на межфазной поверхности жидкость/газ или жидкость/жидкость.

1.1 Квантово-механическое моделирование

Существующие квантово-химические методы можно разделить на неэмпирические (*ab initio*) и полуэмпирические. В неэмпирических методах все интегралы, входящие в систему уравнений Хартри-Фока, вычисляются явно и не используются никакие экспериментально определяемые параметры, кроме фундаментальных физических постоянных. При этом точность неэмпирических методов зависит от вида и количества функций, входящих в базисный набор, что в свою очередь определяет время расчета и требования, предъявляемые к ресурсам ЭМВ. Поэтому в рамках неэмпирических квантово-химических методов на современных ПК достаточно корректно можно исследовать системы, содержащие в пределах нескольких десятков атомов. Для адекватного описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ соответствующие расчеты должны быть проведены с учетом корреляции электронов [21-23]. Идеальным для описания подобных систем является метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI) и метод связанного кластера, многократно учитывающего возбужденные состояния [24]. Однако, для крупных кластеров (тем более пленок) ПАВ с длиной цепи в мономерах до 15-20 углеродных атомов реализация подобных расчетов в рамках методов *ab initio* с корректным учетом межэлектронного взаимодействия даже с использованием небольших базисов [25] затруднительна с точки зрения существующих аппаратных возможностей.

В отличие от неэмпирических полуэмпирические методы позволяют проводить расчеты для систем со значительно большим числом атомов в исследуемых системах. При этом ускорение расчетов достигается за счет замены некоторых интегралов оператора Фока экспериментально полученными параметрами, либо выражениями, полученными на их основе. В этой связи точный расчет структурных и термодинамических параметров образования мономеров ПАВ целесообразно

проводить в рамках более точных (*ab initio*) методов, а расчет их взаимодействий в кластерах проводить в рамках менее точных методик, например, на основе атом-атомных потенциалов. Подчеркнем, что современные полуэмпирические методы включают в себя кроме приближенного решения уравнения Шредингера дополнительный учет атом-атомных потенциалов и в этом смысле являются с точки зрения квантовой механики непоследовательными. Вместе с тем это дает возможность опосредованно учитывать корреляцию электронов и достаточно корректно (хотя и полуэмпирически) описывать межмолекулярные взаимодействия. Следует отметить, что точность полуэмпирических методов зависит от того, насколько близка структура исследуемых соединений к тем соединениям, которые были использованы при параметризации конкретного метода.

Альтернативой решения системы интегралов Хартри-Фока является метод, основывающийся на теории функционала плотности (ТФП). Его основным преимуществом является то, что эффекты корреляции удастся учесть сразу, не прибегая к *a posteriori* коррекции, что позволяет существенно уменьшить время расчета. Расчеты методом ТФП обычно выполняются по тем же схемам, что и в методе Хартри-Фока с той лишь разницей, что обменно-корреляционная энергия, которая не может быть вычислена аналитически, рассчитывается численно. Более ранние методы, основанные на теории функционала плотности, были пригодны для описания структуры, дипольных моментов, энергетических и колебательных свойств систем с водородными связями [26-29]. Однако их использование для систем с доминированием дисперсионных сил сомнительно, поскольку ни в одном из этих методов не был включен функционал, описывающий дисперсионную энергию Лондона [24, 30]. В настоящее время большой популярностью пользуются гибридные функционалы, где включен «точный» обменный член Хартри-Фока (например, B3LYP или M062X) и эмпирический дисперсионный член с дальнедействующей коррекцией, необходимые для правильного описания Ван-дер-Ваальсовых комплексов (например, ω B97XD) [31-33].

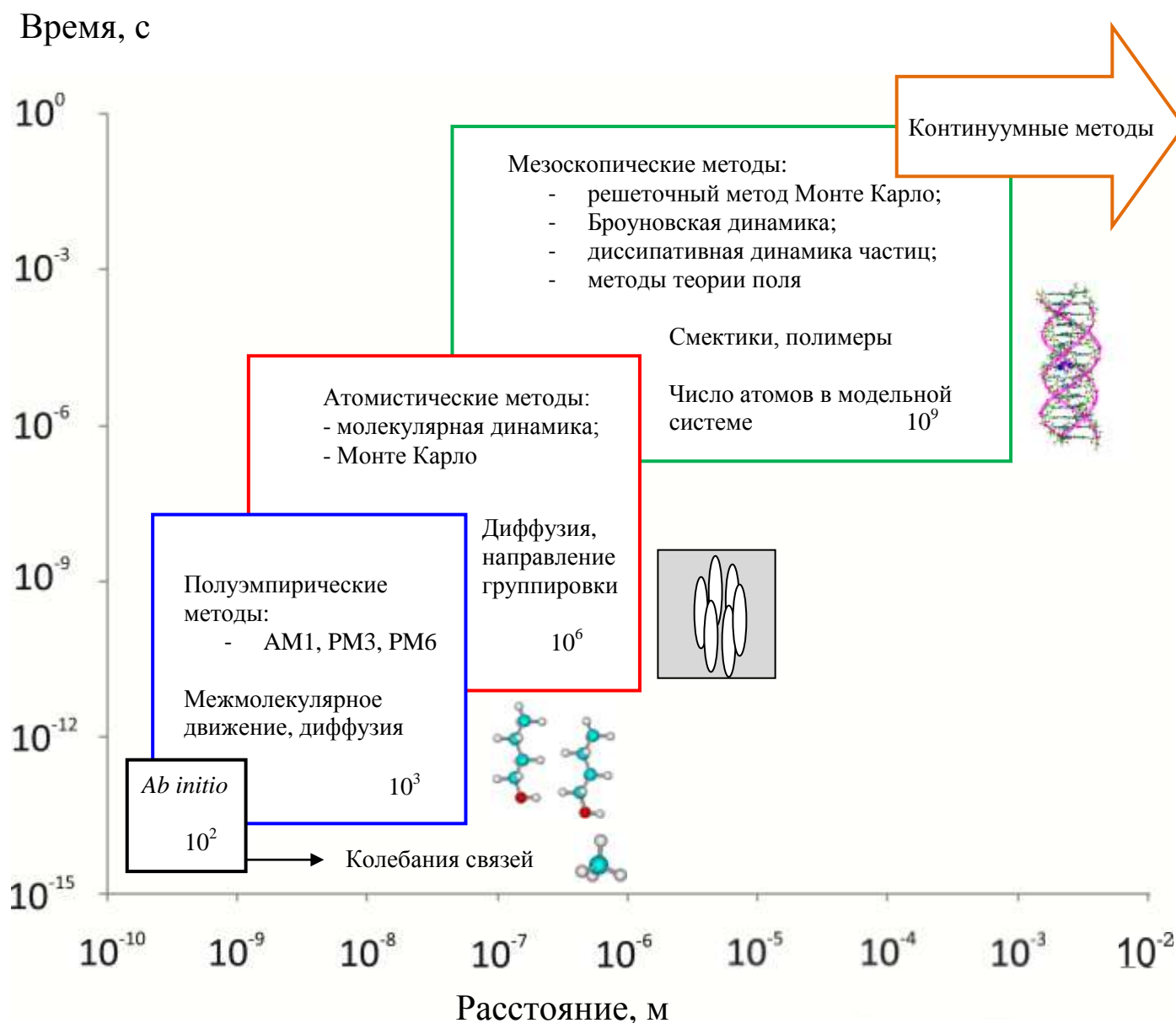


Рис. 1.2. Пространственно-временные рамки моделирования молекулярных систем

Применение методов *ab initio* при описании поведения дифильных соединений на различных межфазных поверхностях, как правило, сводится к определению наиболее устойчивых конформаций мономеров или лишь их гидрофильных частей [34], описание взаимодействий между которыми в дальнейшем уже проводится с привлечением менее ресурсоемких методов. При этом имеющиеся структурные данные по мономерам различных ПАВ чаще всего касаются первых представителей соответствующих гомологических рядов. Согласование структурных параметров

мономеров, полученных в рамках методов *ab initio*, с соответствующими результатами применения более теоретически упрощенных методов (например, полуэмпирических) позволяет в дальнейшем применить последние для получения оптимизированных структур ассоциатов ПАВ и расчета термодинамических параметров их образования и кластеризации. Например, в работе [35], посвященной расчету термодинамических параметров кластеризации алифатических амидов, был проведен сравнительный анализ структуры мономеров ацетамида, полученных в рамках неэмпирических, полуэмпирических и экспериментальных методов (см. рис. 1.3 и табл. 1.1). Из приведенных данных видно, что значения исследуемых структурных параметров ацетамида, полученные с помощью метода РМЗ, хорошо согласуются с таковыми, полученными в рамках экспериментальных методов и методов *ab initio*.

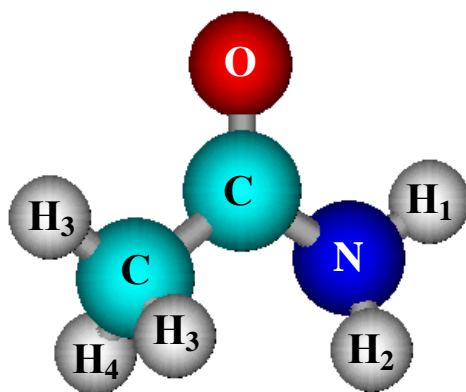


Рис. 1.3. Структура ацетамида

При оценке термодинамических параметров кластеризации α -гидрокси- и α -аминокислот в работах [36, 37] адекватность использования полуэмпирического метода РМЗ была проверена путем сравнения структурных параметров мономеров с параметрами, полученными в рамках методов *ab initio*. Так, структуры двух (из пяти установленных) наиболее энергетически выгодных конформаций молочной кислоты, приведенных на рис. 1.4, согласуются со структурами, найденными в [38] с использованием *cc-pVDZ* базисного набора в рамках SCF и MP2 уровней. В данных конформерах реализуются водородные взаимодействия $O_3 \cdots H_5$ и $O_2 \cdots H_5$ между двумя функциональными группами, отмеченными на рисунке пунктирными

линиями. При этом длины данных связей, полученные в рамках полуэмпирического метода РМЗ несколько больше таковых, оцененных в неэмпирических методах. Вместе с тем обе из рассматриваемых структур обладают меньшей энергией Гиббса образования по сравнению с остальными. При этом, как отмечается в [38], из приведенных структур молочной кислоты, Мономер 2 более энергетически предпочтителен, что согласуется с полученными результатами в методе РМЗ.

Таблица 1.1

Значения структурных параметров ацетамида

Структурный параметр	HF 6-31+G** [39]	MP2 6-31+G** [39]	PM3 [35]	Эксперимент [40]
r(C-O)	1.201	1.232	1.223	1.220
r(C-C)	1.512	1.511	1.504	1.519
r(C-N)	1.355	1.371	1.422	1.380
r(N-H ₁)	0.994	1.007	0.994	1.022
r(N-H ₂)	0.991	1.005	0.996	1.022
r(C-H ₃)	1.080	1.085	1.098	-
r(C-H ₄)	1.084	1.088	1.098	1.124
r(C-H ₅)	1.086	1.089	1.098	-
∠CCO	122.2	122.7	124.56	123.0
∠NCO	122.0	121.9	117.52	121.9
∠H ₁ NC	118.4	117.1	115.44	118.5
∠H ₂ NC	122.5	121.1	114.00	120.0
∠H ₃ NC	108.8	108.6	111.53	-
∠H ₄ NC	112.5	112.3	110.93	109.8
∠H ₅ NC	108.7	109.0	111.36	-
τNCO	181.4	179.9	176.03	-
τH ₁ NCO	2.0	10.7	18.97	-
τH ₂ NCO	178.7	167.6	152.86	-
τH ₂ CCO	27.6	30.1	5.23	-
τH ₄ CCO	149.6	151.6	125.42	-
τH ₅ CCO	-90.3	-87.8	-114.52	-

Относительно аминокислот наиболее исследованными членами гомологического ряда как с экспериментальной, так и с теоретической сторон

являются первые его представители – глицин и аланин. В работах [41] спектроскопическими методами были выявлены два возможных конформера аланина, в то время как с помощью методов *ab initio* была показана возможность существования большего числа конформеров, количество которых варьировалось в пределах от 5 до 13 в различных исследованиях [42-44]. Среди них наиболее энергетически выгодным является конформер I, структура которого хорошо согласуется с результатами квантово-химического расчета в рамках метода РМЗ (см. мономер 1 в [37]). Структурные параметры (длины связи и валентные углы) конформера I, полученные методами *ab initio*, хорошо согласуются со структурными параметрами мономера 1, что говорит о возможности применения метода РМЗ для расчета структурных характеристик α -аминокислот. В работах [42, 43] указывается, что аланин в газовой фазе находится преимущественно (до 90%) в форме конформера 1. Это же подтверждается и расчетами, проведенными на основе полученных в методе РМЗ термодинамических данных образования шести конформаций аланина, показавшими, что аланин преимущественно находится в форме конформеров 1 и 2 (52 и 25 % соответственно). Все вышесказанное обосновывает возможность применения полуэмпирического метода РМЗ в дальнейших расчетах оптимизированной геометрии и термодинамических параметров образования ассоциатов ПАВ.

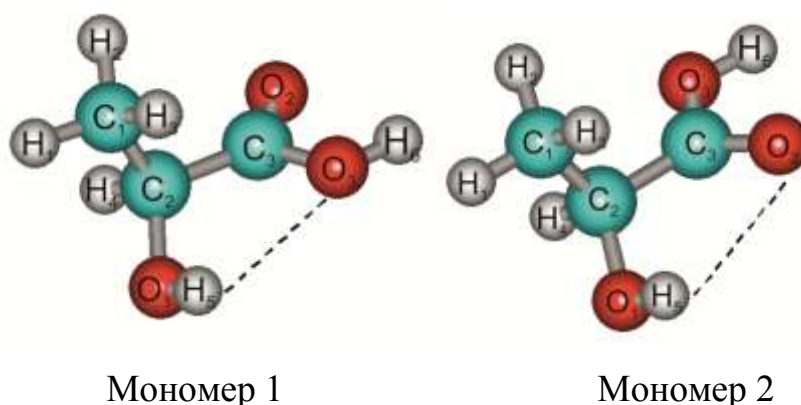


Рис. 1.4. Структура молекул молочной кислоты

Следует отметить, что достаточно большое количество работ посвящено оценке энергии и длины нековалентных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -связей с помощью неэмпирических

методов на примере димеров первых представителей гомологического ряда алканов. Именно дисперсионная составляющая Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между алкильными группами углеводородных цепей молекул ПАВ (СН \cdots НС-взаимодействия) в основном определяют возможность образования и структуру монослоя ПАВ с заданной длиной гидрофобного остова [45]. Рассматриваемые СН \cdots НС-взаимодействия относятся к дисперсионным. В литературе имеются доказательства существования таких взаимодействий, возникающих в димерах молекул алканов. Так, например, в работе [46] детально рассмотрены взаимодействия, возникающие в димерах метана, этана, пропана, бутана, изобутана, с точки зрения методов валентных связей и молекулярных орбиталей. Авторы показывают, что стабильность димера метана достигается за счет структур, имеющих орбитали, отвечающие за чередование зарядов С $^+$ Н $^-$ \cdots Н $^+$ С $^-$ и С-Н $^+$ \cdots Н-С $^+$. Для димеров более длинных алканов характерен иной механизм. Дисперсионные взаимодействия проявляются через реорганизацию связывающих электронов двух взаимодействующих С-Н-связей в Н \cdots Н и С \cdots С-связи.

Как правило, нековалентно связанные кластеры характеризуются энергией связывания в несколько килокалорий на моль и расстоянием между мономерами более 2 Å [24]. При этом энтропия всегда играет доминантную роль в нековалентных взаимодействиях, ее изменение в процессе кластерообразования всегда отрицательно, а вклад $T\Delta S$ соизмерим со вкладом энтальпии кластеризации в энергию Гиббса процесса. В работах [47, 48], посвященных изучению димеров метана показано стабилизирующее действие СН \cdots НС-взаимодействий в пределах 1.7 кДж/моль. Энергия димеризации метана и этилена, полученная с помощью метода CCSD(T), была рассчитана в работах [49, 50] на уровне 2.22 и 6.31 кДж/моль, что неплохо воспроизводится расчетными данными Monteiro и Firme [33] для димеров алканов от метана до гексана: $-(0.84-22.57)$ кДж/моль. Это составляет $-(0.84-2.82)$ кДж/моль на одно СН \cdots НС-взаимодействие. В работах [51, 52] энергия СН \cdots НС-взаимодействий во фрагментах ДНК была оценена в пределах 3.3-16.7 кДж/моль. Эти значения энергий СН \cdots НС-связей хорошо согласуются с таковыми, полученными в рамках метода РМ3: 2.81-4.93 кДж/моль [53]. В его поздних

параметризациях PM6 и PM7 энергии СН \cdots НС-связей составили 9.20 и 4.18 кДж/моль соответственно.

Расчеты, проведенные в рамках методов *ab initio* [29, 54], показали, что длина межмолекулярных СН \cdots НС-связей колеблется в пределах 2.167–2.992 Å, в то время как длина внутримолекулярных СН \cdots НС-связей составила 1.976–1.985 Å. По данным Monteiro и Firme [33] длина межмолекулярных СН \cdots НС-связей находилась в пределах 2.358–2.521 Å. Эти значения несколько выше, чем значения расстояний между атомами водорода метиленовых фрагментов алкильных цепей взаимодействующих молекул, полученных в рамках полуэмпирического метода PM3 в пределах 1.7–1.8 Å [55]. При этом экспериментальное значение длины СН \cdots НС-связей колеблется в пределах 1.7–2.2 Å, что короче удвоенного Ван-дер-ваальсовского радиуса атома водорода [53, 55]. Анализ адекватности результатов применения ряда полуэмпирических методов, рассмотренных в работе [57], показал, что использование более новых полуэмпирических методов PM6 и PM7 приводит к занижению длин СН \cdots НС-связей (1.7 Å и 1.5 Å соответственно). Это на 0.3–0.5 Å короче длин СН \cdots НС-связей, полученных в рамках метода MP2, хотя и он несколько переоценивает дисперсионные взаимодействия [58].

В работе [59], посвященной изучению взаимодействий, возникающих между цепями *n*-алканов в рамках теории функционала плотности, выявлено, что расстояние между атомами углерода, вовлеченными в образование СН \cdots НС-связей, составляет 3.96–4.09 Å. Учитывая длину ковалентной связи С–Н, длина СН \cdots НС-связей составила 1.78–1.91 Å. Известны работы, в которых указывается, что введенные в метод PM3 атом-атомные потенциалы несколько преувеличивают силы притяжения между углеводородными остовами молекул [60], что сказывается на занижении методом PM3 значения длин межмолекулярных СН \cdots НС-связей. В работах Metzger [61], посвященных расчетам *ab initio* для димеров метана и неопентана, было показано, что на поверхности потенциальной энергии димеров метана и неопентана имеются минимумы, отвечающие возникновению СН \cdots НС-взаимодействий, но глубина этих минимумов примерно в 2 раза ниже, чем для минимумов, полученных в методе PM3.

Существуют также исследования Ван-дер-Ваальсовых комплексов с позиции теории Бадера. Например, в работе [62] были рассмотрены димеры метана, силана, а также гидридов других элементов четвертой группы. Так, распределение зарядов на атомах водорода и углерода в димере метана составили 0,183 и -0,733 соответственно, а для силана -0,211 и 0,847 для атомов водорода и кремния соответственно. Авторы приводят расчетные данные для димера силана с наличием критических точек связей и распределением электронной плотности, указывающем на наличие слабых связей SiH \cdots HSi. Расчет структур димеров метана в рамках MP2 с коррекцией BSSE и 6-311++G(3df,3pd) базисом дал следующие результаты по энергии их диссоциации в пределах 0,52-1,6 кДж/моль в зависимости от топологии димеров. Длина CH \cdots HC-связей составила 2,50-3,03 Å.

Изучение димеров алканов от метана до гексана с точки зрения теории атомов в молекуле в работе [33] выявило наличие критических точек связей CH \cdots HC и распределением зарядовой плотности в них, указывающим на наличие взаимодействий между системами с закрытыми электронными оболочками.

Существуют также работы, посвященные изучению ассоциации полигидранов [63] в рамках методов MP2 и MP4 с использованием базиса 6-311++G(3df,3pd). Для димера метана, рассчитанного в качестве образца, длина CH \cdots HC-связи составила 2,5 Å, а энергия 0,52 кДж/моль. Длина связей CH \cdots HC в димерах полигидранов составила 2,114-3,197 Å, хотя для фуллерена они были существенно короче 1,73 Å. Следует отметить, что существуют и экстремально короткие внутримолекулярные CH \cdots HC-связи, как, например, в C₅₉H₅₆ (1,126 Å) [64], которые оказались короче ранее зафиксированного рекорда 1,566 Å для димера (3,5-*трет*-бутилфенил)метана [65].

В работе [66] авторы исследовали нековалентные взаимодействия, возникающие в димерах воды, метана и бицикло[2,2,2]октена. Для их идентификации были построены графики s (приведенный градиент плотности) – ρ (электронная плотность), а также $s - \text{sign}(\lambda_2)\rho$. Так, для димера метана был зафиксирован пик в области низких s и ρ , указывающий на наличие между

мономерами нековалентного взаимодействия. Его слабо связывающий характер был подтвержден на графике $s - \text{sign}(\lambda_2)\rho$.

Изучение межмолекулярных взаимодействий квантово-химическими методами проводилось также для димеров силанов [67] и для перфторированных углеводородов [68, 69]. При этом, так же как и в случае $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, сила притяжения между фтороуглеродными цепями в $\text{CF}\cdots\text{FC}$ -связях, оцененная в рамках полуэмпирического метода AM1, была завышена по сравнению с результатами *ab initio* [70]. Энергия $\text{CF}\cdots\text{FC}$ -взаимодействий в димере CF_4 , рассчитанная с помощью метода CCSD(T), примерно в полтора раза выше, чем в димере метана, и составила 3.26 кДж/моль [71]. Кроме того, $\text{CF}\cdots\text{FC}$ -связи характеризуются большей жесткостью, что обуславливает возможность протекания самопроизвольной кластеризации фторированных ПАВ с меньшей длиной фтороуглеродной цепи, чем соответствующих углеводородных ПАВ, а также сказывается на большей жесткости и структурной упорядоченности кристаллических монослоев [72-74].

Zhao и Truhlar [75] изучали точность методов теории волновой функции (G3SX, CBS-QB3, G3SX(MP3), MССМ/3 и BMC-CCSD), теории функционала плотности (MC3BV, MC3MPW, MC3MPWB, MCCO-MPW и MPWB, MCUT-MPW и MPWB, MCQCISD-MPW и -MPWB, MCG3-MPW и -MPWB) и комбинированных методов CWFDFТ с различными временными затратами при оценке энергии нековалентных взаимодействий N^7 , N^6 , N^5 и N^4 , где N – это число атомов в системе. Из рассмотренных методов MCCO/3 является наилучшим на всех уровнях временных затрат, MCG3-MPWB и MCQCISD-MPWB показали хорошие результаты на уровнях N^7 и N^6 , а M05-2X/MG3S (с CP коррекцией) является наилучшим одноуровневым методом для расчета энергий связывания Ван-дер-Ваальсовых комплексов.

Особого внимания заслуживает обзор Mardirossian и Head-Gordon [76], посвященный анализу результатов, полученных с использованием двухсот функционалов плотности, касающихся расчета нековалентно связанных систем, энергии изомеризации, термодимических параметров и высоты энергетических барьеров. В целом авторы подитожили, что наиболее многообещающим является

ω B97M-V функционал, относящийся к категории гибридных мета-GGA функционалам с VV10 нелокальной корреляцией, созданный с использованием комбинаторного подхода. К этой же категории относятся и ω M05-D, M06-2X-D3, MN15, показавшие также достойные результаты. Среди локальных GGA-функционалов рекомендованы B97-D3, revPBE-D3 и BLYP-D3. А среди мета-GGA-функционалов в тройку лидеров входят B97M-rV, MS1-D3 и M06-L-D3. Для описания нековалентно связанных систем (димеров и более крупных кластеров) наилучший результат показал расчет с использованием уже упомянутого выше лидера – ω B97M-V функционала, а также M08-SO. Среднеквадратическая погрешность описания энергетических параметров для этих систем варьируется в пределах 0,18-0,91 ккал/моль. Новейшие работы с применением метода функционала плотности в области описания характеристик 2D-систем на различных поверхностях, конечно же, задействуют функционалы с различного рода коррекцией эффектов дисперсионного взаимодействия [77-79].

Анализ точности различных квантово-химических методов (MP2, MP3, SCS-MP2, SCS(MI)-MP2, MP2.5, MP2.X, MP2C, DFT-D, DFT-D3 (B3-LYP-D3, B-LYP-D3, TPSS-D3, PW6B95-D3, M06-2X-D3) и M06-2X, а также полуэмпирических методов расширенных для учета дисперсионных и водородных взаимодействий: SCC-DFTB-D, PM6-D, PM6-DH2 и PM6-D3H4) для описания больших нековалентно связанных комплексов на примере димеров октадекана и ассоциатов азотистых оснований, был выполнен Sedlak и соавт. [80], выявил следующее. Наиболее точным среди рассмотренных является метод MP2.5, погрешность которого по сравнению с CCSD(T)/CBS составляет 4%. Сам же метод CCSD(T)/CBS, выбранный в качестве стандарта, имеет погрешность описания нековалентно связанных систем 2,5% (на примере димеров HF) по сравнению с экспериментальными данными [81]. Также по соотношению “затраты/результат” хорошо зарекомендовал себя метод MP2C [82]. Из семейства методов теории функционала плотности хорошие результаты показал метод B-LYP-D3 (погрешность 8%). Eshuis и Furche [83] также рекомендуют приближение случайных фаз (RPA), беспараметровый пятиступенчатый функционал для реакций, протекающих под воздействием средне- и дальнедействующих

нековалентных взаимодействий. Исследованные полуэмпирические методы проигрывают в точности описания тестовых систем (погрешность 25%), однако находятся в одном ряду с такими более затратными по времени методами как SCS(MI)-MP2, M06-2X и MP2 и лишь в два раза проигрывают в точности методам теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия [84]. Как показали исследования [83], точность методов DFT-D3/PBE и M06-2X при оценке энергии взаимодействия димеров насыщенных и ненасыщенных углеводородов составляет 17%. В [85] отмечается, что качество расчетов в полуэмпирических квантово-химических методах, расширенных с помощью коррекции второго поколения для учета дисперсионных и водородных связей, достигает точности методов на основе теории функционала плотности и теории волновой функции за более короткое время и для больших систем. Методы PM6, OM3 и SCC-DF-TB существенно более точные, чем, например, AM1, а наилучший результат для нековалентно связанных кластеров дает метод PM6-DH2. К преимуществам этих методов также можно отнести их возможность описывать квантовые эффекты, а также использовать «на лету» в *ab initio* МД моделировании. Следует, однако, иметь ввиду упомянутый выше факт того, что методы PM6 и PM7 занижают длину СН \cdots НС-связей. В связи с этим их использование при расчете структурных параметров элементарных ячеек агрегатов остается под вопросом [86]. Вместе с тем, возможность расчета систем с намного большим числом атомов, чем в методах теории функционала плотности и теории волновой функции, за существенно меньшее время, делает полуэмпирические методы серьезными кандидатами для проведения расчетов структуры Ван-дер-Ваальсовых комплексов. Следует подчеркнуть, что ни один из описанных квантово-механических методов не в состоянии описать процесс агрегирования большого числа молекул ПАВ с довольно длинным углеводородным остовом, не говоря уже об образовании 2D-пленок. Однако, как будет показано в последующих разделах, возможно построение модели, использующей вклады межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в малых кластерах и оцененных с помощью полуэмпирического квантово-химического

метода РМЗ, при расчете термодинамических параметров образования монослоев ПАВ.

1.2 Молекулярная механика

Среди методов молекулярной механики можно выделить метод молекулярной динамики (МД), метод броуновской (ланжевеновской) динамики и метод Монте Карло. Эти методы различаются степенью детализации описания движения молекул, которая снижается от метода молекулярной динамики к методу Монте Карло, что в свою очередь приводит к снижению затрат расчетного времени и увеличению числа атомов в исследуемых системах. Среди методов молекулярной механики, которые находят широкое применение при описании поведения дифильных веществ на различных межфазных поверхностях, можно отметить метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики. В отличие от метода МД, метод Монте-Карло позволяет вычислять лишь физические величины, статистически усредненные по цепочкам состояния, но не динамические величины, зависящие от времени. Возможность метода МД исследовать динамические процессы (трансляционное и вращательное движение молекул, конформационные переходы) сопряжена с необходимостью вычисления кроме энергии еще и трех компонент сил, что сопряжено с существенным увеличением расчетного времени на каждом шаге вычислений. Тем не менее, по сравнению с полуэмпирическими и неэмпирическими методами методы молекулярной динамики сокращают расчетное время многоатомных систем на 1-4 порядка [87].

Метод молекулярной динамики успешно применяется при исследовании физико-химических свойств конденсированных веществ. К преимуществам метода можно отнести возможность описания, как структурных особенностей исследуемой системы, так и ее термодинамических характеристик. Метод МД позволяет произвести конформационный анализ [88] молекул, их подвижность, устойчивость молекулярных комплексов. Эти параметры могут быть полезны при интерпретации экспериментально полученных данных с помощью методов квантовой радиофизики.

Для успешного проведения моделирования следует построить модель системы, которая включает в себя следующие части: 1) пространственное разрешение модели; 2) потенциал взаимодействия частиц; 3) размер системы; 4) метод моделирования состояния системы и ее эволюции. Выбор типа моделируемых частиц зависит от решаемой задачи. При моделировании поведения ПАВ и полимеров на различных межфазных поверхностях, как правило, используют атомарные модели или модель «грубых зерен». Последняя является относительно новой и популярной при моделировании поведения достаточно больших ПАВ или полимеров на очень больших интервалах времени, когда исследуемая молекула представлена в виде совокупности «зерен на пружинах», каждое из которых представляет собой одну или несколько атомных группировок [89].

Метод молекулярной динамики – это численный метод моделирования, основанный на прямом расчете координат и скоростей большого количества частиц (атомов, молекул) в процессе временной эволюции системы и определении необходимых ее характеристик. Пионерами в данной области являются Alder и Wainwright, которые в конце 50-х годов XX века, провели моделирование поведения всего лишь 32 жестких сферических частиц [90]. Большое количество ранних работ, использующих метод МД, связано с исследованиями структуры, уравнения состояния, свойств переноса жидкостей на примере систем с количеством частиц в пределах 5000 [91-95]. Сегодня развитие компьютеров вместе с высокоэффективными алгоритмами позволяет рассчитывать системы, где число частиц в системе превышает миллион. Однако, при моделировании поведения ПАВ даже в системах с числом молекул в пределах нескольких сотен были получены интересные результаты, связанные со структурой дифильных монослоев [96] и межфазной поверхностью [88], особенностями сольватации гидрофильных частей молекул ПАВ [97], возникновением водородных связей [98], критической концентрацией мицеллообразования, агрегационным числом, а также оценкой поверхностного натяжения на межфазной поверхности [99-101]. В частности, в работе [102] было показано, что для адекватного описания структурных

особенностей монослоя тиоспиртов МД моделирование должно быть проведено в системах, содержащих более 100 молекул ПАВ.

При проведении моделирования важным является выбор силового поля, которое могло бы быть адекватным при описании молекулярных систем с нековалентными связями (в частности, дисперсионными взаимодействиями), играющими ключевую роль в процессе кластеризации. В работе [49] авторы проводили сравнительный анализ следующих силовых полей: MM2*, MM3*, OPLSA*, OPLSAA, MMFF. Сравнение расчетных данных с *ab initio* результатами пражской лаборатории Хобзы [103] показало, что наиболее близкие результаты к принятым за стандарт получены для следующих силовых полей: OPLSAA и MMFF по энергии взаимодействия и MM3*, OPLSA*, OPLSAA по геометрии Ван-дер-Ваальсовых комплексов. Jalkanen и соотр. также отметили адекватность силового поля OPLSAA при описании нековалентных взаимодействий, возникающих между молекулами углеводов [104].

Большое количество моделируемых и экспериментально изучаемых монослоев являются источником информации о влиянии состава монослоя на его физико-химические свойства. Поверхностное давление, дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость и другие свойства определяются структурными особенностями ПАВ и пространственной организацией молекул жидкой фазы на микроуровне. Для этих целей полноатомное МД моделирование является наиболее подходящим, поскольку традиционные феноменологические исследования в данном случае неэффективны. Так, в работе [89] Shushkov и соавт. провели исследование диэлектрических параметров (тангенциальных к межфазной поверхности) для модельных монослоев на основе фосфолипидов и диглицеридов карбоновых кислот на межфазной поверхности вода/вакуум в зависимости от площади, приходящейся на молекулу в монослое. Авторы выявили тенденцию к уменьшению общей тангенциальной восприимчивости с уменьшением свободы движения ПАВ при сжатии монослоя.

В работах [99, 105-108] метод МД использовался для оценки поверхностного натяжения различных ПАВ и критической концентрации мицеллообразования.

Моделирование поведения этилового спирта, проведенные Tarek и соавт. [99], дали адекватное ориентирование молекулы ПАВ на межфазной поверхности: гидрофильной частью в водную фазу, а гидрофобной в воздушную, а также зафиксировали повышенную плотность воды в слое под гидрофильными группами молекул спиртов, что объясняется возникновением большого количества водородных связей. Однако предсказанное значение поверхностного натяжения почти в полтора раза превысило экспериментально зафиксированное значение. Young и Sun [105] проводили МД моделирование алкилсульфатов натрия (с длиной цепи 16, 18 и 22 атома углерода) в рамках модели «грубых зерен», которая на несколько порядков сокращает расчетное время по сравнению с атомистической моделью. Полученные ими результаты выявили образование устойчивых олигомеров, предшествующих формированию мицелл для ПАВ с длиной цепи 16 углеродных атомов. Эти же системы были объектами изучения в [106], с той лишь разницей, что длина цепи алкилсульфатов натрия составляла 6, 9 и 12 углеродных атомов. Для данных ПАВ был зафиксирован переход от сферических мицелл к палочкоподобным при определенном значении агрегационного числа, которое возрастает с ростом длины цепи молекулы. Интересными представляются результаты работы [107], в которой вопреки устоявшимся традициям, было выявлено определяющее влияние паровой фазы на значение поверхностного натяжения в случае летучего ПАВ. Анализ энергии взаимодействия между собственно молекулами ПАВ (когезия) и между молекулами ПАВ и водой (адгезия) был выполнен в работах [109, 110]. Авторы показали, что основополагающий вклад в когезионное взаимодействие вносят Ван-дер-Ваальсовы силы, что согласуется с разрабатываемой нами моделью описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ.

Большое количество работ посвящено исследованию поведения ПАВ на межфазной поверхности вода/масло [108]. Хи и соавт. исследовали влияние гидрофильной части ионогенных ПАВ на межфазное поверхностное натяжение. Моделирование было проведено с помощью методов квантовой механики и молекулярной динамики и выявило следующую зависимость. Введение в

гидрофильную часть ПАВ атомов кислорода, бензольного кольца и оксиэтиленовой группы способствует повышению ее полярности, что сказывается на росте взаимодействия с молекулами воды. В свою очередь это приводит к повышению энергии образования межфазной поверхности, увеличению ее толщины и уменьшению межфазного поверхностного натяжения. Авторы работы [111] исследовали влияние структуры гидрофильной части ПАВ, содержащего ароматическое кольцо, на поверхностное натяжение на межфазной поверхности вода/масло. Было выявлено, что соизмеримость размеров «голов» и «хвостов» ПАВ обеспечивает ультранизкое межфазное натяжение в исследованных системах. При моделировании поведения оксиэтилированных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/масло [112] было выявлено, что в присутствии масляной фазы толщина монослоя больше (молекулы ПАВ находятся в более вытянутой конформации), гидрофобные цепи более вертикально ориентированы относительно межфазной поверхности. При этом масляная фаза оказывает влияние на снижение трансляционного и реориентационного движения молекул воды в гидратном слое вблизи гидрофильных частей гидрофильных молекул.

Исследование межфазной поверхности вода/масло представляет интерес также с позиции транспорта веществ через поверхности. В работе [113] проведен анализ чувствительности свойств межфазной поверхности вода/декан от параметров, входящих в потенциал Ленарда-Джонса. Так, резкость межфазной поверхности значительно изменяется с уменьшением параметра ϵ в описании межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Это дает возможность воспроизводить достаточно точно экспериментальное значение межфазного поверхностного натяжения.

С целью оценки энергетического барьера поверхности Gupta и сотр. [114] исследовали систему гескадекан/вода с оксиэтилированными ПАВ различной длины цепи. Они показали, что основной вклад монослоя ПАВ на межфазной поверхности в энергетический барьер вносит стерическое отталкивание, вызванное локальным повышением плотности в монослое. Эти локальные повышения плотности и связанные с ними значения энергетического барьера характерны для гидрофильных

соединений с более длинными цепями. Как следствие, механизм транспорта веществ между фазами связан с возникновением короткоживущих пор в монослое.

Метод МД адекватен при определении структурных параметров монослоев на различных межфазных поверхностях, в частности, для оценки угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. Dao и Evans проводили моделирование монослоев спиртов с длиной цепи 29-31 углеродных атомов при температурах ниже нуля и выявили, что они агрегируются гексагонально со следующими значениями геометрических параметров элементарной ячейки: $a = 5.1-5.6 \text{ \AA}$; $b = 7.7-8.1 \text{ \AA}$ [115, 116]. Естественно, что температурные условия, принятые при моделировании поведения данных ПАВ, далеки от стандартных. Тем не менее, эти результаты довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными [117] и результатами квантово-химических расчетов в методе PM3 [118]. Моделирования монослоев октадеканола, проведенные в работах [96] и [119], выявили следующие закономерности. Взаимодействия между углеводородными цепями ПАВ, а также между их функциональными группами усиливается с увеличением поверхностной плотности молекул монослоя. Это в свою очередь приводит к структурированию образующегося монослоя, в котором молекулы находятся практически в полностью вытянутом виде, обеспечивая максимальную толщину монослоя и практически вертикальное ориентирование молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. Рост температуры приводит к большей подвижности молекул ПАВ, их более наклонному ориентированию относительно нормали к межфазной поверхности и росту числа *gauche*-конформаций в углеводородной цепи. Описанные результаты для спиртов согласуются и с выводами, полученными при моделировании анионных алкилсульфатов натрия [120, 121] и катионных бромидов алкилтриметиламмония [116]. Кроме того, в последней работе авторы зафиксировали меньшую глубину погружения гидрофильной части гидрофильной молекулы в водную фазу с ростом температуры. В работе [97] авторы определили, что в среднем в гидратации гидрофильной части ПАВ участвует 2,25 молекул воды. В работах [123, 124] было исследовано пленкообразование ионных жидкостей на основе алкилимидазола на поверхности раздела фаз вода/воздух в рамках методов молекулярной динамики.

Вопрос погружения полярной группы в полярную фазу рассмотрен в различных интерпретациях и имеет различные решения. Одним из них является следующее предложение: уровень погружения дифильной молекулы в водную фазу зависит главным образом от полярности гидрофильной группы и длины углеводородной цепи. Это согласуется в какой-то мере с результатами исследований Nan [125], который изучал бислой аскорбилпальмитата в рамках молекулярной динамики. Он выявил, что чем выше полярность гидрофильной части ПАВ, тем большее число водородных связей возникает у нее с молекулами воды. В работе [126] была предложена новая модель, позволяющая оценить степень погружения гидрофильной «головой» ионогенного ПАВ на межфазной поверхности вода/масло. Авторы этой работы установили, что с ростом длины цепи углеводорода, формирующего масляную фазу, все меньшее число молекул ионогенного ПАВ погружаются в водную фазу глубже размера гидрофильной «головой». Вопрос погружения «головой» ПАВ также затрагивается и в работе Ergin и соавт. [127], которые изучали смешанные системы катионных и анионных ПАВ. Они выявили, что для систем, характеризующихся синергетическим действием, полярные «головы» ориентируются преимущественно (92%) в первом молекулярном слое. В то время как для несинергетических систем характерно погружение дифильных молекул и более глубокие слои (до 20%).

В ряде работ [96, 128, 129] были оценены углы наклона молекул оксиэтилированных ПАВ с различной длиной цепи, а также при различных значениях поверхностного давления на молекулу в монослое. С ростом поверхностного давления дифильные молекулы ориентируются все более вертикально к межфазной поверхности. При этом наличие *gauche*-эффектов характерно в большей степени для концевых фрагментов углеводородных цепей ПАВ [133]. Следует также отметить, что углы наклона гидрофильных и гидрофобных фрагментов оксиэтилированных ПАВ различаются [131, 134-137], что, вероятно, объясняется бóльшим взаимодействием этоксигрупп с молекулами воды. Результаты моделирования Shi и соавт. [131] показали, что с уменьшением площади на молекулу монослоя возможен частичный выход этиленоксидных звеньев из

водной фазы, в то время как такой выход для ионогенных ПАВ (например, додецилсульфата натрия) невозможен. В работе [138] было проведено моделирование поведения этоксилированных ПАВ с различной длиной цепи C_nE_5 ($n=8, 12, 18$). При достаточно высоких концентрациях молекулы с более короткими цепями образуют хемисферы, а более длинноцепочечные соединения – хемицилиндры, радиус которых прямо пропорционален длине цепи. Аналогичная картина характерна и в случае организации C_nE_m на поверхности графита [139]. Следует отметить, что моделирование структуры этоксилированных ПАВ с малым числом этиленоксидных звеньев ($C_{18}E_1$) дало несколько иные результаты. Дифильные молекулы в получаемых монослоях практически перпендикулярно ориентированы относительно межфазной поверхности [140], что также согласуется с результатами квантово-химических расчетов в рамках полуэмпирического метода PM3 [141].

Моделирования поведения ионогенных ПАВ выявили следующие особенности их агрегирования на межфазной поверхности вода/воздух. Shelly и сотр. установили, что благодаря электростатическому отталкиванию между ионными гидрофильными частями молекул мыла и окружающей гидратной оболочкой происходит значительная перестройка и изменения в упаковке алкильных цепей [142]. Это приводит к тому, что получаемая межфазная поверхность является искривленной с высоко динамичными структурными особенностями, которые не представляется возможности зафиксировать экспериментально. МД исследования смесей ионогенных и неионогенных ПАВ (например, додецилсульфат натрия – додеканол) [143] выявили, что бóльшая структурная упорядоченность молекул спиртов в смешанном монослое характерны для случая, когда молекулы спиртов сгруппированы вместе в виде островков в поле молекул додецилсульфата натрия. Если же молекулы спиртов равномерно распределены среди додецилсульфата натрия, то они ориентируются более наклонно к межфазной поверхности. Иные результаты были получены при моделировании поведения ионогенных (додецилсульфат натрия и додецилтриметиламмоний бромид) и неионогенных ($C_{12}E_8$) ПАВ в присутствии кремнийсодержащего полимера [116]. Исследования

показали, что монослои ионогенных ПАВ, сформированные в присутствии полимера, являются более упорядоченными и в меньшей степени наклонены к межфазной поверхности, чем сформированные на чистой воде. Совсем противоположная картина характерна для неионогенного $C_{12}E_8$. Вероятно, стабилизирующее действие полимера на монослой ионогенных ПАВ можно объяснить тем, что взаимодействия, возникающие между гидрофильной частью ионогенного ПАВ и структурными звеньями полимера более предпочтительны, чем с молекулами водной фазы. Это приводит к некоторой пространственной фиксации ПАВ на межфазной поверхности.

В работе [140] авторы исследовали поведение $C_{18}E_1$ в низкой концентрации на поверхности воды с добавками поливинилпироллидона. Результаты МД моделирования показали, что сам полимер также проявляет поверхностную активность, и в случае, когда концентрация ПАВ мала, стабилизирует получающуюся пленку собственным монослоем, формируя так называемый бислой. Получающаяся система весьма эффективна в качестве меры препятствования испарения воды в резервуарах, поскольку в таких системах было зафиксировано снижение мобильности молекул воды в поверхностном слое. Подобным эффектом также обладают смеси спиртов с этоксилированными спиртами (например, $C_{18}H_{37}OH$ и $C_{18}E_1$) [103]. Моделирование таких систем выявило дополнительное водородное связывание между гидрофильными группами ПАВ и молекулами воды.

В последние годы особенную популярность метод МД приобрел при исследовании свойств чистых липидных мембран и дифильных веществ легких [144, 145], а также при наличии в системе канцерогена или фармагента [146, 147]. Так, в работе [144] примере монослоя дипальмитоилфосфатидилхолина получены значения поверхностного натяжения и зафиксирован переход в монослое жидкорастянутая - жидкоконденсированная фаза. В то же время Olzynska и соавт. [145] не смогли воспроизвести этот фазовый переход для своих систем, содержащих смесь фосфолипидов, а полученные П-А-изотермы не в должной мере отражают характер экспериментально полученных.

Молекулярно-динамические моделирования с учетом всех атомов находят широкое применение при моделировании монослоев липидов [148-150] с целью выявления зависимости структуры получаемых моно- и бислоев от набора функциональных групп в гидрофильной части. Но, как отмечает Lauw и соавт. [151], МД моделирование не в полной мере может отразить все многообразие структур, которое наблюдается для ассоциатов липидов. Это вызвано тем, что тот или иной ассоциат, близкий к равновесной структуре, должен заведомо достигнуть удовлетворительную сходимость при МД моделировании. Его применение также может быть затруднительным при воспроизведении фундаментальных коллективных процессов (например, фазовых превращений), поскольку в процессе моделирования в фокусе находятся события молекулярного уровня. Нужно заметить, что в работе [152], авторам удалось воспроизвести фазовые переходы в монослое, хоть и не липида, а додецилсульфата натрия. В этой связи очень популярными сейчас являются разнообразные модели «грубых зерен», которые позволяют понизить число степеней свободы и вместе с применением короткодействующих потенциалов в процессе моделирования сокращают расчетное время на 3-4 порядка в сравнении с моделированием систем, учитывающих каждый атом системы. Так, авторы [153] получили адекватные результаты при моделировании поведения дипальмитоилфосфатидилхолина на межфазной поверхности вода/алкан, используя модель «грубых зерен». Полученные структурные параметры для бислоев в этой модели хорошо согласуются с данными атомистического моделирования. А в работе [154], посвященной моделированию адсорбции графена на поверхности вода/масло, применение модели «грубых зерен» ускорило на порядо время расчета по сравнению с полноатомным моделированием. Однако одним из затруднений в таких моделированиях является адекватное определение эффективных взаимодействий между «зернами».

Изучение поведения ПАВ на различных межфазных поверхностях с помощью другого динамического метода – метода Монте Карло (МК) – не столь многочисленно, тем не менее существующие исследования позволяют оценить структурные особенности пленок ПАВ [155, 156], хиральные эффекты,

возникающие в монослоях [157], влияние структурных особенностей мономеров ПАВ на параметры фазовых переходов в монослоях [158]. Howes и Radke [155] в рамках континуумного конфигурационного метода Монте Карло получили изотермы поверхностного натяжения неионогенных дифильных веществ, а также рассчитали углы наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. С ростом длины углеводородной цепи дифильные молекулы располагаются все более перпендикулярно к межфазной поверхности, а движущей силой адсорбции является сольвофобный эффект. Исследование поведения октилциана ($C_8H_{17}CN$) различной концентрации на поверхности воды выявило, что движущей силой адсорбции малых концентраций ПАВ является возникновение водородных связей между гидрофильной частью ПАВ и молекулами воды; а для больших концентраций – диполь-дипольные взаимодействия между дифильными молекулами. Угол наклона мономеров $C_8H_{17}CN$ в монослоях находился в пределах $15-30^\circ$. Minkara и соавт. исследовали поверхностные свойства смесей вода/пары гексана. Энергия адсорбции паров гексана была оценена в пределах $-(9,56-10,40)$ кДж/моль [159]. При этом его молекулы располагаются практически параллельно водной поверхности.

Selinger и Selinger [157] применяли континуумную теорию эластичности вместе с МК моделированием для предсказания дефектов в структуре монослоев, приводящих к возникновению макроскопической хиральной симметрии. Изучение влияния диаметра гидрофильных и гидрофобных частей ПАВ в модели «грубых зерен» Opps и соавт. [158] показало, что с ростом несоответствия этих диаметров уменьшается критическая температура перехода наклонной фазы в ненаклонную.

1.3 Мезошкальные подходы

Несмотря на все преимущества методов молекулярной динамики при описании поведения дифильных соединений на межфазных поверхностях, они имеют ряд недостатков. Как отмечается в [160] при моделировании систем, где отношение размера гидрофильных частей ПАВ к размеру молекул растворителя существенно,

требуется учет большого количества молекул неассоциирующегося растворителя, что сказывается на значительном увеличении расчетного времени. Эта проблема еще более усугубляется, если в моделируемой системе присутствуют наночастицы. Альтернативой молекулярной динамике в данном случае может служить метод Броуновской динамики (БД). Этот метод включает взаимодействия растворенное вещество-растворитель в уравнении Ланжевена для молекул растворенного вещества, что позволяет не учитывать молекулы растворенного вещества явно.

Применение метода БД для исследования процессов агрегирования частиц в коллоидных системах было проиллюстрировано в работах [161, 162]. Markutsya и соавт. [160] проверили достоверность метода БД при моделировании агрегации наночастиц в химических реакторах: были разработаны критерии сходимости, определены критерии агрегирования в рамках БД моделирования с использованием безразмерных переменных, проведены сравнения результатов с данными моделирования в МД. Как показали полученные результаты, моделирование процесса агрегирования с помощью БД все же неполно, что, вероятно, связано с недостаточной точностью предсказания диффузии мономеров. Метод Броуновской динамики находит применение также для описания процессов мицеллизации Н-образных сополимеров [163], где авторы изучали зависимости ККМ, формы и распределения мицелл по размерам от массовой доли сольвофобных фрагментов. В рамках данного метода авторы [164, 165] исследовали поведения дендримеров в различных условиях.

Еще одним методом среди многообразия мезошкальных подходов описания поведения дифильных веществ на различных межфазных поверхностях является теория самосогласованного поля (ССП) [166]. В рамках этого подхода большие ассоциаты ПАВ рассматриваются как статистический ансамбль малых систем. При этом молекулярные структуры и соответствующие взаимодействия достаточно детализированы. Этот подход позволяет многократно минимизировать функционал свободной энергии системы и учитывает существующую структуру исследуемых молекул и их связность в локальном приближении среднего поля [167]. В результате

исследуемые системы описываются в равновесии с минимизированной свободной энергией.

Изначально теория ССП была предложена для моделирования процессов плавления полимеров [168]. В дальнейшем этот подход был развит для исследования разделения фаз различных блок-сополимеров [169], механических и термодинамических свойств самоагрегирующихся мицелл и везикул [170]. Одной из разновидностей этого подхода является решеточная теория ССП, где возможные конфигурации цепей исследуемых молекул ограничены predetermined системой дискретных значений. Отметим, что предсказательная сила такого подхода ограничена заведомо predetermined требованиями симметрии равновесной структуры. Для преодоления этого ограничения применяется безрешеточное (off-lattice) ССП моделирование, которое, однако, является более затратным по времени. Как правило, этот вид моделирования чаще всего выполняется для 2D-систем, что существенно увеличивает его численную эффективность. При изучении поведения ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух теория ССП применяется для описания фазового поведения моно- и бислоев липидов [166, 171]. В работе [151] подход безрешеточного ССП был применен к исследованию фазового поведения липидов с разветвленной алкильной цепью, содержащей также фрагменты с двойными связями, с учетом водной и воздушной фаз. Авторы выявили следующие особенности агрегирования исследуемых систем. Межмолекулярное расстояние в монослоях липидов с насыщенной алкильной цепью меньше, чем для липидов с ненасыщенными углеводородными цепями, что согласуется с данными полученными нами при квантово-химическом моделировании фрагментов монослоев насыщенных [172] и моноеновых карбоновых кислот [173] и имеющимися экспериментальными данными. Так, геометрические параметры гексагональных решеток насыщенных карбоновых кислот, полученные в методе РМЗ, составили: $a=4.6 \text{ \AA}$ и $b=7.7-8,0 \text{ \AA}$ (в согласии с экспериментально установленными значениями: $a=4.8-4.9 \text{ \AA}$, $b=8.4 \text{ \AA}$ [174]), а для транс-моноеновых кислот: $a=6.98 \text{ \AA}$ и $b=8.30 \text{ \AA}$ (в согласии с экспериментально установленными значениями: $a=5.30 \text{ \AA}$, $b=8.48 \text{ \AA}$ [175]). Для насыщенных липидов характерно

образование двух типов структур – мицеллярных при низких концентрациях и ламеллярных – при высоких. Фазовый переход данных структур явно виден на соответствующей изотерме Лэнгмюра, в то время как для липидов с ненасыщенными цепями этот переход более плавный.

Еще одним из методов описания самоорганизующихся систем на наноуровне является метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Этот метод впервые был предложен в 1992 году [176] для моделирования гидродинамических явлений и включает в себя особенности молекулярной динамики и автоматки решеточного газа. Как и теория ССП, метод ДДЧ – это метод моделирования в мезомасштабе, когда растворитель учитывается через такие характеристики как вязкость, плотность и т.д., а наноразмерный агрегат характеризуется некими усредненными свойствами составляющих его мономеров. Однако, в отличие от теории ССП, ДДЧ позволяет изучать не только равновесную термодинамику, но также динамику и временную эволюцию структуры [177]. С точки зрения временных затрат данный метод значительно быстрее МД и в то же время более гибкий, чем схема автоматки решеточного газа [176]. В ДДЧ моделировании частица массой m_i представляет собой совокупность атомов или молекул, движущихся вместе в заданном направлении. Эти частицы с определенными мягкими потенциалами сталкиваются по заданным законам и подчиняются ньютоновскому уравнению движения: $dr_i/dt=v_i$, $m_i dv_i/dt = f_i$, где f_i определяет все силы, действующие на частицу i . Сила F_{ij} , оказывающая влияние на частицу i частицей j , является суммой консервативного F_{ij}^C , диссипативного F_{ij}^D и случайного F_{ij}^R вкладов. Таким образом, общая сила, действующая на частицу i : $f_i = \sum_j (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R)$. Эта суммарная сила действует на все частицы в пределах радиуса отсечения r_c . Как правило, консервативные силы представлены в виде мягко-отталкивающих взаимодействий $F_{ij}^C(r_{ij}) = a_{ij} * \max\{1 - (r_{ij}/r_c), 0\} e_{ij}$, где r_{ij} – расстояние между частицами i и j , e_{ij} – единичный вектор в направлении отдаления. Параметр a_{ij} представляет максимальное отталкивание между рассматриваемыми частицами [178].

Методы диссипативной динамики частиц успешно применяются при описании процессов образования мицелл, кластеров, везикул ПАВ и полимеров [179-183], а также особенностей структуры и поверхностного натяжения на межфазной поверхности вода/масло при наличии ПАВ [177, 184]. Например, в [177, 185] была показана применимость метода ДДЧ в рамках модели «грубых зерен» для оценки ККМ и агрегационного числа ряда неионогенных ПАВ на примере этоксилированных спиртов. Эта же модель используется авторами [186] при описании поведения ионогенных, неионогенных ПАВ и их смесей на поверхности раздела фаз вода/масло. В частности, были исследованы влияние добавок солей и изменение температуры на поверхностное натяжение в таких системах. Авторы [177] предложили новый подход к параметризации так называемых «мягких» взаимодействий и продемонстрировали пригодность классической ДДЧ схемы с потенциалами отталкивания для «зерен» одинакового размера. Следует отметить, что ранее попытки введения потенциалов мягкого отталкивания при описании подобных систем не давало каких-либо удовлетворительных результатов [187-190]. Основную проблему при этом авторы [185] усматривают в недостатке проверенных мягких потенциалов, которые должны быть согласованы с термодинамическими и структурными свойствами рассматриваемых систем [180, 191, 192]. Так, в работе [185] авторы сравнивали результаты расчетов свободной энергии мицеллообразования и ККМ ПАВ в рамках двух моделей с использованием потенциалов Леннарда-Джонса и мягких потенциалов. Оказалось, что в обоих случаях ход зависимости энергии мицеллообразования сходен, а вот значения ККМ для модели с мягкими потенциалами занижен в 13 раз. Это еще раз подчеркивает тот факт, что вводимые в модель мягкие потенциалы должны наилучшим образом отвечать требованиям к описанию заданных систем.

Метод ДДЧ был применен в работах [179-181, 184], посвященных оценке модуля изгиба межфазной поверхности вода/масло в присутствии ПАВ в зависимости от длины цепи дифильного соединения, а также структуры бислоев ПАВ. Авторы [193] исследовали поведение ПАВ в модельных несмешивающихся жидкостях в зависимости от их длины цепи и концентрации. Полученные

адсорбционные изотермы имеют вид Ленгмюровских, что позволяет применять этот метод уже к расчету реальных систем. Метод ДДЧ также дает адекватные результаты при моделировании превращения форм везикул, образованных дифильными триблоксополимерами [189]. В работах [190, 194] метод диссипативной динамики частиц был использован для моделирования структуры наночастиц металлов, покрытых несколькими неоднородными самоорганизующимися монослоями, в т.ч. и так называемых частиц Януса, обладающих двойными свойствами. Данные частицы могут быть применимы для стабилизации эмульсий субмикронного диаметра, а также для доставки лекарств, в катализе и создании различных сенсоров [195].

Однако наибольшую ценность метод диссипативной динамики частиц получил при моделировании поведения растворов полимеров. Поскольку данный метод основан на моделировании поведения мягких сфер, чье движение задано определенными правилами отталкивания, то, представив цепь полимера как совокупность так называемых «шариков» и «пружин», можно также предсказать поведение макромолекул. Авторы [188, 191, 196] нашли закономерность параметров, используемых в ДДЧ, с параметром, входящим в теорию Флори-Хаггинса для описания термодинамики растворов полимеров. Следует также отметить, что в сравнении с методами молекулярной динамики, учитывающей все атомы системы, а также в модели «грубых зерен», метод ДДЧ дает выигрыш во времени порядка 10^5 - 10^6 раз [197].

Анализ литературных данных показал, что процессы кластерообразования поверхностно-активных и полимерных соединений могут быть описаны с помощью различных методов в зависимости от пространственно-временных требований, предъявляемых к задаче. Так, ранее в работах Высоцкого и соавт. [198, 199] была предложена квантово-химическая модель, позволяющая описать термодинамику процесса димеризации, а позже и кластеризации алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/воздух. В последующих работах эта модель была апробирована на насыщенных и моноеновых карбоновых кислотах, аминах,

тиоспиртах, дизамещенных меламина [172, 200-204]. К настоящему моменту перечень неионогенных ПАВ, термодинамические параметры которых успешно описаны в рамках предложенной квантово-химической модели, насчитывает одиннадцать классов дифильных соединений. Такой существенный массив расчетных данных позволяет провести анализ влияния той или иной функциональной группы в молекуле ПАВ на величину порога самопроизвольной кластеризации (см. глава 3).

Адекватность результатов оценки термодинамических параметров кластеризации ПАВ привела к расширению области применения данной модели: к описанию «температурного эффекта» кластеризации [53, 205], который в данной диссертационной работе упоминается лишь косвенно в связи с его использованием при изучении дендритного роста монослоев ПАВ в зависимости от температуры и длины цепи [206] (см. глава 5). Начиная с 2009 г. в работах [35-37, 118, 141] кроме расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ были оценены также и геометрические параметры элементарных ячеек монослоев. Это послужило основой к разработке единого подхода к оценке структурных параметров элементарных ячеек пленок ПАВ на основе квантово-химической модели (см. глава 4). Следует также отметить, что особое место занимает вопрос поведения ПАВ на жидких межфазных поверхностях, например, вода/масло. В этой связи нелишним является изучение кластеризации дифильных соединений на поверхности раздела фаз вода/пары алканов как первого этапа на пути к изучению упомянутой проблемы (см. главы 6 и 7).

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

2.1. Экспериментальное и теоретическое обоснование модели расчета термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ

Начиная с 90-х годов прошлого века, с ростом аппаратных возможностей ЭВМ к экспериментальным методикам исследования монослоев Ленгмюра добавились также расчетные динамические и квантово-химические методы. Использование этих методов позволило моделировать кристаллические решетки монослоев и рассчитывать их характеристики. Среди многообразия экспериментальных данных относительно кластеризации ПАВ можно выделить следующие закономерности:

- самопроизвольное образование монослоев возможно для ПАВ с определенной длиной цепи, например 12-14 углеродных атомов для алифатических спиртов, карбоновых кислот, α -гидроксикислот при 25°C [207-209];
- анализ структуры пленок ПАВ методом малоугловой дифракции рентгеновских лучей установил наличие кристаллической решетки в плотно упакованных монослоях [210];
- анализ П-А-изотерм ПАВ показал, что толщина монослоев дифильных соединений равна максимально возможной их длине (с учетом угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности [115, 117, 211, 212]), реализующейся при условии нахождения всех атомов водорода метиленовых фрагментов углеводородной цепи молекул ПАВ в *транс*-положении [213, 214];
- согласно исследованиям [215, 216] молекула ПАВ погружена своей гидрофильной частью в водную фазу, которая может также удерживать в себе еще несколько метиленовых фрагментов цепи молекулы в случае ионогенных дифильных соединений;
- на структуру монослоев ПАВ оказывает влияние большое число факторов, в частности, температурные условия проведения эксперимента [217-219];

удлинение цепи ПАВ на два метиленовых фрагмента эквивалентно повышению температуры субфазы на 10-20°C при проведении кластеризации;

- рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ способствует разветвленности (дендритности) образующегося монослоя [217, 220];
- исследования совместной адсорбции паров алканов из газовой фазы и дифильных соединений (додецилсульфата натрия, додецилтриметиламмоний бромида, этоксилированных спиртов) на водной поверхности [221-228] показали, что в отсутствие ПАВ адсорбция алканов протекает очень медленно (для достижения равновесия требуется ~8000 с). В то время как наличие в водной фазе как ионогенных, так и неионогенных ПАВ способствует адсорбции алкана, что сказывается на значительном уменьшении времени достижения адсорбционного равновесия (~300 с).

Описанные экспериментальные факты должны воспроизводиться в рамках развиваемого квантово-химического подхода. При использовании квантово-химических методов для описания кластеризации монослоев на поверхности раздела фаз возникает ряд трудностей, главной из которых является отсутствие возможности рассчитывать структуру молекул, которые частично находятся в жидкой и частично в газовой фазе. Можно, конечно, пренебречь одной из фаз, полагая, что молекула полностью находится в другой фазе, но при этом необходимо оценить пренебрегаемые вклады, и как-то учесть влияние поверхности на рассчитываемые характеристики. В рамках разработанной нами модели, развитой для описания кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух, был проведен квантово-химический расчет в вакууме (считая, что результаты для вакуума близки к результатам в воздухе, т.к. их диэлектрические проницаемости близки), а влияние водной фазы учитывалось через ее растягивающее и ориентирующее действие. Т. е., при построении кластеров исходной супермолекулы полагали, что все молекулы монослоя находятся в максимально вытянутой *транс*-конформации, и так как они погружены в воду примерно на одну и ту же глубину, то выстроены как-бы в «матрас», плавающий на воде (см. рис. 2.1).

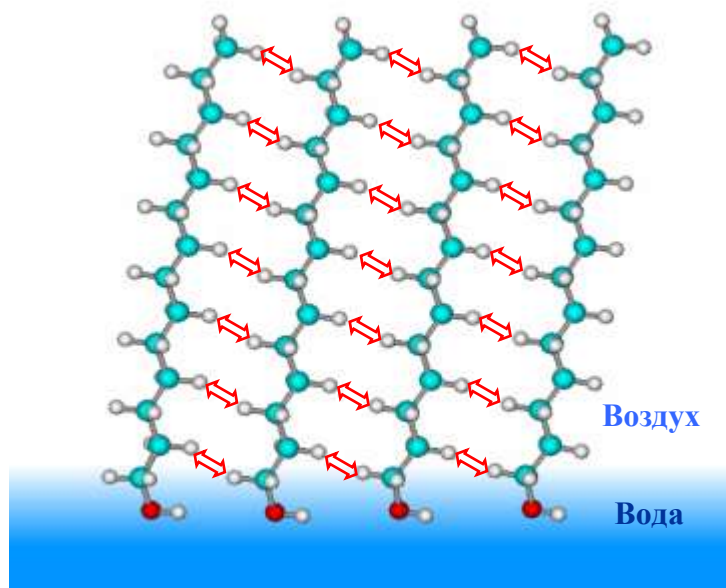


Рис. 2.1. Ориентация молекул ПАВ относительно поверхности раздела фаз

Использование методов молекулярной динамики [99] при описании подобных систем не привело к каким-либо удовлетворительным результатам, поскольку при этом наблюдалась хаотичность как в возникающих взаимодействиях между гидрофобными цепями, так и во взаимодействиях между гидрофильными частями молекул ПАВ. Попытки использования модели COSMO, учитывающей наличие в системе растворителя, на примере алифатических спиртов [199] показали, что энтальпия димеризации, рассчитанная в рамках данной модели, и энтальпия димеризации, рассчитанная при условии нахождения молекул в вакууме, различаются слабо. В этой связи учет поверхности раздела фаз носит опосредованный характер, который проявляется в ее ориентирующем и растягивающем действии. Однако предлагаемая схема не подходит для описания кластеризации ионогенных ПАВ, ввиду невозможности в данном случае пренебрегать сольватационными эффектами. Бесспорно, эффекты сольватации вносят определенный вклад также и в процесс кластеризации неионогенных ПАВ. Однако, как показали исследования [229], влияние смены межфазной границы на кластеризацию алифатических спиртов на поверхности вода/воздух и ртуть/воздух, выражается в смещении температурных границ существования фаз монослоя лишь на 4°C. С учетом рассчитанного нами «температурного эффекта» кластеризации [53]

можно сказать, что кластеризация спиртов на воде возможна при длинах их цепей на 1-2 углеродных атомов меньше, чем на поверхности ртути. В то время как структура элементарной ячейки монослоя одинакова как для межфазной границы вода/воздух, так и для границы ртуть/воздух. В обоих случаях для спирта $C_{22}H_{45}OH$ ячейка является прямоугольной центрированной с параметрами $5,0 \cdot 7,5 \text{ \AA}$ при $5^\circ C$. В данной работе рассматриваются традиционные монослои Ленгмюра на межфазной поверхности вода/воздух, хотя можно сказать, что предлагаемая модель пригодна для любой межфазной поверхности при условии, что рассматриваемые ПАВ находятся в неионизированной форме.

Вторым затруднением, которое нужно преодолеть, является то, что монослой формируется благодаря межмолекулярным взаимодействиям, учет которых представляет достаточно сложную самостоятельную задачу. В частности, как отмечалось выше, их описание требует учета корреляции электронов, поскольку важный эффект дисперсионного притяжения молекулярных систем с замкнутыми электронными оболочками имеет чисто корреляционную природу [21, 22, 230]. Этот учет невозможен в рамках классических квантово-механических методов и требует существенных вычислительных ресурсов и временных затрат. Вместе с тем, современные полуэмпирические квантово-химические подходы включают в себя на определенном этапе атом-атомные потенциалы, которые неявно учитывают корреляцию электронов. Для крупных ассоциатов ПАВ с длиной цепи в мономерах до 15-20 углеродных атомов реализация подобных расчетов в рамках методов *ab initio* с учетом корреляции электронов даже с использованием небольших базисов [25] затруднительна с точки зрения существующих аппаратурных возможностей. Поэтому точный расчет структурных и термодинамических параметров образования мономеров ПАВ целесообразно проводить в рамках более точных (*ab initio* или полуэмпирических) методов, а расчет для кластеров проводить на основе атом-атомных потенциалов. Взаимодействия между более крупными доменами можно учитывать в рамках еще более грубых схем. Такой подход нашел применение, например, в работах Багатурьянца [231] при моделировании тонких пленок

неорганических и комплексных соединений на основе теории функционала плотности.

Как показали исследования [232], наилучшим образом описанную задачу выполняет квантово-химический полуэмпирический метод PM3, в связи с чем оптимизация и расчет термодинамических параметров кластеров всех рассматриваемых классов неионогенных ПАВ структур проводились в рамках метода PM3. Его предшественник метод AM1 стал первым, в процедуру которого были включены атом-атомные потенциалы. Это позволило неким эффективным образом учесть электронную корреляцию, без которой нельзя описывать межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся в Ван-дер-ваальсовых агрегатах. Метод AM1 позволяет воспроизводить водородную связь и получить расчетные данные с более высоким уровнем согласия с экспериментом, чем при расчетах в рамках более ранних методов [233]. Репараметризацией метода AM1 является метод PM3 и отличается от своего предшественника более высокой точностью воспроизведения теплот образования веществ [215, 234], что явилось нелишним при расчете термодинамических параметров образования и кластеризации ПАВ.

Рассчитывая термодинамические параметры образования кластеров в рамках полуэмпирического метода PM3 в приближении супермолекулы и вычитая из них термодинамические параметры образования соответствующего числа мономеров, входящих в этот кластер, можно получить термодинамические параметры кластеризации, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями между мономерами данного ПАВ [235]. Приближение супермолекулы было использовано в работах [236, 237] к расчету термодинамики образования кластеров фторированных алканов с ионогенными ПАВ. Однако такой подход ограничивался лишь расчетом энтальпии димеризации данных соединений без учета энтропийного фактора, что не позволяет дать однозначный вывод о возможности протекания процесса по критерию энергии Гиббса.

В рамках описываемого подхода не рассматриваются ни газоподобные ни жидкорастянутые состояния монослоя, а внимание концентрируется лишь на описании твердокристаллической фазы, а, следовательно, должна учитываться

трансляционная симметрия слоя, что представляет собой достаточно сложную задачу. К счастью, в случае молекулярных кристаллов межмолекулярные взаимодействия попарно аддитивны. Энергия межмолекулярного взаимодействия существенно убывает при увеличении расстояния между взаимодействующими молекулами (она обратно пропорциональна данному расстоянию в шестой степени). Поэтому при теоретическом описании монослоев корректно ограничиться учетом межмолекулярных взаимодействий только между соседними молекулами [238, 239] и можно (в каком-то приближении) не учитывать трансляционную симметрию.

Энергия межмолекулярных взаимодействий существенно зависит от взаимного расположения взаимодействующих молекул. Оказалось, что межмолекулярные взаимодействия замещенных алканов можно идентифицировать согласно взаимному расположению атомов водорода жирной цепи и взаимному расположению функциональных групп. Предполагая, что максимальный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносят близко расположенные атомы, было показано [118, 199, 202], что межмолекулярное взаимодействие двух соседних молекул замещенных алканов можно разложить на сумму вкладов от парных взаимодействий между соседними метиленовыми группами и между соседними функциональными группами (см. рис. 2.2). В зависимости от взаимной ориентации взаимодействующих молекул было выделено несколько типов парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий. Показано, что наиболее энергетически выгодными являются взаимодействия «а» и «f» типа (см. рис. 2.2) [118, 202], которые реализуются, например, в монослоях насыщенных спиртов на поверхности воды. Кроме того, в работе [118] показано, что парные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ взаимодействий «а» и «f» типа изоэнергетичны. Для описания образования больших кластеров и бесконечных пленок следует построить аддитивную схему, базирующуюся на классификации взаимодействий алкильных заместителей молекул.

Рассчитав значения термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов ПАВ (димеров, тримеров, тетрамеров, гексамеров), можно построить корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от числа реализуемых в кластере $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Это позволяет, задав

геометрическую структуру кластера и посчитав число реализуемых в нем $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, а также число взаимодействий функциональных групп, определить на основе соответствующих корреляционных зависимостей термодинамические параметры кластеризации этого кластера. Для перехода к параметрам бесконечного 2D-кластера, приходящимся на молекулу мономера, необходимо, первоначально смоделировать фрагмент бесконечной пленки и выразить число реализуемых в нем $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий через число метиленовых групп в алкильной цепи мономеров, составляющих данный фрагмент. Затем следует построить зависимости термодинамических параметров кластеризации от числа реализуемых в кластере $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, используя значения коэффициентов корреляционных зависимостей, полученных ранее для малых ассоциатов (димеров, тетрамеров, гексамеров). На следующем этапе необходимо полученные корреляционные зависимости термодинамических параметров кластеризации разделить на число мономеров в нем и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности.

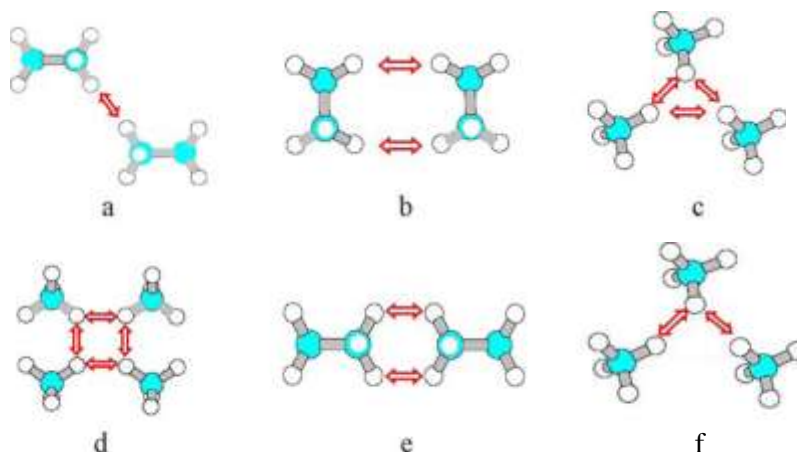


Рис. 2.2. Типы межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий

Все вышесказанное позволяет в рамках принятой модели рассчитать термодинамические параметры кластеров любой размерности, в том числе и бесконечных кластеров – монослоев. Поскольку начало кластеризации в гомологическом ряду ПАВ зависит от длины углеводородной цепи, которая в свою очередь определяет число реализуемых в кластере $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, то

значение термодинамических параметров кластеризации ПАВ в бесконечные 2D-пленки можно оценить на основе вкладов от $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий функциональных групп молекул. При этом образование пленок ПАВ возможно лишь в том случае, когда вклад от взаимодействий между метиленовыми группами цепи перекрывает дестабилизирующий вклад, вносимый гидрофильными частями молекул.

2.2. Основные положения модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ

В основе модели расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ лежат следующие положения, полученные на основе анализа вышеописанных экспериментальных и теоретических данных по кластеризации ПАВ:

- основополагающий вклад в процесс кластеризации вносят межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия между метиленовыми группами углеводородных цепей взаимодействующих молекул;
- учет $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся лишь между двумя алкильными группами цепей молекул, расположенных друг напротив друга, ввиду быстрого убывания энергии этих взаимодействий (обратно пропорционально шестой степени расстояния);
- межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия являются попарно аддитивными;
- термодинамические параметры кластеризации исследуемых ПАВ рассчитываются в приближении супермолекулы;
- на основе данных прямого расчета термодинамических параметров образования и кластеризации малых кластеров ПАВ строится аддитивная схема, представляющая значения требуемых параметров как суммарные вклады $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализуемых в кластере, и гидрофильных частей молекул ПАВ;

– учет поверхности раздела фаз производится неявно через ее ориентирующее и растягивающее действие.

Описанные основные положения модели учтены при разработке пошаговой процедуры, согласно которой проведены расчеты термодинамических параметров кластеризации ПАВ.

1. Конформационный анализ мономеров, включающий построение поверхности потенциальной энергии молекулы мономера в зависимости от значения торсионных углов расположения функциональных групп гидрофильной части ПАВ относительно гидрофобного заместителя. Для этого торсионные углы функциональных групп молекулы варьируются в пределах от 0° до 360° с шагом 5° . Для каждого конформера рассчитывается значение его энтальпии образования. На основе полученного массива данных строят поверхность потенциальной энергии мономера, на которой находят точки минимумов. В окрестности найденных минимумов проводят дополнительную оптимизацию структур со значениями торсионных углов функциональных групп молекулы, полученных исходя из поверхности потенциальной энергии. Полученные наиболее энергетически выгодные структуры мономеров являются исходными структурами для построения димеров, тримеров, тетрамеров и более крупных кластеров вплоть до монослоя.

2. Расчет термодинамических параметров (энтальпии, абсолютной энтропии, энергии Гиббса) образования для гомологических рядов (например, C6-C16) наиболее энергетически выгодных конформаций мономера ПАВ, найденных в предыдущем пункте.

3. Определение угла наклона дифильных молекул в кластерах относительно нормали к межфазной поверхности согласно процедуре, детально описанной в [35, 240]. Для этого необходимо из двух молекул ПАВ построить димеры, по одному в каждом из двух направлений распространения монослоя. Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, строим зависимость энергии Гиббса от угла наклона молекул относительно нормали к выбранным направлениям распространения монослоя. Минимумам энергии Гиббса димеризации ассоциатов в обоих направлениях соответствуют оптимальные

значения углов δ и φ , на основе которых легко рассчитать значение общего угла наклона углеводородного радикала молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t .

4. Построение структур малых кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров) на основе найденных наиболее энергетически выгодных конформаций мономеров с учетом углов наклона молекул ПАВ в каждом из направлений распространения монослоя. Дальнейшая оптимизация полученных структур ассоциатов должна быть проведена для всего гомологического ряда выбранного класса ПАВ.

5. Расчет термодинамических параметров образования малых ассоциатов в приближении супермолекулы, когда атомы всех мономеров, формирующих кластер, рассматриваются как атомы, составляющие одну большую молекулу.

6. Расчет термодинамических параметров кластеризации ассоциатов ПАВ производится согласно формулам: $\Delta H_{T,m}^{Cl} = \Delta H_{T-m}^0 \cdot H_{T,\text{mon}}^0$; $\Delta S_{T,m}^{Cl} = S_{T-m}^0 \cdot S_{T,\text{mon}}^0$; $\Delta G_{T,m}^{Cl} = \Delta H_{T,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{T,m}^{Cl}$, где ΔH_T^0 и S_T^0 – энтальпия и энтропия соответствующих кластеров при соответствующей температуре T ; $H_{T,\text{mon}}^0$ и $S_{T,\text{mon}}^0$ – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров при той же температуре T , m – число мономеров в кластере. Значения энергии Гиббса кластеризации для всех построенных кластеров позволяют сделать вывод о структуре элементарной ячейки кристаллического монослоя ПАВ, а также возможном пути протекания кластеризации через преимущественную агрегацию тех или иных ассоциатов.

7. Построение аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ, в основе которой лежат зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов ПАВ от числа реализуемых в них межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными частями молекул ПАВ;

8. Преобразование корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации от числа реализуемых $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий для перехода к параметрам бесконечного 2D-кластера, приходящимся на одну молекулу мономера;

9. Расчет термодинамических параметров кластеризации бесконечных 2D-пленок ПАВ и сравнение полученных термодинамических и структурных данных с имеющимся экспериментом.

Расчеты структурных и энергетических параметров кластеризации неионогенных ПАВ поверхности раздела фаз вода/воздух и вода/пар алканов проводились в квантово-химическом программном пакете Морас2000 [241] по BFGS-алгоритму, в рамках полуэмпирического метода PM3. Статистическая обработка полученных данных проводилась в программной среде Microsoft Excel.

ГЛАВА 3

АНАЛИЗ ПОРОГОВ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Согласно квантово-химической модели, описанной во второй главе, были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации для семи классов монозамещенных алканов (алифатических спиртов [118, 232], насыщенных [172] и моноеновых кислот [173, 201], аминов [202], нитрилов [242], тиоспиртов [203], монооксиэтилированных спиртов [141]), трех классов дизамещенных алканов (α -амино- [37, 243] и α -гидроксикислот [36], амидов карбоновых кислот [35]), а также дизамещенных меламина [204].

3.1. Монозамещенные алканы

Одними из классических ПАВ являются алифатические спирты. Этот класс веществ наряду с карбоновыми кислотами часто используется в качестве стандартного для экспериментальных исследований свойств монослоев. В этой связи алифатические спирты были выбраны для квантово-химического моделирования, поскольку существует большой массив экспериментальных данных, позволяющих провести их сравнение с расчетными данными. В работах [118, 232] были рассмотрены монослои спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=6-16$) с косоугольной и гексагональной элементарными ячейками. Образование этих монослоев практически изоэнергетично, в то время как структурные параметры смоделированной гексагональной ячейки наиболее точно отвечают имеющимся экспериментальным данным. Расчетные параметры составили: $a=4.3 \text{ \AA}$, $b=7.4 \text{ \AA}$, что согласуется с экспериментально зафиксированными значениями: $a=5.0 \text{ \AA}$; $b=7.5 \text{ \AA}$. Угол наклона молекул спиртов относительно нормали к межфазной поверхности составил $t=4^\circ$, в то время как экспериментально были зафиксированы значения, находящиеся в пределах $0-9^\circ$ [117, 229, 244-246]. Самопроизвольная кластеризация спиртов возможна для соединений с длиной цепи не менее 11 углеродных атомов

при 298 К, что также согласуется с результатами ряда экспериментальных работ [207, 244, 247-253]. Анализ расчетных зависимостей термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на один мономер малых агрегатов и 2D-пленок, позволяет определить возможный путь образования гексагональных монослоев через преимущественное образование тримеров спиртов и их дальнейшее укрупнение вплоть до образования монослоя. Это предположение согласуется со значением агрегационного числа $m=2.3-3.0$ для фазового перехода жидкорастянутый-жидкоконденсированный монослой, полученного путем термодинамического анализа экспериментальных П – А-изотерм для серии спиртов с длиной цепи 12-14 углеродных атомов [198, 189, 232].

На основе алифатических спиртов возможно получение таких широко распространенных ПАВ как этоксилированные спирты C_nE_m . В работе [141] были рассмотрены эти дифильные вещества, содержащие лишь один этоксифрагмент C_nE_1 ($n=6-16$). Самопроизвольное пленкообразование данного класса ПАВ происходит для соединений, содержащих более 14 углеродных атомов в цепи при 298 К. Полученное значение порога самопроизвольной кластеризации отвечает имеющимся экспериментальным данным по П-А-анализу монослоев C_nE_1 с $n=14, 16, 18$ [254]. Сравнение порогов самопроизвольной кластеризации для алифатических и моноэтоксилированных спиртов при 298 К показало, что наличие $-O-CH_2-CH_2-$ фрагмента в гидрофильной части ПАВ приводит к смещению порога кластеризации в сторону гомологов с большими длинами цепей на 3 метиленовых звена. Это также согласуется с экспериментальными данными [112, 219, 255-260]. Так же как и в случае алифатических спиртов, моноэтоксилированные спирты имеют гексагональную элементарную ячейку с весьма близкими параметрами: $a = 4.02 \text{ \AA}$; $b = 7.94 \text{ \AA}$, $t=4^\circ$.

Вторым классическим объектом исследований поведения ПАВ являются карбоновые кислоты. В работе [172] были рассмотрены кислоты с длиной цепи 7-16 углеродных атомов. Квантово-химические расчеты показали, что молекулы конденсированных монослоев могут ориентироваться под углом $\sim 16^\circ$ (наклонный монослой) или $\sim 0^\circ$ (прямой монослой) относительно нормали к межфазной

поверхности вода/воздух. Структурные параметры обоих монослоев отвечают результатам экспериментальных исследований [174, 260]. Расчетные параметры элементарной ячейки наклонного монослоя составили: $a = 8.0\text{--}8.2 \text{ \AA}$ и $b = 4.2\text{--}4.5 \text{ \AA}$ (соответствующие экспериментальные значения – $8.4\text{--}8.7 \text{ \AA}$ и $4.9\text{--}5.0 \text{ \AA}$ [174, 260]). Для прямого монослоя эти параметры следующие: $a = 7.7\text{--}8.0 \text{ \AA}$; $b = 4.6 \text{ \AA}$ (соответствующие экспериментальные значения – 8.4 \AA и $4.8\text{--}4.9 \text{ \AA}$ [174, 260]). Для обоих типов пленок были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации. На основе этих данных были построены корреляционные зависимости расчетных параметров от числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными частями карбоновых кислот. Самопроизвольная кластеризация карбоновых кислот при стандартных условиях протекает для соединений с 13 и более углеродными атомами в цепи, что также отвечает экспериментально найденным данным [261].

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по кластеризации насыщенных карбоновых кислот позволило использовать изложенный выше подход и к кластеризации *цис*- и *транс*-моноеновых кислот с различным положением двойной связи. В работах [173, 201] были исследованы ненасыщенные кислоты с $\Delta=12\text{--}15$ и $\omega=6\text{--}11$, где Δ и ω отвечают числу углеродных атомов между функциональной группой и двойной связью, а также между двойной связью и концевой метильной группой соответственно. Расчеты показали, что для мономеров с одинаковой длиной цепи значения термодинамических параметров образования не зависят от позиции двойной связи. Согласно используемой квантово-химической модели были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации димеров, тримеров и тетрамеров *цис*- и *транс*-моноеновых кислот различной структуры. Эти параметры легли в основу аддитивной схемы, позволяющей предсказать порог самопроизвольной кластеризации ПАВ.

Расчеты показали, что порог самопроизвольной кластеризации *цис*-моноеновых кислот с $\Delta = 12, 13, 14$ и 15 соответствует общей длине цепи 18-19, 17-18, 18-19 и 17-18 углеродных атомов соответственно. Т.е. 18-19 углеродных атомов для молекул с четным Δ и 17-18 углеродных атомов для молекул с нечетным Δ . Эти

результаты могут быть распространены на любые *цис*-ненасыщенные кислоты. В частности, они согласуются с экспериментальными данными для *цис*-16-гептадекеновой кислоты ($\Delta 16$, $\omega 1$); [262, 263] *цис*-9-гептадекеновой кислоты ($\Delta 7$, $\omega 9$); [262, 264] *цис*-11-эйкозеновой кислоты ($\Delta 11$, $\omega 9$); [244, 247] и *цис*-9-октадекеновой кислоты ($\Delta 9$, $\omega 9$) [262, 265, 266]. Сравнение полученных результатов расчетов с соответствующими параметрами кластеризации для насыщенных карбоновых кислот [267] показало, что *цис*-ненасыщенные карбоновые кислоты с четным и нечетным значением Δ способны образовывать монослои, если их углеводородные цепи на 6 и 7 углеродных атомов длиннее соответственно. Это вызвано структурными различиями *цис*-ненасыщенных и насыщенных карбоновых кислот, а именно: наличием sp^3 - и sp^2 -гибридизированных атомов углерода, которые участвуют в реализации дополнительных $CN \cdots HC$ -взаимодействий [201]. Также число углеродных атомов в цепях насыщенных кислот на один больше, чем в ненасыщенных. Это различие вызвано наличием дополнительного атома углерода, входящего в кислотную группу (поскольку согласно существующей классификации органических соединений, углеродный атом кислотной группы ненасыщенной кислоты входит в значение Δ , в то время как для насыщенных кислот этот атом считается не принадлежащим углеводородной цепи). Кроме того, для четных значений Δ один атом водорода в цепи участвует в образовании дополнительной водородной связи, которая отсутствует в агрегатах насыщенных кислот и *цис*-ненасыщенных кислот с нечетным значением Δ . В итоге, число межмолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий «а»-типа [199, 200, 202, 203, 232, 242], отвечающих за величину порога самопроизвольной кластеризации, составляет 5-6 как для насыщенных, так и для ненасыщенных карбоновых кислот.

Транс-ненасыщенные карбоновые кислоты способны образовывать монослои, когда в их цепях находится 16-18 углеродных атомов, что немного меньше описанных выше *цис*-аналогов (18-19). Это согласуется с экспериментально зафиксированными данными [175]. Расчетные структурные параметры элементарных ячеек для *транс*-ненасыщенных кислот составили: $a=6.98 \text{ \AA}$, $b=8.30 \text{ \AA}$, угол наклона молекул в монослое относительно нормали к межфазной

поверхности $\sim 25^\circ$. Эти результаты хорошо отвечают данным, полученным в результате рентгеноструктурного анализа для *транс*-13-докозеновой кислоты: $a=5.30 \text{ \AA}$, $b = 8.48 \text{ \AA}$, $t = 25.25^\circ$ [175]. Таким образом, подход, применяемый к описанию термодинамики кластеризации мононенасыщенных карбоновых кислот, может быть применен и для полиненасыщенных кислот с несопряженными двойными связями.

В рамках описанной квантово-химической модели были исследованы также тиоспирты, амины и нитрилы. Порог их самопроизвольной кластеризации составил 14-15, 17-18 и 18-19 углеродных атомов соответственно. Вероятно, это связано с тем, что межмолекулярные водородные связи $N-H\cdots N$ и $S-H\cdots S$, возникающие между функциональными группами мономеров аминов и тиоспиртов, являются менее сильными, чем межмолекулярные водородные связи $O-H\cdots O$, возникающие между дифильными молекулами и молекулами воды межфазной поверхности. Возможно, поэтому понижение растворимости ПАВ способствует протеканию их кластеризации.

Используемый здесь подход был также апробирован на дифильных веществах с двумя углеводородными цепями, например, на диалкилзамещенных меламинах: $2C_nH_{2n+1}$ -меламин с $n=9-16$ (2,4-ди(n -алкиламино)-6-амино-1,3,5-триазин) [204]. Были определены четыре наиболее устойчивых конформации мономеров, которые в дальнейшем были использованы при построении кластеров. Особенностью данных структур является наличие излома в одном из алкильных заместителей, что обусловило возможность пространственного ориентирования молекул в малых кластерах и пленках. Расчет относительного количества различных конформеров в смеси показал, что смесь состоит из мономеров, не содержащих внутримолекулярные взаимодействия, если длина алкильных цепей не превышает 11-12 углеродных атомов. В ином случае, смесь преимущественно состоит из мономеров, содержащих внутримолекулярные взаимодействия между алкильными цепями. Для всех рассмотренных кластеров были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации. Зависимости этих параметров от длины алкильной цепи имеют ступенчатый характер или представляют комбинацию линейной и

ступенчатой зависимости. Это связано с различным числом СН \cdots НС-взаимодействий в тех или иных структурах. Из всех возможных структур были выделены пять типов кластеров, способных в дальнейшем образовывать монослои. Порог самопроизвольной кластеризации для 2C_nH_{2n+1}-меламина составил 10 углеродных атомов в цепях, что отвечает результатам П–А-измерений [268-273].

3.2. Дизамещенные алканы

Изучение поведения дизамещенных алканов на различных межфазных поверхностях представляет интерес, поскольку большое число соединений в биологических системах содержит более одной функциональной группы. Например, монослои липидов, содержащих вторую полярную группу в составе алкильной цепи, являются довольно распространенными модельными системами при изучении структуры биологических мембран [256-281]. Характеристики биомембран могут существенно изменяться в зависимости от позиции полярной ОН-группы в алкильной цепи липида [275]. В этой связи, например, гидроксикарбоновые кислоты являются хорошими системами для изучения влияния эффекта второй полярной группы в различных частях углеводородной цепи [260, 282-284]. Кроме того, благодаря своим малым размерам наличие ОН-группы минимально сказывается на изменении площади поперечного сечения гидрофильной части ПАВ, а, следовательно, и на упаковке алкильных цепей в монослое. На данный момент исследования поведения длинноцепочечных гидроксикарбоновых кислот сфокусированы на фундаментальных вопросах биполярности данных ПАВ. Однако, стоит заметить, что замещение атома водорода углеводородной цепи в α -положении приводит к существенно отличающейся структуре получаемых монослоев, чем, например, для аналогичных ПАВ, но с ОН-группой, находящейся в срединном или конечном участке углеводородной цепи [285-288]. В случае нахождения ОН-заместителя в середине углеводородной цепи молекула проявляет биполярные свойства, когда две полярные группы действуют независимо друг от друга. Если же ОН-замещение происходит в α -положение, то формируется укрупненный

монополярный фрагмент [285, 288]. В работах [289-291] было показано, что такое явление приводит к большей разупорядоченности молекул ПАВ, вызванной несоответствием размеров поперечного сечения укрупненной гидрофильной части и алкильной цепи. Большая пространственная свобода алкильных цепей приводит к снижению их упорядоченности в монослое. В свою очередь, это сказывается на возникновении различий в характеристиках монослоев, полученных на основе гидроксикарбоновых кислот с ОН-замещением в α -положении и в середине цепи, что было зафиксировано на микро- и мезоскопическом уровне в рамках микроскопии Брюстера, рентгеноструктурного анализа и измерений давления в монослое при различной площади, приходящейся на одну молекулу (получение П-А-изотерм) [286, 287].

В работах [36, 37, 240] была продемонстрирована адекватность применения квантово-химической модели к расчету термодинамических и структурных параметров также и дизамещенных ПАВ. Так, порог самопроизвольной кластеризации гомохиральных α -гидроксикислот $C_nH_{2n+1}C(OH)COOH$ ($n=5-15$) на межфазной поверхности вода/воздух при стандартных условиях составил 14 углеродных атомов в цепи, что отвечает экспериментальным данным [260, 280]. Сравнение энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер малых кластеров и 2D-пленок, позволило выявить, что процесс пленкообразования протекает преимущественно через димеризацию и укрупнение димеров в одном из направлений распространения 2D-монослоя при длине цепи мономеров $n \leq 16$ углеродных атомов. Это согласуется с экспериментально найденными величинами агрегационных чисел для фазового перехода жидкорастянутый-жидкоконденсированный монослой α -гидрокси-гексадекановой и α -гидрокси-октадекановой кислот $m=1.5$ и $m=1.8$ соответственно. Расчетные параметры элементарной ячейки для наиболее энергетически предпочтительного монослоя составили: $a=4.85 \text{ \AA}$, $b=5.41 \text{ \AA}$, угол между ними $\theta=95^\circ$, угол наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности $t=21.7^\circ$. Эти результаты находятся в согласии с данными рентгеноструктурных исследований 9-, 11- и 12-гидрокси-

октадекановых кислот, параметры элементарных ячеек которых приведены в табл. 3.1.

В рамках развиваемого квантово-химического подхода были также исследованы α -аминокислоты $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ ($n=5-15$) [37, 243]. Эти дифильные соединения обладают более объемной гидрофильной группой, чем рассмотренные выше α -гидроксикислоты. Порог самопроизвольной кластеризации гомо- и гетерохиральной формы данных соединений на межфазной поверхности вода/воздух составил 13-14 углеродных атомов при стандартных условиях. При этом расчетные параметры элементарных ячеек гомохиральных пленок, построенных на основе наиболее энергетически выгодных конформаций мономеров, следующие: $a=4,57-4,71$ Å и $b=5,67-5,75$ Å, угол между направлениями распространения монослоя $\theta=100-103^\circ$, угол наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности составил $t \sim 31^\circ$. Эти значения хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований: $a = 4,91$ Å, $b = 5,25$ Å, $\theta = 112^\circ$, $t \sim 36^\circ$ для гомохиральной пленки [212]. Гетерохиральные пленки имеют уже не косоугольную, а прямоугольную элементарную ячейку: $a = 4,62$ Å, $b = 10,70$, $t = 35^\circ$, что также согласуется с имеющимся экспериментом: $a = 4,80$ Å, $b = 9,67$ Å, $t = 37^\circ$ [212]. Кроме того, были рассмотрены различные варианты взаимного расположения энантиомеров в рацемической пленке. Квантово-химические расчеты показали, что образование гетерохиральной пленки более энергетически выгодно при послойной упаковке энантиомеров по сравнению с «шахматной».

Таблица 3.1

Параметры элементарных ячеек гидроксикарбоновых кислот [287]

Вещество	a , Å	b , Å	θ , °	t , °
9-Гидроксиоктадекановая кислота	4,75	4,89	120,7	12,6
11- Гидроксиоктадекановая кислота	4,95	4,99	120,5	21,5
12- Гидроксиоктадекановая кислота	4,60	4,99	112,3	19,5

Адекватность результатов, полученных в рамках квантово-химической модели при описании термодинамических и структурных параметров кластеризации α -аминокислот, позволила произвести моделирование пленкообразования N-ацилпроизводных аланина. Эти соединения наряду с другими N-ацилпроизводными α -аминокислот представляют интерес при моделировании биомембран и процессов, происходящих на поверхностях. Согласно применяемой модели был определен ряд устойчивых конформаций мономеров N-ацилпроизводных аланина, среди которых был выявлен наиболее энергетически выгодный конформер. На основе этого конформера были построены малые кластеры, включающие димеры, тетрамеры и гексамеры. Термодинамические параметры кластеризации этих агрегатов были использованы при построении аддитивной схемы, позволяющей оценить вклады межмолекулярных C-H...H-C-взаимодействий, а также взаимодействий, реализующихся между гидрофильными частями ПАВ. Полученные зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластера, при температуре 288 К показывают, что самопроизвольное образование кристаллических пленок N-ацилаланина на основе наиболее энергетически выгодной структуры мономера возможно при достижении их гидрофобным фрагментом длины в 16 метиленовых звеньев. Это лишь на 2 метиленовых звена превышает экспериментально зафиксированные данные, полученные из П-А-изотерм [291]. Геометрические параметры элементарной ячейки монослоев N-ацилаланина были получены в результате оптимизации тетрамеров в рамках метода РМЗ. Расчетные данные составили: $a=4.65\text{\AA}$, $b=6.20\text{\AA}$, угол между ними $\theta=100^\circ$, угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз $t=43^\circ$, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, полученными в результате рентгеноструктурного анализа: $a=4.93\text{\AA}$, $b=5.64\text{\AA}$, $\theta=104^\circ$, $t=46^\circ$ [292].

Наличие расчетных данных по двум α -замещенным карбоновым кислотам позволяет провести анализ влияния того или иного заместителя на величину порога самопроизвольной кластеризации этих ПАВ. Так, замена ОН-группы на $-\text{NH}_2$ слабо сказывается на величине порога самопроизвольной кластеризации α -амино- и α -

гидроксикислот. Это указывает на сопоставимость вкладов взаимодействий гидрофильных частей дифильных молекул в величину энергии Гиббса кластеризации.

Еще одним классом ПАВ, изученным в рамках развиваемой модели, стали амиды карбоновых кислот [35]. Функциональную группу амидов $-\text{CONH}_2$ можно представить как комбинацию кетонной группы $>\text{C}=\text{O}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$. Расчеты показали, что среди всех исследованных классов дифильных веществ алифатические амиды имеют практически такой же порог самопроизвольной кластеризации, как и насыщенные, α -замещенные карбоновые кислоты и тиоспирты – 14-15 углеродных атомов в цепи. Молекулы амидов в монослоях ориентируются под углом в 23° относительно нормали к межфазной поверхности, что согласуется с экспериментальными данными (18°) [211].

Интересным представляется сопоставить пороги самопроизвольной кластеризации для ПАВ, отличающихся лишь одной функциональной группой, таких как насыщенные карбоновые кислоты – амиды и спирты – амины, с целью определить относительное влияние функциональных групп $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ на термодинамику кластеризации данных классов соединений. Ранее в рамках метода РМЗ было показано, что порог самопроизвольной кластеризации аминов составляет 18-19 углеродных атомов в цепи молекулы, в то время как для спиртов была определена такая возможность при достижении их гидрофобным радикалом длины в 11-12 углеродных атомов. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые показали наличие устойчивых пленок для спиртов, начиная с додеканола [207, 244, 247-253], и для аминов, – с гексадециламина [293]. Данный факт указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия функциональных групп, реализующиеся между молекулами аминов вносят больший дестабилизирующий вклад в значение энергии Гиббса кластеризации, нежели взаимодействия между молекулами спиртов с аналогичной длиной радикала. Это подтверждается также тем фактом, что тетрадециламин не способен образовывать устойчивые пленки на межфазной поверхности вода/воздух, в то время как тетрадеканол образует стабильные пленки [202, 293]. В то же время

замена гидроксильной группы в карбоновых кислотах на аминогруппу не приводит к какому-либо существенному сдвигу порога самопроизвольной кластеризации в сторону больших длин цепи. Это, возможно, объясняется сопоставимостью вкладов межмолекулярных водородных связей $O\cdots H-O$, возникающих между молекулами карбоновых кислот, и межмолекулярных водородных связей $O\cdots H-N$ [294], возникающих между молекулами амидов.

Кроме того, с увеличением размеров гидрофильных частей молекулы моно- и дизамещенных алканов ориентируются все более наклонно относительно нормали к межфазной поверхности: $0-9^\circ$ для спиртов, карбоновых кислот и аминов, 18° для амидов карбоновых кислот, $13-22^\circ$ для α -гидроксикислот, 36° для α -аминокислот и 47° для N-ацилпроизводных аланина. Это связано с тем, что в агрегатах дизамещенных алканов реализуется меньшее число межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий по сравнению с их аналогами для монозамещенных алканов. Причина этого явления будет детально рассмотрена в следующей главе, посвященной влиянию размера гидрофильной части ПАВ на величину угла наклона молекул в кристаллическом монослое.

3.3. Причины существования порога самопроизвольной кластеризации замещенных алканов

Интересным является тот экспериментальный факт, что дифильные молекулы не с любой длиной цепи способны к пленкообразованию. При этом наличие такой пороговой длины цепи, обуславливающей протекание кластеризации, варьируется в зависимости от рассматриваемого класса соединений.

Поскольку пленкообразование в какой-то степени является процессом обратным растворению, то, казалось бы, порог растворения n_{Sol} (минимальное число атомов углерода в жирной цепи ПАВ $C_nH_{2n+1}X$, при котором ПАВ становится нерастворимым) должен совпадать или хотя бы быть симбатным с порогом пленкообразования n_{Cl} (минимальное число атомов углерода в жирной цепи ПАВ, при котором на поверхности раздела фаз образуется пленка). Однако, попытки

связать наличие порога самопроизвольной кластеризации различных ПАВ с их растворимостью в воде не увенчались успехом. Так, имеющиеся данные по экспериментальным величинам n_{sol} , а также экспериментальным и расчетным значениям n_{cl} составили соответственно для разных классов ПАВ: для X=CN 5 [295], 17-19 [296], 18-19 [242]; для X=SH 6 [295], 16-17 [296, 297], 14-15 [203]; для X=CONH₂ 10 [298], 14 [293], 14-15 [35]; для X=NH₂ 15 [295], 16-18 [293], 18 [202]; X=COOH 12 [1], 13-14 [174, 261, 296, 299-302], 13 [35]; X=OH 10 [303], [207, 293, 296], 10-11 [118]. Можно видеть, что для ПАВ, имеющих низкие и высокие значения порога растворимости (амины, нитрилы и тиоспирты), характерны высокие значения пороговой длины цепи при пленкообразовании. В то время как рассмотренные выше дифильные соединения с промежуточными значениями порога растворимости (алифатические спирты и карбоновые кислоты) обладают близкими величинами порогов пленкообразования. Корреляционный анализ порогов пленкообразования и порога растворимости рассмотренных ПАВ не выявил значимой линейной зависимости между этими параметрами. Поэтому представляется логичным связать способность к кластеризации различных классов дифильных соединений с их природой, в частности, с электронной структурой их гидрофильной части.

Молекулы классических ПАВ, рассматриваемых в данной работе, могут быть представлены как замещенные алканы, содержащие гидрофобную углеводородную цепь («хвост») и заместитель, представляющий собой гидрофильную часть («голова»). В зависимости от донорно-акцепторных свойств атомов, входящих в состав заместителя гидрофильная «голова» несет на себе положительный или отрицательный заряд. Аналогичный заряд, но противоположный по знаку будет иметь гидрофобный «хвост» (рис. 3.1). Роль межфазной поверхности вода/воздух заключается в ориентирующем и растягивающем действии на молекулы ПАВ, когда гидрофильная часть находится в воде, а гидрофобная цепь в максимально вытянутой конформации – в воздухе. Согласно такому представлению молекулы ПАВ могут быть рассмотрены как диполи, а пленкообразование может быть рассмотрено как диполь-дипольное взаимодействие между ними.

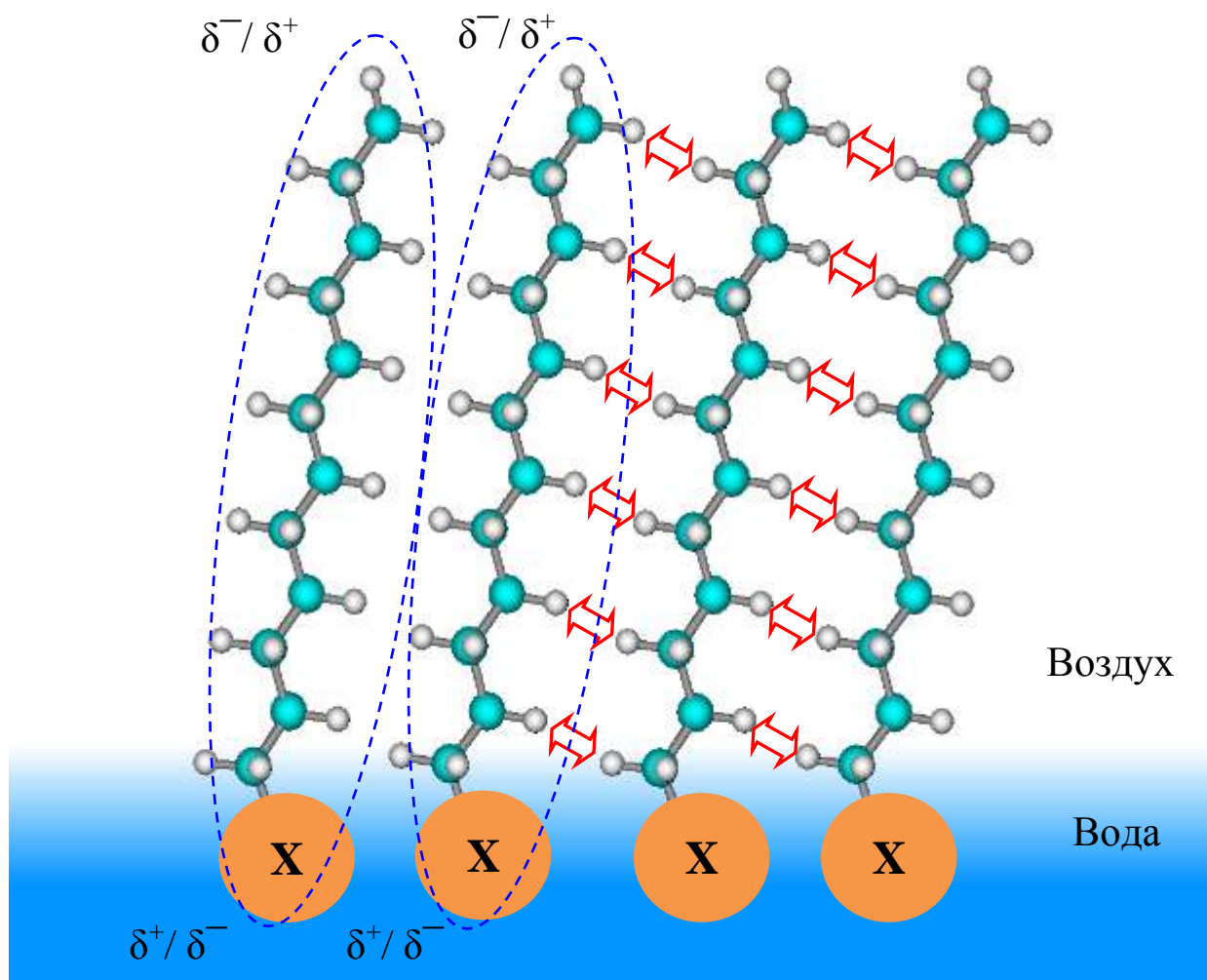


Рис. 3.1. Схематическое распределение зарядов в дифильных молекулах:
 X – заместитель; стрелки обозначают СН...НС-взаимодействия «а»-типа

Как показали квантово-химические расчеты, заряд на «голове» ПАВ зависит лишь от природы входящих в нее атомов и практически не зависит от длины алкильной цепи. Например, для гомологического ряда спиртов с длиной цепи от 3 до 16 углеродных атомов заряд на атомах кислорода и водорода гидроксильной группы составил $-(0,309 \pm 0,001)$ и $(0,181 \pm 0,001)$ соответственно. Для аналогичных гомологов аминов заряд на атоме азота составил $-(0,036 \pm 0,001)$, а на обоих водородах аминогруппы $(0,023 \pm 0,001)$. Ввиду локализации двух одинаковых по величине, но противоположных по знаку зарядов на «головах» и гидрофобных «хвостах» молекул ПАВ электростатическое взаимодействие между такими параллельными диполями (см. рис. 3.1) носит с точки зрения электростатики

отталкивающий характер при любой длине их цепи, что полностью противоречит экспериментальным данным. Отсюда следует, что пленкообразование, как и химическая связь, – это чисто квантовый эффект. Вместе с тем метод электростатических изображений [304] показывает, что взаимодействие молекул с поверхностью металла носит притягивающий характер, т.к. диполь и его электростатическое изображение антипараллельны. Это позволяет использовать такой подход для описания адсорбции.

Квантово-химические расчеты, проведенные для более чем десяти классов ПАВ [35-37, 118, 173, 202-204], показали, что изменение энтальпии кластеризации, приходящейся на один мономер кластера $\Delta H_T^{Cl,\infty}/m$, всегда меньше нуля, т.е. имеет место притяжение молекул в пленке. Например, для димеров спиртов с длиной цепи от 6 до 16 метиленовых фрагментов ΔH_{298}^{dim} изменялась в пределах от -29,93 до -82,07 кДж/моль соответственно [305]. Величина этого притяжения зависит от взаимной ориентации молекул. Оказалось, что межмолекулярные взаимодействия замещенных алканов можно идентифицировать согласно взаимному расположению атомов водорода жирной цепи и взаимному расположению функциональных групп. Предполагая, что максимальный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносят близко расположенные атомы, было показано [35-37, 118, 173, 202-204], что межмолекулярное взаимодействие двух соседних молекул замещенных алканов можно разложить на сумму вкладов от парных взаимодействий между соседними метиленовыми группами и между соседними функциональными группами (см. рис. 3.1). В зависимости от взаимной ориентации взаимодействующих молекул было выделено несколько типов парных СН \cdots НС взаимодействий, подробно описанные в предыдущей главе (см. рис. 2.2.). Как показали наши исследования [35-37, 118, 173, 202-204], взаимодействие между дифильными молекулами можно разложить на дестабилизирующий вклад взаимодействия «голов», носящий в своей основе электростатическую природу, и стабилизирующий вклад СН \cdots НС-взаимодействий «а»-типа. Тогда, для энтальпии (а также энтропии) кластеризации можно записать:

$$A_{i,T,\infty}^{Cl}/m = V_i + U_i \cdot K_a^\infty/m, \quad (3.1)$$

где $A_{i,T,\infty}^{Cl}/m$ – рассматриваемый термодинамический параметр кластеризации (энтальпия, энтропия или энергия Гиббса кластеризации, приходящиеся на один мономер ПАВ в пленке);

U_i и V_i – вклад одного межмолекулярного СН \cdots НС-взаимодействия «а»-типа, а также вклад взаимодействия «голов» в величину того или иного термодинамического параметра кластеризации;

K_a^∞/m – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий «а»-типа, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок.

Для всех рассмотренных нами ранее классов ПАВ $\Delta H_{298}^{Cl,\infty}/m < 0$, т.е. данный параметр не определяет наличие порога кластеризации.

В силу того, что степень упорядоченности молекул возрастает в процессе формирования монослоя, то $\Delta S_T^{Cl,\infty}/m < 0$ и энтропия вносит дестабилизирующий вклад энергию Гиббса кластеризации:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = \Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m - T \cdot \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m, \quad (3.2)$$

где $\Delta H_T^{Cl,\infty}/m$ и $\Delta S_T^{Cl,\infty}/m$ – энтальпия и энтропия кластеризации, приходящиеся на одну молекулу ПАВ в 2D-пленке при температуре T и определяемые по формуле (3.1).

Если первое слагаемое этого выражения превалирует над вторым, то кластеризация протекает, если же наоборот, то нет. Согласно формуле (3.1), величины $\Delta H_T^{Cl,\infty}/m$ и $\Delta S_T^{Cl,\infty}/m$ изменяются с ростом длины цепи и становятся все более отрицательными. При этом дестабилизирующий энтропийный вклад превышает стабилизирующий энтальпийный вклад для короткоцепочечных ПАВ, когда отталкивающий характер взаимодействий «голов» ПАВ не компенсируется связывающим действием малого

числа СН···НС-взаимодействий. В то время как для длинноцепочечных ПАВ энтропийный вклад меньше энтальпийного. В итоге величина $\Delta G_T^{Cl,\infty}/m$ убывает с увеличением длины цепи ПАВ, однако она меняет знак с положительного на отрицательный при достижении дифильной молекулой определенной длины цепи. Т.е. имеет место определенная пороговая длина цепи молекулы, позволяющая образовывать агрегаты различной размерности вплоть до бесконечных пленок. Отметим, что, как и для энтальпии, в выражении (3.1) для энергии Гиббса первое слагаемое характеризует дестабилизирующий вклад «голов» (обусловленный электростатическим отталкиванием), а второе – зависящий от длины цепи стабилизирующий вклад в кластерообразование.

Поскольку мы выявили линейную зависимость параметров $\Delta H_T^{Cl,\infty}/m$ и $\Delta S_T^{Cl,\infty}/m$ от числа межмолекулярных СН···НС-взаимодействий «а»-типа, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок, это дает возможность рассчитывать и $\Delta G_T^{Cl,\infty}/m$ согласно вышеприведенному уравнению (3.1). Следует отметить, что зависимость K_a^∞/m от длины цепи ПАВ (n) может иметь различный характер: линейный, ступенчатый или комбинацию линейного и ступенчатого, в зависимости от структурных особенностей элементарной ячейки монослоя того или иного класса дифильных соединений. Например, для спиртов с гексагональной элементарной ячейкой $K_a^\infty/m = 0.5 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} + n$, для α -амино- и α -гидроксикислот с косоугольной ячейкой $K_a^\infty/m = n-1$, для аминов и тиоспиртов с косоугольной ячейкой $K_a^\infty/m = 2 \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}$ (фигурные скобки обозначают целую часть числа).

В любом случае величину пороговой длины цепи n_{Cl} дифильных молекул несложно найти, приравняв левую часть выражения для расчета энергии Гиббса кластеризации (3.1) нулю и выразив пороговое число СН···НС-взаимодействий следующим образом:

$$K_a^{Cl,\infty}/m = -\frac{V_i}{U_i}, \quad (3.3)$$

где U_i и V_i имеют тот же смысл, что и в формуле (3.1).

Как уже отмечалось выше, дестабилизирующий вклад «голов» V_i зависит от донорно-акцепторных свойств атомов, входящих в состав функциональных групп. Связь между структурой и реакционной способностью различных соединений в реакционных сериях была изучена в 30-х гг. прошлого века Гамметом [306] и Тафтом [307]. На основе экспериментальных данных по кинетике реакции диссоциации замещенных бензойных кислот в воде при 25°C Гамметом была предложена шкала σ -констант, характеризующих влияние индуктивного и мезомерного эффектов определенных заместителей на протекание той или иной реакции. Уравнение Гаммета демонстрирует то, что заместители оказывают пропорциональный вклад на ход реакций, в которых проявляются лишь их индуктивный и мезомерный эффект, но не проявляется стерическое и прочие специфические взаимодействия. Наилучшим образом уравнение Гаммета с соответствующими σ -параметрами заместителей применимо к ароматическим соединениям. В отличие от него уравнение, предложенное Тафтом, применимо к алифатическим и алициклическим соединениям. Кроме того, ранее Высоцким была разработана квантово-химическая схема учета влияния заместителей на физико-химические свойства молекул с сопряженными связями, в частности термодинамические, электрические, магнитные, спектральные (УФ, ЭПР, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектры), потенциалы ионизации, сродство к электрону, pK_a и др. (см. например [308-310]). В основе схемы лежит предположение о том, что влияние заместителя можно описать при помощи лишь одного полуэмпирического параметра $\Delta\alpha$ (изменения эффективной электроотрицательности атома молекулы, к которому присоединен заместитель). При этом величина $\Delta\alpha$ не зависит от субстрата, рассматриваемого свойства и положения замещения. Рассчитанные на основе такого подхода физико-химические характеристики замещенных аренов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Напомним, что при разработке шкал заместителей были исследованы реакционные серии – системы, объединенные по принципу участия в однотипной реакции (физико-химическом процессе). Отдельные представители серии

отличаются между собой одним или бóльшим числом признаков, варьирующихся в пределах серии. В простейшем случае в качестве переменного рассматривается один признак, например, заместитель в одном из реагентов. С этих позиций ряд рассматриваемых нами классов неионогенных ПАВ в процессе пленкообразования может быть рассмотрен в качестве реакционной серии. Поэтому использование описанных выше шкал заместителей вполне правомерно при исследовании процесса кластеризации различных замещенных алканов.

Как известно энергия диполь-дипольного взаимодействия двух молекул ПАВ прямо пропорциональна произведению их дипольных моментов, которые в свою очередь пропорциональны зарядам на гидрофильных «головах». А поскольку донорно-акцепторные свойства заместителей, входящих в состав «голов» ПАВ, можно оценить с помощью вышеописанных констант, то дестабилизирующий вклад гидрофильных частей ПАВ в энергию их взаимодействия должен быть пропорционален квадратам этих констант. В свою очередь, как следует из выражения (3.3), должна иметься связь между квадратами этих констант и величиной пороговой длины цепи ПАВ, начиная с которой возможно образование монослоев. Действительно, регрессионный анализ величин порогов самопроизвольной кластеризации n_{cl} для различных ПАВ, оцененных в наших предыдущих работах в рамках квантово-химического подхода, от величин σ Гаммета, σ Тафта и $\Delta\alpha$ выявил квадратичную зависимость n_{cl} от величин перечисленных констант (см. рис. 3.2, а-с). Коэффициенты регрессионных зависимостей и соответствующие коэффициенты корреляции приведены в табл. 3.1. С ростом донорно-акцепторных свойств заместителей электростатическое отталкивание «голов» в кластере возрастает, а, следовательно, растет и дестабилизирующий их вклад в энергию Гиббса кластеризации. Это требует удлинения углеводородной цепи «хвостов» молекул ПАВ для обеспечения протекания пленкообразования. Таким образом, наличие различной пороговой длины цепи при кластеризации для разных классов ПАВ непосредственно связано с электронными эффектами заместителей. При этом тип заместителя (его донорность или акцепторность) не имеет значения, поскольку величина порога кластеризации

ПАВ квадратично зависит от величин констант заместителей, выбранных по той или иной шкале.

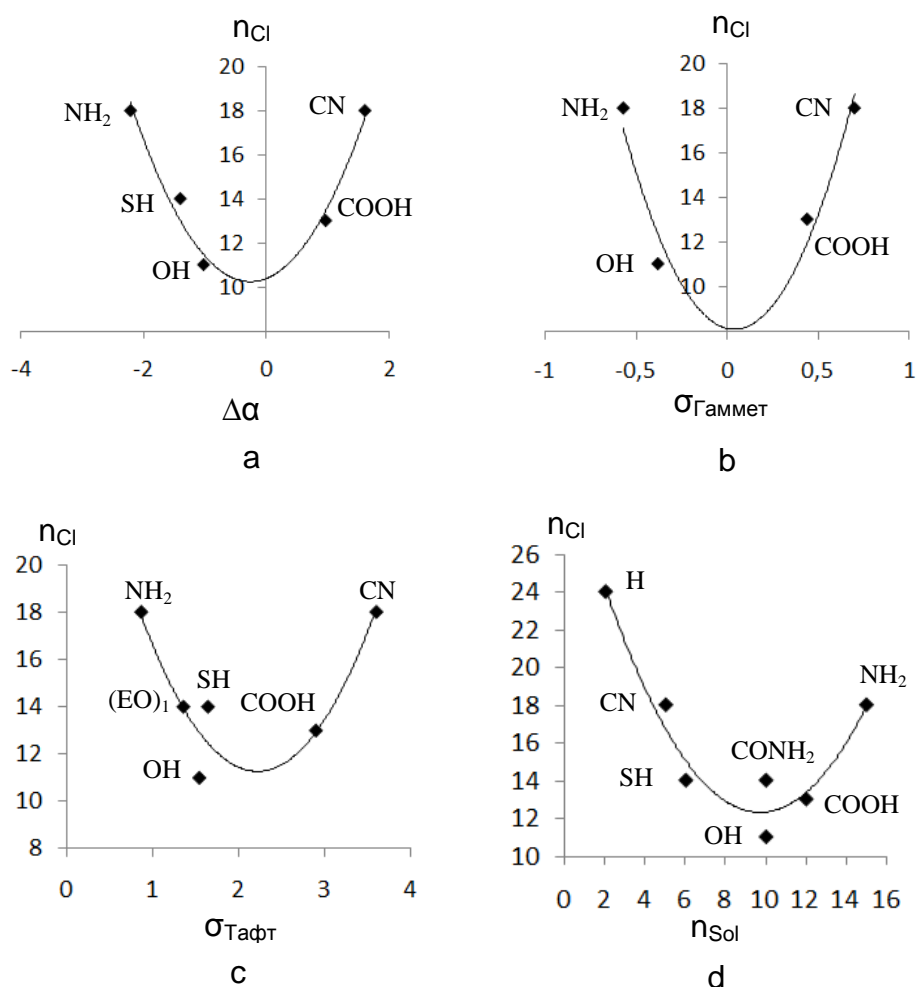


Рис. 3.2. Зависимости порога самопроизвольной кластеризации ПАВ от величин индукционных постоянных различных заместителей (а-с) и величины порога растворимости (d)

Наличие порога растворимости обуславливает существование линейной зависимости энергии Гиббса растворения (ΔG_{sol}) от длины цепи аналогично формуле (3.1). Это может быть доказано на основе известного соотношения между химическим потенциалом и концентрацией i -того компонента $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$ и литературных данных относительно растворимости, например, алифатических спиртов [295] при стандартных условиях. Регрессионный анализ этих данных выявил линейную зависимость $\ln C = -(1.23 \pm 0.03)n + (9.29 \pm 0.29)$ с коэффициентом

корреляции 0,9985 и стандартным отклонением 0,278 (объем выборки N=8). Однако, в отличие от энергии Гиббса кластеризации, где первое слагаемое формулы (3.1) характеризует дестабилизирующий вклад голов и обусловлено их электростатическим отталкиванием, в случае растворения имеет место стабилизирующее электростатическое диполь-дипольное взаимодействие между молекулами ПАВ и молекулами воды, т.е. первое слагаемое этой формулы будет отрицательное. Вместе с тем, при растворении в отличие от кластеризации энтропия будет не уменьшаться, а возрастать, внося стабилизирующий вклад в энергию Гиббса. Таким образом, знаки коэффициентов в формуле (3.1) для энергии Гиббса растворения будут противоположны по сравнению с пленкообразованием.

Таблица 3.1

Коэффициенты регрессионных зависимостей $n_{Cl}=a*k^2+b*k+c$,

где k – постоянная заместителя, оцененная по различным шкалам

Регрессионный параметр	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$c \pm \Delta c$	S	R
Шкала					
$\Delta \alpha$	2.14±0.31	1.10±0.31	10.37±0.79	0.90	0.98
$\sigma_{\text{Гаммет}}$	24.22±8.59	-1.92±2.15	8.11±2.63	2.03	0.94
$\sigma_{\text{Тафт}}$	3.60±0.90	-16.06±4.19	29.11±4.08	1.42	0.92
n_{Sol}^*	0.20±0.03	-3.88±0.55	31.20±2.07	1.36	0.97

* Параметры корреляционной зависимости $n_{Cl}=f(n_{\text{Sol}})$ получены с учетом соответствующих данных по незамещенным алканам. Для регрессионной зависимости, полученной без учета алканов, коэффициент корреляции и стандартное отклонение составили 0,90 и 1,52 соответственно.

В отличие от кластеризации, где первое слагаемое в формуле (3.1) для энергии Гиббса пропорционально квадрату заряда на функциональной группе, а значит, имеется квадратичная зависимость от констант заместителей, в случае растворения энергия взаимодействия между молекулами ПАВ и молекулами воды пропорциональна первой степени заряда на функциональной группе, следовательно,

должна быть линейная зависимость от констант заместителей. В то же время выше было установлено, что величина порога пленкообразования различных неионогенных ПАВ квадратично зависит от констант заместителя. Это дает право ожидать аналогичной квадратичной зависимости между величинами порогов пленкообразования и порогов растворимости ПАВ в воде. Действительно, как видно из данных на рис. 3.2, d и табл. 3.1, такая зависимость имеет место. ПАВ с низкими и высокими величинами порогов растворимости обладают высоким порогом пленкообразования, а ПАВ с промежуточными величинами порогов растворимости имеют сходные величины порогов кластеризации, различающиеся в пределах 1-2 метиленовых фрагментов.

Следует отметить, что при построении корреляционной зависимости $n_{Cl} = f(n_{Sol})$ были использованы данные относительно порогов растворимости и кластеризации незамещенных алканов. Естественно, данный класс соединений выходит из понятия реакционной серии, однако его включение в выборку носит тестовый характер, позволяющий оценить прогностическую способность предлагаемого подхода. Известно, что алканы практически нерастворимы в воде. Согласно справочным данным [311], лишь метан в некоторой степени растворим в воде, тогда как все остальные гомологи нерастворимы. Тогда воспользовавшись корреляционной зависимостью, приведенной в табл. 3.1, несложно определить величину порога самопроизвольной кластеризации алканов, которая составила 24 углеродных атома. Полученная величина хорошо согласуется с экспериментальными данными [245], указывающими на возможность образования мультислоев алканов на воде для соединений с длиной цепи 23-24 углеродных атома, что подтверждает адекватность выявленной зависимости между порогом растворимости соединения и порогом его пленкообразования.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что пленкообразование на поверхности раздела фаз вода/воздух является квантово-механическим эффектом и не может быть описано в рамках электростатики.
2. Наличие пороговой длины цепи ПАВ, обуславливающей пленкообразование, определяется энтропийным вкладом в энергию Гиббса.
3. Величина порога пленкообразования обусловлена не растворимостью ПАВ в воде, а электронодонорными и электроноакцепторными свойствами функциональных групп, которые в свою очередь оказывают влияние на величину порога растворимости ПАВ.
4. Пороговая длина углеводородной цепи неионогенных ПАВ для протекания кластеризации квадратично зависит от констант заместителей и порога растворимости в воде.

ГЛАВА 4

КВАНТОВАНИЕ УГЛА НАКЛОНА ДИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МОНОСЛОЕ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

Возможность широкого применения моно- и мультислоев поверхностно-активных веществ в электронике и оптике, а также при создании искусственных биомембран и биосенсоров обуславливает необходимость детального изучения строения получаемых пленок. В частности, важным вопросом является определение факторов, влияющих на толщину конденсированного монослоя, которая в свою очередь зависит от угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности. Как показывают экспериментальные исследования дифильных монослоев [312], молекулы ПАВ в твердокристаллической фазе, в отличие от слабоупорядоченных молекул жидко-растянутых пленок, находятся в линейной конформации и ориентированы практически перпендикулярно поверхности раздела фаз. В ряде работ [128, 131, 155, 313], в которых было проведено моделирование поведения молекул ПАВ в монослоях различной плотности, также было показано, что с увеличением поверхностного давления гидрофобные цепи имеют тенденцию к выравниванию, а сами молекулы ПАВ стремятся занять перпендикулярное положение относительно межфазной поверхности. Тем не менее, следует отметить, что возможно и иное, кроме перпендикулярного, расположение молекул монослоев ПАВ. Так, в работе [287] в результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что молекулы 9-, 11- и 12-гидроксиоктадекановых кислот располагаются наклонно под углом от 13° до 22° относительно нормали к поверхности раздела фаз вода/воздух, а α -аминокислоты ориентируются еще более наклонно – под углом 36° [214]. Авторы [314], исследовавшие монослои производных α -аминокислот, показали, что молекулы ПАВ могут располагаться под наклоном от 18° до 40° относительно нормали к межфазной поверхности вплоть до 49° для N-ацилпроизводных α -аминокислот [292]. В табл. 4.1 приведены параметры

элементарных ячеек различных классов неионогенных ПАВ на поверхности раздела фаз вода/воздух, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа. Здесь a и b – длины сторон элементарной ячейки монослоя, θ – угол между ними, t – угол наклона оси молекул монослоя относительно нормали к поверхности раздела фаз вода/воздух.

Таблица 4.1

Геометрические параметры элементарных ячеек многослоев ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, полученные с помощью метода дифракции рентгеновских лучей

Система	$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\theta, ^\circ$	$t, ^\circ$
Предельные спирты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n=23, 30, 31$) [315]	5	5.0	7.5	90	0-9
Амиды карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}_2$ ($n=18$) [211]	5-12	4.5	8.5	90	19
Предельные карбоновые кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=20$) [174, 260]	5	5.0	7.5	90	0
	22	4.85	8.40	90	20
Предельные гидроксикислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ($n=18$) [287]	22	4.75	4.89	112-121	13-22
Гидроксиалкилэфиры нонадекановой кислоты $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=9, 10$) [315]	5	5.7	7.5	90	29
N-гексадециласпарагиновая кислота (RS) [292]	20	5.0	5.2	116	30
N-гексадециласпарагиновая кислота (S) [292]	20	5.0	5.2	116	31
Предельные S-аминокислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHNH}_2\text{COOH}$ ($n=16$) [212]	5	4.9	5.25	112	36
Предельные RS-аминокислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHNH}_2\text{COOH}$ ($n=16$) [212]	5	4.8	9.67	90	37
N-гексадецилаланин (RS) [292]	20	4.9	5.6	105	45
N-гексадецилаланин (R) [292]	20	4.9	5.7	105	46
N-гексадецилсерина метиловый эфир (S) [292]	20	4.9	5.9	105	46
N-гексадецилсерина метиловый эфир (RS) [292]	18	4.9	5.9	105	47

Из данных табл. 4.1 видно, что для спиртов и карбоновых кислот характерно практически перпендикулярное ориентирование молекул относительно поверхности раздела фаз, в то время как для ПАВ, имеющих более объемную гидрофильную часть, присущи бóльшие углы наклона молекул относительно нормали к межфазной

поверхности. Кроме того, можно заметить, что для спиртов, карбоновых кислот и их производных характерно образование гексагональной элементарной ячейки, тогда как в случае аминокислот и их производных (за исключением предельных RS-аминокислот) образуются косоугольные элементарные ячейки. В случае карбоновых кислот существует возможность образования двух типов монослоев с прямым и наклонным ориентированием молекул относительно межфазной поверхности. В работах [316-318] данный факт объясняется тем, что наклонное ориентирование молекул характерно для монослоя в условиях несколько меньшего значения поверхностного давления, чем в случае монослоя с прямо ориентированными молекулами. Авторы [319], исследовавшие структуру монослоев хиральных ПАВ, считают, что значение угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности во многом определяется величиной функциональных групп, находящихся возле хирального центра молекул, и может составлять от 15° до 45° . Некоторые авторы [45, 320-322] полагают, что наклонное расположение молекул относительно поверхности раздела фаз присуще тем ПАВ, поперечное сечение гидрофильной части которых значительно больше поперечного сечения гидрофобной цепи. Авторы [323], исследовавшие монослои ПАВ на твердых поверхностях, считают, что угол наклона молекул во многом зависит от соизмеримости объема «головы» ПАВ и атомов твердой поверхности. Так, если «голова» молекулы ПАВ соизмерима с объемом атома твердой поверхности, то молекула ПАВ ориентируется перпендикулярно этой поверхности. В случае же значительных различий в размерах «головы» ПАВ и атомов твердой поверхности реализуется наклонная ориентация молекул ПАВ в монослое. По мнению авторов [324], расположение дифильных молекул на межфазной поверхности обуславливается наличием двух взаимно противоположных сил: сил стерического отталкивания между молекулами ПАВ и кулоновского притяжения между диполями и жидкой поверхностью. Первая сила способствует перпендикулярному ориентированию дифильных молекул, а вторая – наклонному. Следует также заметить, что значение угла наклона для одного и того же класса ПАВ в монослое зависит от типа формируемой кристаллической решетки: молекулы, организованные

гексагонально, имеют меньший угол наклона относительно нормали к межфазной поверхности, чем, косоугольно организованные. На наш взгляд, расположение молекул ПАВ относительно межфазной поверхности определяется структурой и ориентацией гидрофильных частей взаимодействующих молекул, а также реализующимися $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиями между гидрофобными цепями [325]. Следует отметить, что авторы работы [326] связывали значение угла наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности с геометрическими параметрами строения углеводородных цепей ПАВ. Однако влияние возникающих при агрегировании $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в расчет принято не было.

Ввиду вышесказанного представляется интересным выявить закономерности, связывающие значение угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности со структурными особенностями их гидрофильных «голов» и количеством парных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, реализующихся в том или ином 2D-кластере. В данной главе проводится анализ зависимости угла наклона (t) молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности от геометрических параметров гидрофильной части молекул и возникающих межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями. Для этого были рассмотрены шесть классов дифильных соединений: насыщенные спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, α -гидрокси- и α -аминокислоты, N-ацилпроизводные аланина, термодинамические и структурные параметры кластеризации которых были рассчитаны ранее [35-37, 118, 172, 243] и кратко описаны в предыдущей главе.

Как уже отмечалось выше, энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кластеризации можно выразить через сумму вкладов, вносимых парными $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиями между гидрофобными цепями и взаимодействиями гидрофильных частей агрегирующихся молекул. При этом с увеличением размеров гидрофильной части молекулы ПАВ ориентируются все более наклонно относительно нормали к межфазной поверхности. Значение угла наклона t дифильных молекул изменяется определенным образом в зависимости от размеров гидрофильной части того или иного ПАВ. Чем больше линейные размеры

гидрофильной части молекулы, тем сильнее стерические затруднения расположения этих групп в 2D-пленках, что сказывается на снижении энергетического эффекта агрегации (увеличивается положительный вклад гидрофильных «голов» ПАВ в энергию Гиббса кластеризации). В этой связи возникает необходимость вертикального смещения одной гидрофильной молекулы относительно другой, что может приводить к потере межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий как в малых кластерах, так и в 2D-пленках. Число потерянных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий при таких вертикальных смещениях в обоих p и q -направлениях распространения монослоя выражается рядом положительных целых чисел, включая ноль, и ограничивается максимальным числом этих взаимодействий для молекул выбранной длины цепи (например, 8 для димеров ПАВ с длиной цепи 16 углеродных атомов, 7 для димеров ПАВ с длиной цепи 14 и 15 углеродных атомов и т.д.). Число и энергетический вклад реализующихся между молекулами $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий зависит от взаимного расположения молекул, и, как показали наши предыдущие исследования [198, 202], наиболее энергетически предпочтительным является «а»-тип таких взаимодействий. В образовании только одного такого взаимодействия между двумя взаимодействующими молекулами участвует по одному атому водорода от каждого второго метиленового фрагмента. Напомним, что изоэнергетичным «а»-типу является также образование «f»-типа взаимодействий, реализующийся в пленках с гексагональной упаковкой молекул [118], что позволило при расчете термодинамических параметров кластеризации таких пленок учитывать эти два типа взаимодействий совместно. Поэтому здесь рассматриваются кластеры ПАВ лишь с данными типами межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Квантово-химический расчет молекул гидрофильных соединений и их агрегатов, проведенный в серии работ [35-37, 55, 172, 173, 200-204, 243, 327], показал, что геометрия углеводородной цепи молекул ПАВ разных классов идентична и не зависит от структуры гидрофильной части. Кроме того, расстояния между молекулами ПАВ в кластере определяются длинами парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -связей, возникающих между гидрофобными «хвостами» молекул.

Расчеты, проведенные в рамках метода РМЗ показали, что значения расстояний между атомами водорода метиленовых фрагментов алкильных цепей взаимодействующих молекул для всех рассмотренных классов ПАВ находится в пределах 1,7–1,8 Å [55]. Это короче удвоенного Ван-дер-Ваальсовского радиуса атома водорода [54, 56] и меньше длины межмолекулярной водородной связи –O–H···O (2,5–2,8 Å) [328, 328].

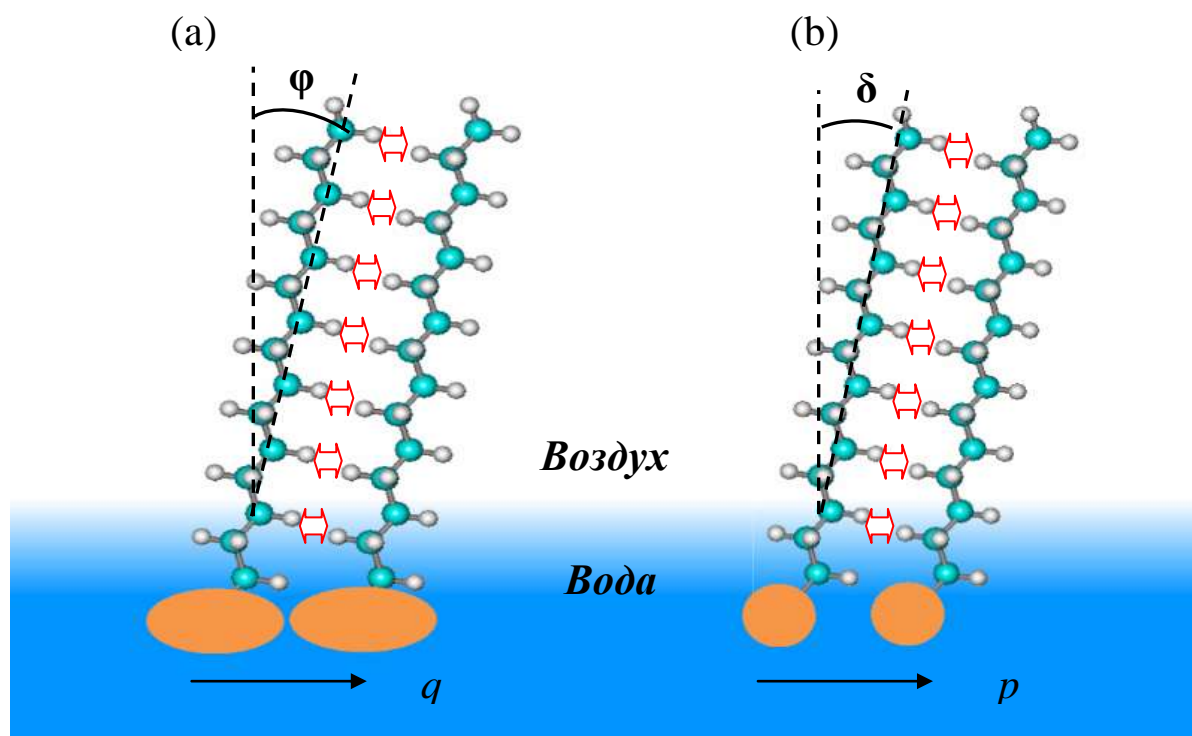
Поскольку квантово-химический расчет выявил независимость в пределах погрешности строения гидрофобной цепи молекулы ПАВ и длины СН···НС-связей, возникающих между взаимодействующими молекулами в кластере, от структуры гидрофильной части молекул, это позволяет предположить, что более или менее наклонное ориентирование молекул относительно межфазной поверхности будет зависеть от линейных размеров гидрофильных «голов» каждого конкретного класса ПАВ. А дискретность изменения числа парных СН···НС-взаимодействий при агрегации гидрофильных молекул с объемными гидрофильными «головами» приведет к дискретности (т.е. квантованию) значения угла t в зависимости от линейных размеров «голов» гидрофильных молекул.

В подтверждение высказанного предположения воспользуемся процедурой для определения искомого угла t , которая была разработана ранее [35, 36, 118, 172, 243]. Она позволяет оценить значения углов наклона молекул ПАВ относительно нормалей к p и q -направлениям распространения монослоя (углы φ и δ на рис. 4.1), которые в свою очередь определяют общий угол t . Для этого из двух молекул мономеров нужно сформировать димеры с «последовательной» (см. рис. 4.1, а) и «параллельной» (см. рис. 4.1, б) ориентацией «голов» соответственно и реализацией «а»-типа СН···НС-взаимодействий (на рис. 4.1 обозначены красными стрелками). Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, строим зависимость энергии Гиббса от угла наклона молекул относительно нормали к p -оси (δ) и q -оси (φ) соответственно. Минимумам энергии Гиббса димеризации ассоциатов в обоих направлениях соответствуют оптимальные значения углов δ и φ , на основе которых легко рассчитать значение общего угла

наклона углеводородного радикала молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t (см. рис. 4.2):

$$t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right), \quad \theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad (4.1)$$

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



**Рис. 4.1. Структура элементарной ячейки 2D-пленки:
(а) вид вдоль p -направления; (б) вид вдоль q -направления**

Описанная выше процедура была использована в ряде наших работ [35, 36, 118, 172, 243] при расчете углов наклона молекул различных классов ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности.

Следует отметить, что предварительно оценить данные углы для дифильных соединений можно исходя из теоретических соображений на основе геометрических

параметров строения углеводородных цепей ПАВ, размеров их функциональных групп и длины СН \cdots НС-связей «а»-типа. Для этого рассмотрим «последовательный» димер ПАВ в q-направлении (рис. 4.3). Тангенс угла φ , характеризующего наклон молекул ПАВ к нормали в направлении q-оси распространения монослоя, можно выразить из треугольника $C_1C_2C_3$ как отношение вертикального смещения одной молекулы ПАВ относительно другой (противолежащего катета C_2C_3) к горизонтальному расстоянию между ними (прилежащему катету C_1C_3). При этом длину отрезка C_2C_3 можно выразить через сумму следующих вкладов: $\pm d + b + c \cdot n_{lost}^q$. В итоге получим:

$$\operatorname{tg} \varphi = (\pm d + b + c \cdot n_{lost}^q) / a, \quad (4.2)$$

где a – расстояние между молекулярными осями ПАВ; b – расстояние, характеризующее вертикальное смещение двух углеводородных цепей, вызванное необходимостью формирования СН \cdots НС-взаимодействий «а»-типа; c – расстояние между атомами водорода данной цепи, участвующими в образовании СН \cdots НС-взаимодействий, с атомами водорода второй цепи ПАВ; d – расстояние, характеризующие вертикальное смещение атома углерода одной цепи относительно атома углерода другой цепи, водороды которых участвуют в образовании СН \cdots НС-взаимодействия; n_{lost}^q – число СН \cdots НС-взаимодействий, потерянных вследствие взаимного отталкивания объемных гидрофильных частей ПАВ в димерах в q-направлении.

Аналогично можно получить зависимость для тангенса угла δ , характеризующего ориентирование молекул ПАВ в «параллельном» димере, построенном в r-направлении:

$$\operatorname{tg} \delta = (\pm d + b + c \cdot n_{lost}^p) / a. \quad (4.3)$$

Все перечисленные расстояния можно определить из структур димеров, полученных в результате их оптимизации в рамках квантово-химического

полуэмпирического метода РМЗ. Расстояние между молекулярными осями цепей ПАВ (отрезок C_1C_3 на рис. 4.3) обусловлено наличием между цепями межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий. Как было отмечено выше, значения расстояний между атомами водорода метиленовых фрагментов алкильных цепей взаимодействующих молекул различных классов ПАВ практически одинаково и находится в пределах 1,7–1,8 Å в рамках полуэмпирического метода РМЗ.

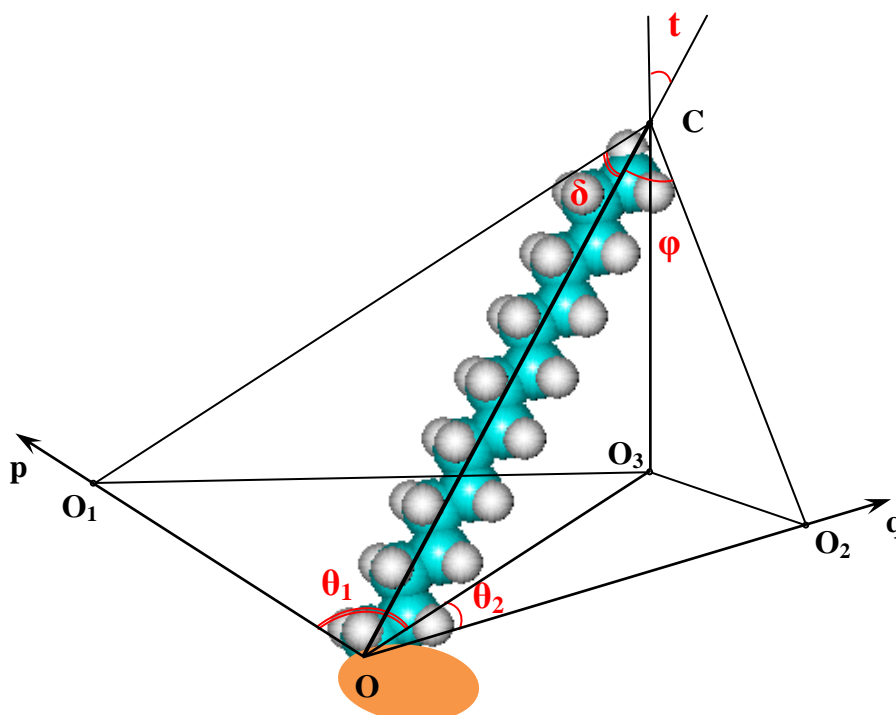


Рис. 4.2. Положение молекулы ПАВ относительно направлений распространения монослоя (овалом схематически обозначена гидрофильная часть ПАВ)

С учетом длины ковалентных связей $C-H$ и строения углеводородной цепи, параметр a составляет 4,72 Å. Расстояние c между ближайшими атомами водорода данной цепи, участвующими в образовании межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий с атомами водорода второй цепи ПАВ, определяется sp^3 -гибридизацией атомов углерода (что в свою очередь обуславливает строение углеводородной цепи ПАВ), не зависит от типа ПАВ и составляет 2,5 Å. Как видно из рис. 4.3, длина отрезка b равна половине отрезка c . Наличие данного смещения вызвано тем, что при формировании $CH\cdots HC$ -взаимодействий «а»-типа каждый

второй метиленовый фрагмент одной углеводородной цепи взаимодействует с аналогичным каждым вторым фрагментом второй цепи. Поэтому необходимо одну молекулу ПАВ сместить на половину расстояния c , что был сформирован наиболее энергетически предпочтительный «а»-тип $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий [232]. Кроме того, при оптимизации большого массива агрегатов ПАВ различной размерности исследованных ранее классов дифильных соединений, было обнаружено, что при формировании $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий «а»-типа атомы водорода взаимодействующих метиленовых фрагментов располагаются не друг напротив друга, а несколько смещено. Причем данное вертикальное смещение может иметь место как вверх, так и вниз. Для того чтобы определить одинаково ли данное смещение вверх и вниз, нами были изучены оптимизированные геометрические структуры димеров алканов с длиной цепи 16 углеродных атомов и различным числом реализующихся в них $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий. Максимальное число этих взаимодействий для рассматриваемых алканов равно 8. Смещая одну молекулу относительно другой на расстояние $c=2,5\text{Å}$, были получены димеры с меньшим числом $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий и реализацией различного смещения атомов водорода, участвующих в образовании взаимодействия. Угол смещения атомов водорода от горизонтального положения при формировании $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -связей для полученного ряда димеров варьировался в пределах $14\text{--}17^\circ$ (в среднем $\angle \text{H}_2\text{H}_1\text{H}_3=15^\circ$ в треугольнике $\text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3$ на рис. 4.3, I). Учитывая, что длина $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -связей составляет $1,70\text{ Å}$, несложно определить, что среднее смещение составляет $d=1,70*\sin(15^\circ)=\pm 0,44\text{ Å}$. Таким образом, тангенс углов φ и δ может принимать не любые, а фиксированные, зависящие от натурального ряда чисел ($n_{lost}^p = n_{lost}^q = 0, 1, 2$ и т. д.) значения, то есть квантоваться.

Следует отметить, что из мономеров ПАВ возможно построение димеров в p - или q -направлении двумя способами, выбор одного из которых зависит от структурных особенностей наиболее энергетически предпочтительных конформаций мономеров того или иного класса замещенных алканов. Условно два типа получаемых димеров в обоих p и q -направлениях были разделены на

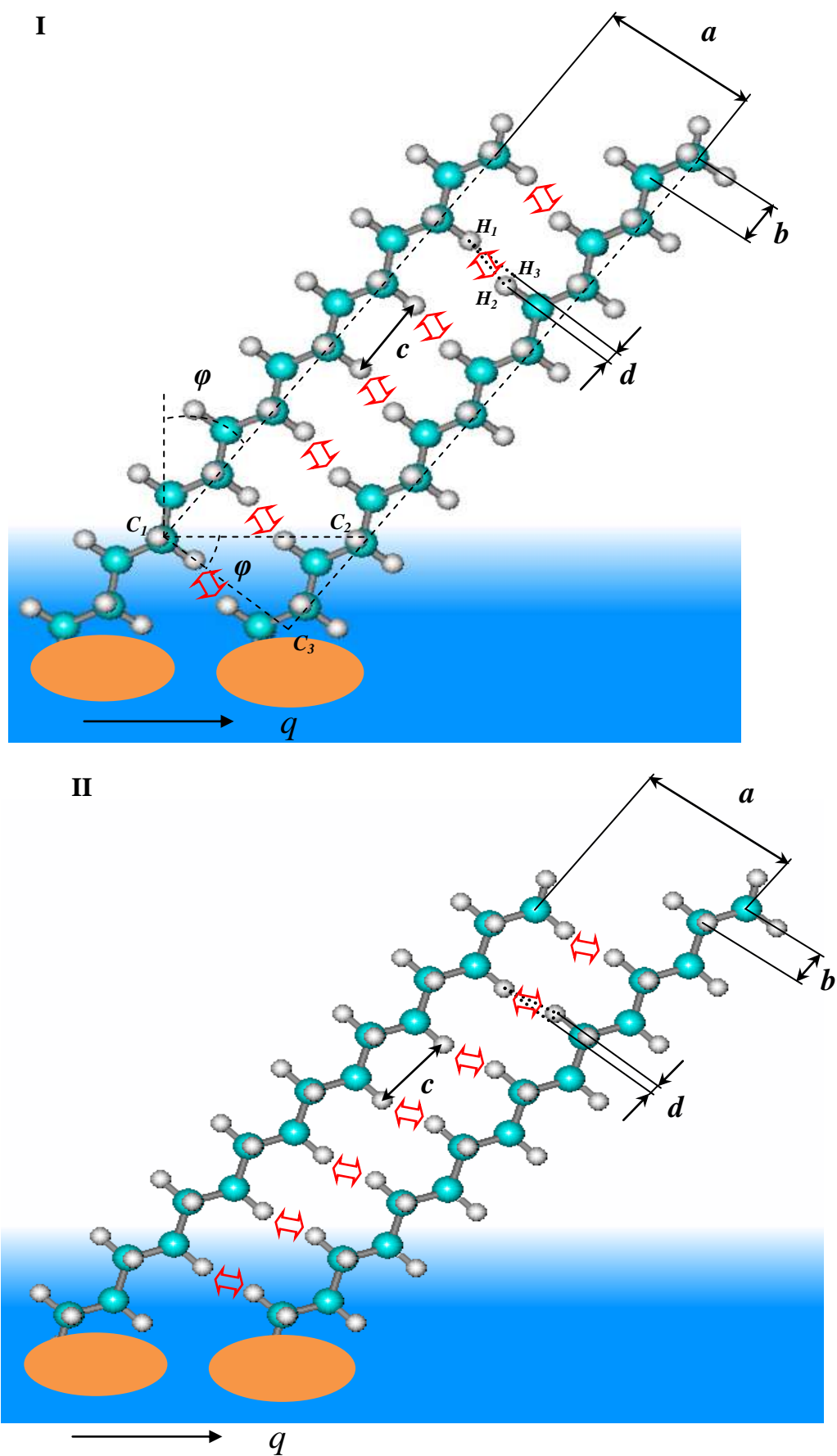


Рис. 4.3. Ориентирование мономеров в «последовательном» димере:
с верхним смещением (I), с нижним смещением (II)

правосторонние и левосторонние в зависимости от направления ориентирования гидрофильных частей мономеров в них (см. рис. 4.4). В случае «правостороннего» ориентирования гидрофильных частей мономеров в димере во избежание взаимного наложения молекулярных группировок следует левый мономер смещать вертикально вниз относительно правого, как это показано на рис. 4.4, а. При этом именно левый мономер содержит в себе первый от гидрофильной «головы» CH_2 -фрагмент, атомы водорода которого не участвуют в образовании «а»-типа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. В этом случае при расчете углов наклона гидрофобных цепей относительно нормали к q -оси коэффициент b в формулах (4.2) и (4.3) будет иметь положительный знак. С увеличением размеров функциональной группы ПАВ левый мономер в димере необходимо смещать относительно правого все более вниз с потерей $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между их гидрофобными цепями, что приведет к увеличению значений угла φ : $\varphi_3 > \varphi_2 > \varphi_1$.

Для димеров с «левосторонней» ориентацией при возникновении стерических затруднений расположения объемных гидрофильных частей мономеров следует наоборот правый мономер смещать вертикально вниз относительно левого (см. рис. 4.4, б). При этом левый мономер, содержащий в себе первый от гидрофильной «головы» CH_2 -фрагмент, атомы водорода которого не участвуют в образовании «а»-типа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, остается неподвижным. Тогда коэффициент b формул (4.2) и (4.3) является отрицательным. В случае, когда размеры гидрофильной части ПАВ малы и не происходит их взаимного наложения, то «левосторонний» димер с максимальным числом парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий будет структурно идентичен «правостороннему»: димеру $\varphi_4 = \varphi_1$. В противном случае, во избежание стерических затруднений при образовании «левосторонний» димеров необходим вертикальный сдвиг вниз правого мономера относительно левого, приводящий к потере одного или более $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Следует отметить, что «левосторонние» димеры с максимальным и одним потерянным $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействием характеризуются одинаковым значением угла наклона углеводородных цепей относительно нормали к q -оси и разным направлением

наклона: $\varphi_4 = \varphi_5$, т.к. значение коэффициента b равно половине параметра c , являющегося внутренним периодом углеводородной цепи.

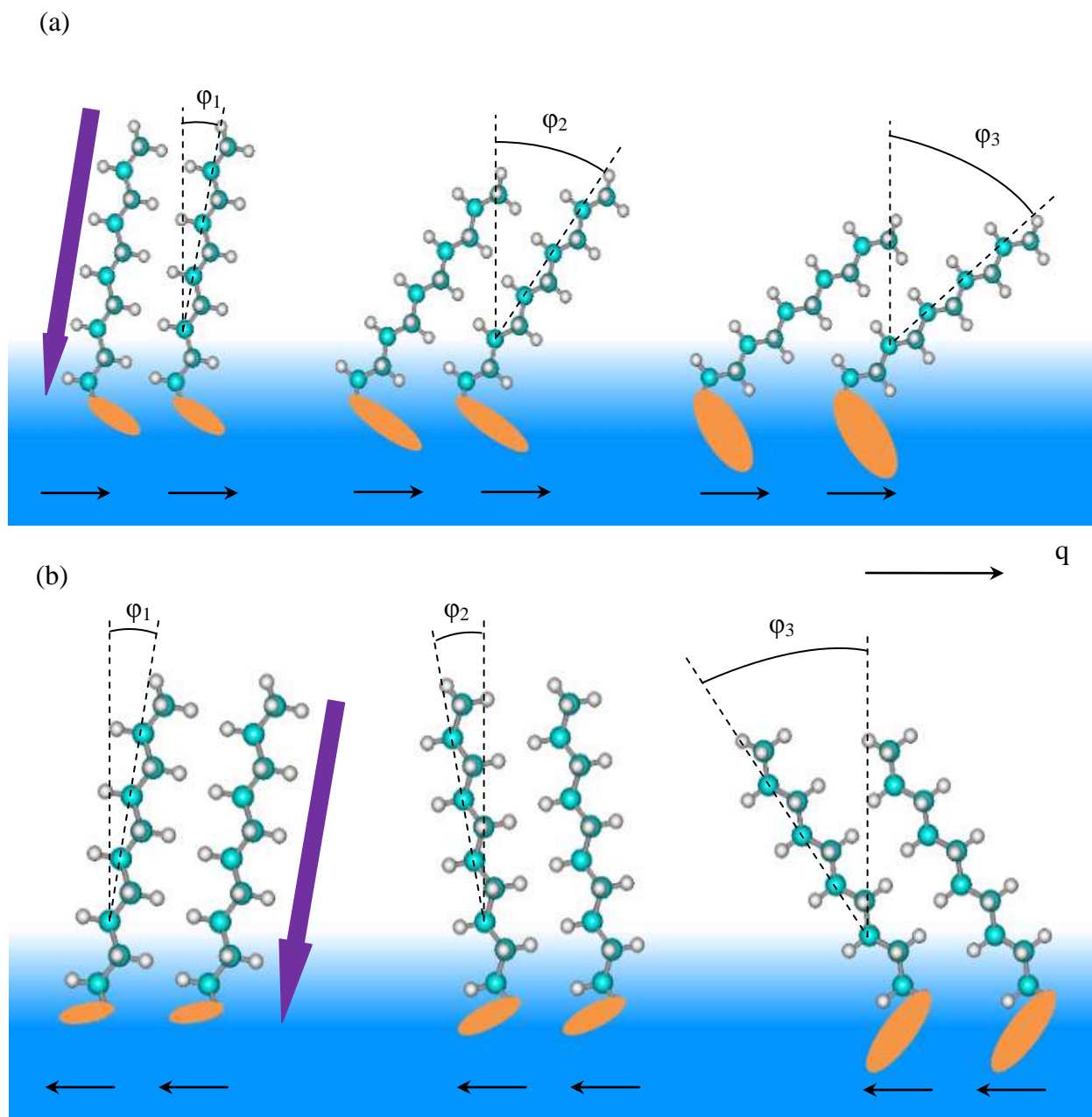


Рис. 4.4. Типы димеров в зависимости от ориентирования гидрофильных «голов» относительно q -направления распространения монослоя: (а) «правосторонние» димеры, (б) «левосторонние» димеры

Значения геометрических параметров a , b , c и d , определяющих угол наклона углеводородных цепей ПАВ относительно нормалей к p и q -направлениям распространения монослоя, одинаковы для димеров в обоих из направлений как с

«правосторонней», так и с «левосторонней» ориентацией гидрофильных частей мономеров в них. Тогда, определив описанные выше геометрические параметры димеров в p - и q -направлениях, зависимость угла наклона молекул относительно нормали к осям распространения монослоя можно выразить следующим образом:

$$\operatorname{tg}\varphi = \pm 0.095 + 0.265 \cdot i + 0.531 \cdot n_{lost}^q \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\delta = \pm 0.095 + 0.265 \cdot i + 0.531 \cdot n_{lost}^p \quad (4.4)$$

Здесь параметр i – это идентификатор структурных особенностей димеров в p или q -направлении; $i=1$, если в димере гидрофильные части мономеров ориентированы «правосторонне» относительно рассматриваемого направления распространения монослоя, $i=-1$, если «левосторонне». Знак « $-$ » при коэффициенте d означает, что в рассматриваемом димере реализуется верхнее смещение мономеров друг относительно друга, а знак « $+$ » – нижнее. Значения описанных углов φ и δ , рассчитанных с использованием формулы (4.4) в зависимости от значений потерянных в димерах СН \cdots НС-взаимодействий представлены в табл. 4.2 (на примере «последовательных» и «параллельных» димеров с «правосторонней» ориентацией гидрофильных частей мономеров в них). Здесь приведены данные, полученные при оптимизации в методе РМЗ, для четырех димеров алканов с верхним смещением ($n_{lost}^p=0-3$, d имеет « $-$ » знак) и для двух димеров с нижним смещением ($n_{lost}^p=0, 1$, d имеет « $+$ » знак), поскольку в результате краевых эффектов структура димеров с нижним смещением и большим числом потерянных СН \cdots НС-взаимодействий искажается.

Проверим полученную зависимость (4.4) с помощью корреляционного анализа на примере димеров алканов, полученных на основе структур, оптимизированных в квантово-химическом полуэмпирическом методе РМЗ. Для этого, как было описано выше, были получены оптимизированные структуры двух видов димеров алканов с длиной цепи 16 углеродных атомов, являющиеся структурными прототипами «последовательных» и «параллельных» димеров ПАВ с «правосторонним» ориентированием гидрофильных частей мономеров в них.

Таблица 4.2

**Углы наклона молекул алканов в димерах относительно нормали к осям
распространения монослоя φ и δ**

Число потерянных взаимодействий n_{lost}^p и n_{lost}^q	Расчетное значение углов δ и φ по уравнениям (4.4)*	Расчетное значение углов δ и φ по уравнениям (4.5)	Углы δ и φ , полученные при оптимизации в РМЗ
димеры с верхним смещением			
0	9,69°	9,99°	10,3°
1	35,1°	37,1°	36,6°
2	51,0°	53,2°	53,1°
3	60,5°	62,4°	62,5°
димеры с нижним смещением			
0	19,8°	20,5°	21,1°
1	41,7°	43,6°	43,3°
2	54,8°	56,9°	-
3	62,9°	64,7°	-

* приведенные значения рассчитаны для случая образования «правосторонних» димеров, когда $i=1$ в формуле (4.4)

В первом виде димеров было реализовано верхнее смещение углеводородных цепей относительно горизонтали при образовании «а»-типа СН \cdots НС-взаимодействий ($-d$), а во втором виде – нижнее смещение ($+d$). Поскольку строение углеводородных цепей симметрично, то нет необходимости рассматривать димеры алканов в каждом из направлений p и q , т. к. их структура идентична. Димеры первого вида различались по числу реализуемых в них СН \cdots НС-взаимодействий «а»-типа: от максимально возможного количества 8 (при выбранной длине цепи алканов в 16 углеродных атомов) до 5, т.е. число потерянных взаимодействий n_{lost}^p или n_{lost}^q варьировалось от 0 до 3. Для димеров второго вида n_{lost}^p или $n_{lost}^q = 0$ и 1. Для всех оптимизированных структур описанных димеров измерены углы φ (так же как и углы δ) наклона молекул относительно нормали к q -оси (p -оси) распространения монослоя (см. табл. 4.2). На основе полученных данных был проведен корреляционный анализ, позволивший оценить вклад одного потерянного

СН···НС-взаимодействия при формировании димеров первого и второго вида. Полученные зависимости имеют следующий вид для «правосторонних» димеров с верхним и нижним смещением соответственно:

$$\operatorname{tg}\varphi = (0.176 \pm 0.011) + (0.579 \pm 0.006) \cdot n_{lost}^q \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\varphi = (0.375 \pm 0.010) + (0.579 \pm 0.006) \cdot n_{lost}^q \quad (4.5)$$

Здесь стандартное отклонение не превышает 0,013, а коэффициент корреляции составляет 0,9999.

Аналогично выглядит зависимость угла наклона молекул относительно нормали к р-оси распространения монослоя (δ), поскольку структура рассматриваемых димеров алканов в обоих направлениях распространения монослоя одинакова. Как можно видеть из табл. 4.2, значения углов наклона молекул ПАВ относительно нормалей к р и q-осям распространения монослоя, рассчитанные по уравнениям (4.4) и корреляционным зависимостям (4.5) хорошо согласуются между собой и с результатами оптимизации димеров методом РМЗ. Погрешность оценки углов φ и δ уменьшается с ростом числа потерянных СН···НС-взаимодействий n_{lost}^p и n_{lost}^q , и среднее значение составляет $2,06^\circ$.

Для того, чтобы оценить значение общего угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности, следует определить значение угла θ между р и q-направлениями распространения монослоя. В простейшем случае, когда димеры в р и q-направлениях формируют квадратный тетрамер, значение рассматриваемого угла равно 90° . Полученные значения общего угла наклона t , рассчитанные согласно формулы (4.4) с учетом принятого допущения, приведены в табл. 4.3 для случая, когда монослой формируют «правосторонние» димеры в обоих р- и q-направлениях. Здесь приведены значения углов t для четырех возможных случаев: 1) мономеры в димерах в обоих р- и q-направлениях расположены с верхним смещением (параметр d в формуле (4.4) отрицателен, а соответствующая пара димеров обозначена «-/-» в табл. 4.3); 2) мономеры в димерах в обоих р и q-направлениях расположены с нижним смещением (параметр d в формуле (4.4)

положителен, «+/+»); 3) мономеры в димере в р-направлении расположены с верхним смещением, а в димере в q-направлении – с нижним смещением («-/+»); 4) мономеры в димере в р-направлении расположены с нижним смещением, а в димере в q-направлении – с верхним смещением («+/-»).

Таблица 4.3

Зависимость значений угла наклона t гидрофобных цепей ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности от параметров n_{lost}^p и n_{lost}^q , когда монослой формируют «правосторонние» димеры в р и q-направлениях

$n_{lost}^q \backslash n_{lost}^p$	0	1	2	3	$n_{lost}^p \backslash n_{lost}^q$	0	1	2	3
димеры в р и q-направлениях с верхним смещением (-/-)					димер в р-направлении с нижним смещением, димер в q-направлении с верхним смещением (+/-)				
0	13,8°	36,8°	52,6°	62,4°	0	22,2°	43,3°	56,6°	65,0°
1	36,8°	54,3°	75,0°	-	1	41,8°	61,5°	88,5°	-
2	52,6°	75,0°	-	-	2	57,9°	-	-	-
3	62,4	-	-	-	3	69,0°	-	-	-
димеры в р и q-направлениях с нижним смещением (+/+)					димер в р-направлении с верхним смещением, димер в q-направлении с нижним смещением (-/+)				
0	28,6°	48,3°	62,3°	72,3°	0	22,2°	41,8°	57,9°	69,0°
1	48,3°	70,2°	-	-	1	43,3°	61,5°	-	-
2	62,3°	-	-	-	2	56,6°	88,5°	-	-
3	72,3°	-	-	-	3	65,0°	-	-	-

Полученные зависимости указывают на то, что изменение углов наклона молекул дифильных соединений относительно нормалей к направлениям распространения монослоя имеет дискретный характер. Таким образом, происходит квантование значений данных углов в зависимости от числа потерянных СН \cdots НС-взаимодействий, вызванных увеличением размеров гидрофильных частей ПАВ. Это

в свою очередь приводит к квантованию значений общего угла наклона молекул ПАВ t относительно нормали к межфазной поверхности.

Для того чтобы оценить, сколько СН \cdots НС-взаимодействий будет потеряно в димерах различных дифильных веществ по сравнению с максимально возможным их числом при выбранной длине углеводородной цепи (то есть определить какое из возможных дискретных значений этого угла будет реализовано), необходимо оценить линейные размеры гидрофильных частей рассматриваемых ПАВ. Для этого нами были выбраны такие структуры мономеров насыщенных спиртов, карбоновых кислот, амидов карбоновых кислот, α -гидрокси- и α -аминокислот, N-ацилпроизводных аланина, кластеризация которых сопровождается образованием наиболее энергетически выгодных структур 2D-пленок [35-37, 118, 166, 243]. Размеры гидрофильных частей молекул данных ПАВ представлены в табл. 4.4 (проекция расстояний между центрами крайних атомов, входящих в гидрофильную группу, полученные в оптимизированных структурах мономеров). Из мономеров указанных классов ПАВ были построены димеры в обоих из p и q -направлений распространения монослоя. Следует отметить, что среди рассматриваемых ПАВ мономеры α -гидрокси- и α -аминокислот, а также N-ацилпроизводных аланина формируют «левосторонние» димеры в q -направлении, что проиллюстрировано стрелками на рис. 4.5 на примере ПАВ с длиной цепи 8 углеродных атомов.

Таблица 4.4

Проекция линейных размеров гидрофильных частей молекул дифильных веществ

Класс ПАВ	Длина, Å	Ширина, Å	Высота, Å
Насыщенные спирты	1,43	0,65	0,65
Карбоновые кислоты	1,64	1,24	1,38
Амиды карбоновых кислот	2,50	1,25	1,66
α -Гидроксикислоты	4,16	2,20	1,28
α -Аминокислоты	4,51	1,97	2,05
N-ацилпроизводные аланина	5,24	4,80	2,68

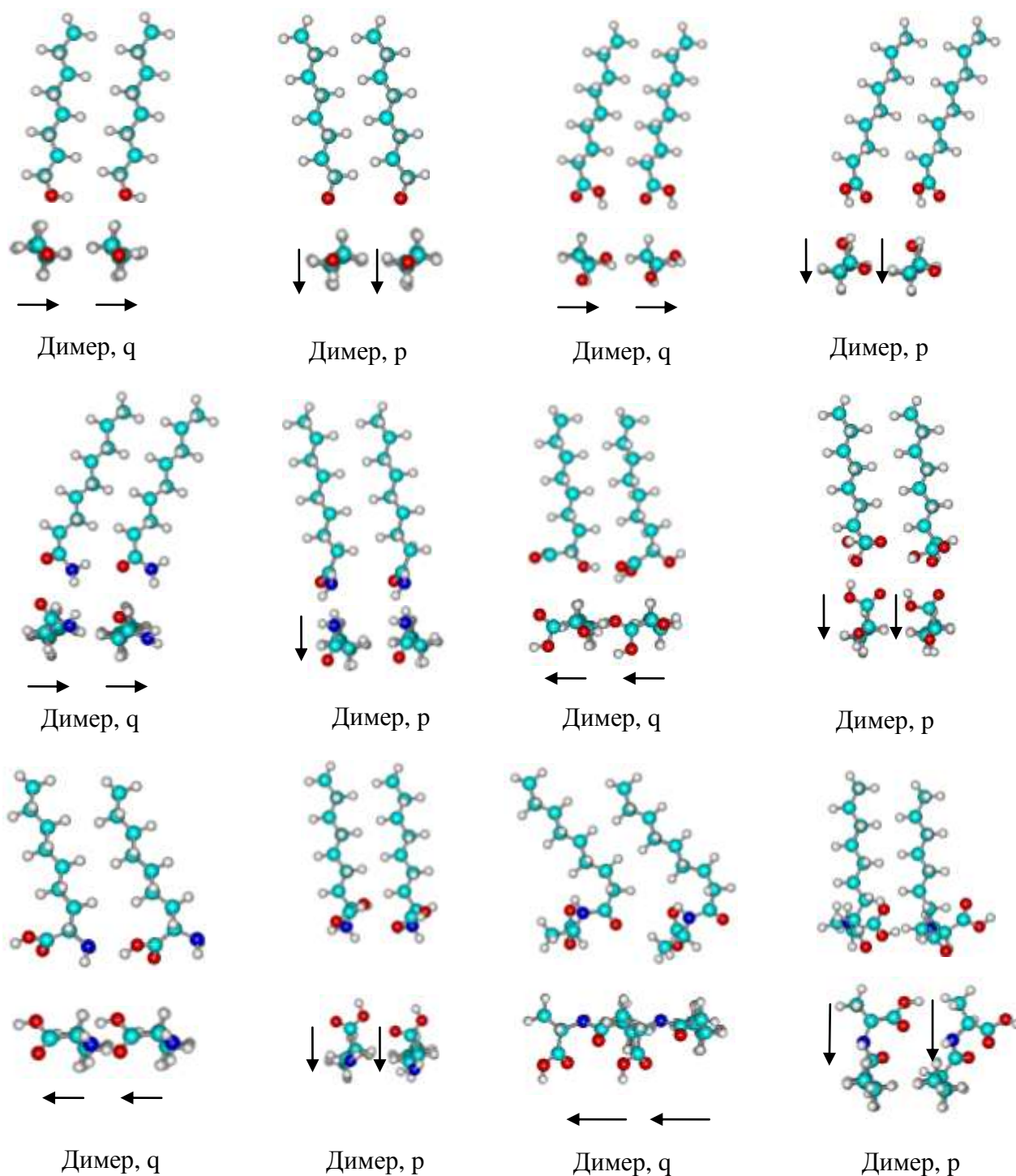


Рис. 4.5. Структуры димеров неионогенных ПАВ (n=8)

Проанализируем структуру полученных димеров для данных ПАВ. Наименьшими размерами гидрофильной части характеризуются спирты. Благодаря этому в димерах спиртов не происходит взаимного наложения и отталкивания функциональных групп мономеров. Это позволяет получить максимально

возможное количество СН \cdots НС-взаимодействий между углеводородными цепями мономеров заданной длины. При этом углеводородные цепи будут смещены друг относительно друга на минимально возможную величину, обуславливаемую параметрами b и d , и получаемый димер будет верхнего смещения. Такое положение цепей позволяет расположить момеры ПАВ с длиной и высотой гидрофильных частей не более 2,8 Å и 0,8 Å. В итоге значения углов φ и δ для димеров спиртов составят 9-10°.

Размеры функциональной группы карбоновых кислот превосходят значения геометрических параметров для спиртов. И при формировании димеров высота группы –СООН уже не будет удовлетворять вышеупомянутому условию. Поэтому карбоновые кислоты будут формировать димеры с нижним смещением, позволяющим расположить гидрофильную часть молекул мономеров с высотой до 1,7 Å. В результате получаемый угол φ для «последовательного» димера составит 19-20°, а угол δ для «параллельного» димера останется минимально возможным – 9°. Аналогично карбоновым кислотам будут вести себя их амиды, хотя размеры их гидрофильных частей несколько больше. Получаемые «последовательные» димеры ориентированы под углом $\varphi=19-20^\circ$ относительно нормали к q-направлению, а «параллельные» димеры под углом $\delta=9^\circ$ относительно нормали к p-направлению.

Следующие два класса ПАВ – α -замещенные карбоновые кислоты – имеют уже существенно большие гидрофильные части, размеры которых не удовлетворяют условию, позволяющему образовывать димеры без смещения, приводящего к потере одного СН \cdots НС-взаимодействия. Кроме того, структура мономеров рассматриваемых ПАВ такова, что они будут образовывать димеры с «левосторонней» ориентацией гидрофильных частей в них. При этом для α -гидрокси- и α -аминокислот будут образовываться димеры с нижним и верхним смещением соответственно, т.к. гидроксизамещенные карбоновые кислоты имеют чуть более компактные размеры, чем аминзамещенные. Реализующиеся углы наклона цепей мономеров в димерах этих ПАВ согласно формулы (4.4) составили $\varphi=10^\circ$ и 20° для гидрокси- и аминокислот соответственно. Значение угла δ остается неизменным 9°. В случае если рассматриваемые гидрофильные вещества образуют

«последовательные» димеры, для того, чтобы не происходило взаимных наложений гидрофильных частей ПАВ их высота не должна превышать 1,1 Å при формировании агрегатов с верхним смещением и 2,0 Å для кластеров с нижним смещением при длине более 2,8 Å.

Последний из рассматриваемых классов ПАВ – N-ацилпроизводные аланина – обладает наиболее объемной гидрофильной частью. Ее размеры требуют большего смещения молекул мономера друг относительно друга при образовании димеров, что приводит к потере двух СН···НС-взаимодействий и, в свою очередь, к более наклонному ориентированию цепей ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности. Здесь, как и в предыдущем случае α -замещенных карбоновых кислот, образующиеся димеры в q-направлении имеют «левостороннюю» ориентацию гидрофильных частей мономеров. Значение угла φ для димеров в q-направлении с верхним смещением составляет 35°. Для ПАВ, структура мономеров которых приводит к образованию димеров с потерей двух СН···НС-взаимодействий, возможно расположить без стерических затруднений молекулы с высотой гидрофильной части от 3,6 до 4,5 Å (с учетом удвоенного ван-дер-ваальсовского радиуса атома водорода). В димерах в r-направлении будет потеряно лишь одно СН···НС-взаимодействие, хотя высота гидрофильной части мономера превышает 2,0 Å. При этом образующийся димер в r-направлении является «левосторонним». Следует отметить, что группировка атомов с максимальным габаритным размером гидрофильной части мономера по высоте достаточно удалена от последнего атома углерода, входящего в гидрофобную цепь, чтобы создать стерическое затруднение при образовании СН···НС-взаимодействий в димере. Поэтому значение угла в получаемом димере δ составляет 10°.

Систематизировав описанные выше результаты, определить значение квантовых чисел n_{lost}^p и n_{lost}^q , характеризующих число потерянных СН···НС-взаимодействий в димерах ПАВ, можно следующим образом (см. табл. 4.5). Для димеров в q-направлении лимитирующим параметром является длина и высота функциональной группы, а для димеров в r-направлении – ширина. В этой связи в

табл. 4.5 приведены лишь значения квантовых чисел n_{lost}^q , характеризующих число потерянных СН...НС-взаимодействий в димерах ПАВ в q-направлении распространения монослоя от линейных размеров гидрофильных частей. Аналогичные характеристики присущи и для димеров в p-направлении с той лишь разницей, что критериальными параметрами являются высота и ширина гидрофильной части мономера. При агрегации ПАВ с компактными гидрофильными частями не возникает стерических затруднений при их взаимном расположении в димере, и в димере осуществляется максимальное число межмолекулярных СН...НС-взаимодействий, которое возможно для молекул с выбранной длиной цепи. Для дифильных соединений с более габаритными гидрофильными частями в p- или q-направлении возникает необходимость в сдвиге молекул мономеров во избежание стерических затруднений. Это приводит к потере одного или более СН...НС-взаимодействий в образующемся димере, но позволяет разместить имеющиеся гидрофильные части молекул.

Таблица 4.5

Значения квантовых чисел n_{lost}^q , характеризующих число потерянных СН...НС-взаимодействий в димерах ПАВ в q-направлении распространения монослоя от линейных размеров гидрофильных частей

Линейный размер	n_{lost}^q
Высота: - до 0,8 Å (димер с верхним смещением) - до 1,7 Å (димер с нижним смещением) Длина до 2,8 Å	0
Высота: - до 1,1 Å (димер с верхним смещением) - до 2,0 Å (димер с нижним смещением) Длина более 2,8 Å	1
Высота: - до 3,6 Å (димер с верхним смещением) - до 4,5 Å (димер с нижним смещением) Длина более 2,8 Å	2

Так же, как это было описано ранее, для оценки значения общего угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности, следует определить значение угла θ между p и q -направлениями распространения монослоя. Значения угла θ , полученные в результате оптимизации тетрамеров рассматриваемых нами классов ПАВ, довольно близки к принятым 90° и составили: 87° для насыщенных спиртов, 86° для карбоновых кислот, 98° для амидов карбоновых кислот, 95° для α -гидроксикислот, 103° для α -аминокислот и 105° для N -ацилпроизводных аланина. Рассчитанные согласно формулы (4.4) значения общего угла наклона t приведены в табл. 4.6. Подчеркнем еще раз, что для спиртов и карбоновых кислот указанные значения углов соответствуют монослоям с косоугольной элементарной ячейкой, которая почти не реализуется на практике. При образовании монослоев с гексагональной элементарной ячейкой молекулы ПАВ ориентируются таким образом, что смещения молекул друг относительно друга в обоих направлениях распространения монослоя минимальны и обуславливают значения углов φ или $\delta \leq 9^\circ$.

Следует также отметить, что при ориентировании функциональных групп ПАВ не вдоль p и q -направлений распространения монослоя с образованием так называемых «последовательных» и «параллельных» димеров, а, например, по диагонали квадрата, возможна также реализация меньших, чем 9° , углов наклона φ или δ (как, например в случае карбоновых кислот, рассмотренных в работе [182]). Кроме того, чем больше атомов с различной электроотрицательностью вовлечено в гидрофильную часть ПАВ, тем выше вероятность возникновения межмолекулярных водородных взаимодействий между гидрофильными частями мономеров в формирующемся кластере. Это в свою очередь может влиять на реализацию того или иного смещения гидрофобных цепей мономеров при формировании $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий.

Как можно видеть из табл. 4.6, экспериментальные данные довольно хорошо воспроизводятся квантово-химическими расчетами в методе РМ3 и могут быть спрогнозированы на основе геометрических параметров строения молекул ПАВ и образующихся в результате агрегирования $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий.

Таблица 4.6

**Значения углов наклона молекул ПАВ в конденсированных монослоях
относительно нормали к межфазной поверхности**

Класс ПАВ	Расчетные значения согласно (4.4)			Прямые расчеты методом РМЗ			Эксп.	Ссылка
	φ	δ	t	φ	δ	t	t	
Насыщенные спирты: - с прямоугольной ячейкой - с косоугольной ячейкой	- 9	- 9	- 13	3 8	4 10	4 13	0-9	[315]
Карбоновые кислоты: - с прямоугольной ячейкой - с косоугольной ячейкой	- 20	- 9	- 22	7 13	0 13	0 18	0 20	[174, 260, 316- 318]
Амиды карбоновых кислот	20	9	22	23	10	23	18	[211]
α -Гидроксикислоты	10	9	14	19	7	21	13-22	[287]
α -Аминокислоты	20	10	25	19	16	30	36	[212]
N-ацилпроизводные аланина	35	10	41	37	12	43	46	[292]

На основе приведенных здесь данных можно говорить не о непрерывном изменении угла наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности, а о квантовании этого параметра в зависимости от числа пропущенных СН \cdots НС-взаимодействий, которое, в свою очередь, обуславливается размерами гидрофильных частей молекул, участвующих в агрегации. Предложенный здесь подход позволяет предварительно оценить угол наклона цепей гидрофильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности даже без проведения предварительных расчетов, не говоря о трудоемком эксперименте.

ВЫВОДЫ

1. Квантово-химические расчеты с использованием полуэмпирического метода РМЗ показали, что угол наклона углеводородных цепей ПАВ относительно межфазной поверхности может принимать ряд дискретных значений.

2. Выявлено, что геометрические параметры углеводородных цепей мономеров и их ассоциатов одинаковы для различных классов дифильных соединений и зависят от взаимного расположения молекул в кластерах. Поэтому квантование значений углов φ и δ наклона цепей ПАВ относительно нормалей к p и q -осям распространения 2D-пленки (а впоследствии и общего угла наклона цепей молекул t ПАВ относительно межфазной поверхности) определяется только структурными параметрами углеводородных цепей и возникающими между ними $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиями. В то время как размеры гидрофильных частей молекул обуславливает выбор того или иного значения квантовых чисел, определяющих значения углов φ и δ из возможного набора дискретных значений.

3. Установлено, что для данных димеров тангенс углов φ и δ линейно зависит от числа $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, потерянных вследствие стерических затруднений расположения объемных гидрофильных частей дифильных молекул. Число данных взаимодействий принимает целочисленные положительные значения. Величина общего угла t , рассчитанного для монослоев с косоугольными элементарными ячейками, хорошо согласуется с экспериментальными данными рентгеноструктурных исследований.

ГЛАВА 5

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИНЫ ЦЕПИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

2D-Монослои различных классов поверхностно-активных соединений являются хорошими модельными системами для изучения большого числа проблем в физической химии, биологии, биохимии. Одной из них является вопрос соотношения между структурой кристаллической решетки образующихся монослоев и их морфологией, что интересно с точки зрения материаловедения [318]. На структуру монослоев ПАВ оказывает влияние большое число факторов, в частности, температурные условия проведения эксперимента [217, 218, 254], а также свойства субфазы (рН, наличие в ней добавок органической или неорганической природы) [330-333]. С развитием методов микроскопии Брюстера [4, 334], поляризационной флуоресцентной микроскопии [335] стало возможным исследовать не только фазовые переходы в монослоях, но и получать информацию относительно формы и структуры их доменов, полученных при варьировании условий кластерообразования соответствующих соединений. Существует большое количество теоретических подходов к описанию формы и структуры доменов ПАВ. Например, в авторы [336] полагают, что на равновесную форму доменов оказывает влияние два противоборствующих фактора: линейное натяжение на границе домена и диполь-дипольное отталкивание между молекулярными диполями в монослое. В работе [337] авторы исследовали процесс фазовых переходов в монослоях ПАВ от более устойчивых твердых монослоев к менее устойчивым жидко-растянутым и наоборот. Основная идея заключается в том, что данные фазовые переходы обусловлены соотношением двух факторов: изменение химического потенциала, которое дестабилизирует поверхность с одной стороны, и поверхностное натяжение, которое ее стабилизирует с другой. Соотношение этих двух факторов предопределяют характерные размеры растущих доменов и совместно с анизотропией определяют общую форму и симметрию структур доменов в

монослое. Отметим, что баланс между названными факторами является подвижным и смещается в ту или иную сторону с изменением условий проведения эксперимента, в частности, температуры. Таким образом, для определенного класса ПАВ можно наблюдать образование различных форм доменов в разных интервалах температур [217].

Большое количество работ посвящено исследованию морфологии дифильных монослоев. Среди них можно отметить работы Hoffmann и соавт. [220], исследовавших монослои гомо- и гетерохиральных N-ацилпроизводных аминокислот в зависимости от свойств водной субфазы (рН, наличие ионов металлов в ней). Авторы объясняют морфологические особенности гомохиральных доменов ПАВ с позиции модели их электростатического роста. В целом, образование дендритных структур характерно для любых систем, где рост кластеров определяется диффузионным механизмом [338, 339]. Отметим, что дендритную структуру монослоев хирального ПАВ D-тетрадецил-аланина Akamatsu и соавт. [340] объясняют в рамках теории микрорастворимости. В работе Miller и Möhwald [341], посвященной исследованию структуры монослоев фосфолипидов, морфологию доменов последних объясняют с позиции диффузионной модели с примесями, поскольку данные исследования были проведены с использованием красителей с помощью поляризационной флуоресцентной микроскопии. Следует сказать также, что морфологические особенности доменов, образующихся в процессе формирования 2D-пленок различных классов ПАВ, также зависят от строения молекул исследуемого класса дифильных соединений. Так, в работах [287, 342] была показана зависимость формы доменов гидроксистеариновой кислоты от положения ОН-группы относительно гидрофобного радикала молекулы. А исследования [185, 343] показали, что на форму доменов карбоновых кислот влияет наличие в их гидрофобных цепях двойных связей, а также их конформационные особенности. Также различная структура доменов характерна для энантиомерно чистых и рацемических монослоев ПАВ [292].

В данной главе проводится квантово-химический анализ влияния температуры и длины цепи на морфологические особенности протекания кластеризации

неионогенных ПАВ на примере α -замещенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ и $C_nH_{2n+1}CHONCOOH$ ($n=5-15$) на межфазной поверхности вода/воздух. Предпосылкой к применению квантово-химического подхода относительно морфологии пленок ПАВ явились работы, посвященные изучению температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации [53, 205], на основе которой можно определить пороговую температуру, ниже которой ПАВ с заданной длиной цепи способны самопроизвольно образовывать 2D-монослой. Необходимым условием для оценки «температурного эффекта» является знание вкладов межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными «головами» ПАВ в энтальпию и энтропию кластеризации, величина которых также зависит от температуры. Эта температурная зависимость может быть учтена в нескольких схемах с различной степенью теоретической обоснованности. Величина соответствующих вкладов была оценена с помощью аддитивной схемы, построенной нами для оценки термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок неионогенных ПАВ в предыдущих работах [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232] и основанной на анализе значений термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов в зависимости от длины цепи. Аналогично 2D-монослоям разработанный подход может быть применен и к определению энергии Гиббса кластеризации «линейных» 1D-кластеров, т.н. вискером, при различных температурах. Это дает возможность рассчитать относительное количество одномерных или двумерных бесконечных кластеров при той или иной температуре для ПАВ с заданной длиной цепи и таким образом оценить морфологию образующихся пленок.

Для оценки морфологических особенностей пленок ПАВ использованы расчетные значения термодинамических параметров кластеризации левовращающих стереоизомеров α -замещенных карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/воздух, рассчитанные ранее [36, 37] согласно описанной в главе 2 квантово-химической модели. Имеющиеся расчетные данные при нескольких температурах: 278 К, 298 К и 318 К позволяют провести анализ влияния данного фактора на морфологические особенности образующихся монослоев.

5.1. Геометрические параметры элементарных ячеек 2D-пленок α -замещенных карбоновых кислот

Рассмотрим вначале геометрию элементарных ячеек гомохиральных монослоев α -замещенных карбоновых кислот, фрагмент которых схематически приведен на рис. 5.1. Здесь красным пунктиром обозначены структурные типы гомохиральных димеров, формирующие данный тип пленки, в p и q -направлениях распространения монослоя на межфазной поверхности. Молекулы мономеров обозначены оранжевым квадратом и буквой S , что соответствует левовращающему стереоизомеру той или иной замещенной кислоты. Стрелкой обозначен вектор, условно проведенный через центры атомов азота аминогруппы и кислорода гидроксильной группы и направленный от азота к кислороду для α -аминокислот и аналогичный вектор, но проведенный через центры атомов кислорода двух гидроксигрупп, для α -гидроксикислот. Направление данных векторов было принято условно для определения взаимного ориентирования «голов» мономеров в димерах и более крупных кластерах в p и q -направлениях распространения монослоев. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров ПАВ условно разделены на два типа – с «параллельной» (p) и «последовательной» (s) взаимной ориентацией «голов». Структура «последовательных» и «параллельных» димеров для α -замещенных кислот приведена на рис. 5.2 и соответствует ассоциатам, построенным на основе наиболее энергетически предпочтительных конформаций мономеров 1 и 3 для α -амино- и α -гидроксикислот соответственно. Описанные структуры димеров формируют косоугольную элементарную ячейку монослоев обоих α -замещенных кислот. Геометрические параметры элементарных ячеек, полученные в рамках метода РМЗ, составили: для α -аминокислот $a=4,71 \text{ \AA}$, $b=5,67 \text{ \AA}$, $\theta=103^\circ$ и угол наклона гидрофобных цепей ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности $t=31^\circ$ [37]; для α -гидроксикислот $a=4,85 \text{ \AA}$, $b=5,41 \text{ \AA}$, $\theta=95^\circ$, $t=22^\circ$ [36]. Полученные значения, хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом дифракции рентгеновских лучей: для α -аминокислот $a=4,91 \text{ \AA}$, $b=5,25 \text{ \AA}$,

$\theta=112^\circ$, $t=36^\circ$ [212] и для α -гидроксикислот $a=4,60-4,95 \text{ \AA}$, $b=4,89-5,25 \text{ \AA}$, $\theta=112-122^\circ$, $t=13-22^\circ$ [287].

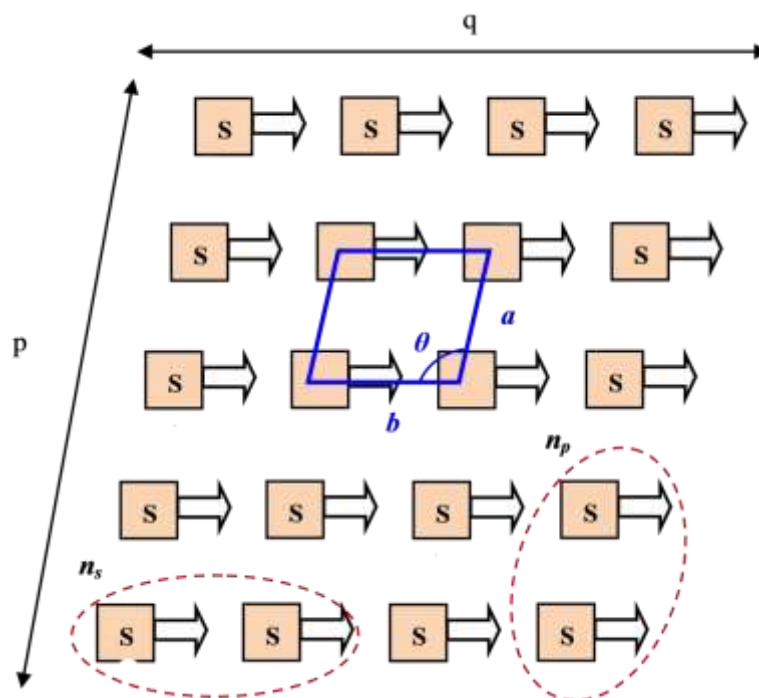


Рис. 5.1. Схематический фрагмент геометрической структуры гомохирального бесконечного 2D-кластера α -замещенных карбоновых кислот

5.2. Термодинамические параметры образования бесконечных 1D и 2D-кластеров α -замещенных карбоновых кислот

В работах [36, 37] для оценки термодинамических параметров пленкообразования рассматриваемых ПАВ с описанной выше элементарной ячейкой были построены ряды малых кластеров (димеров, тетрамеров, гексамеров) с длиной цепи 5-15 углеродных атомов. Для мономеров и малых ассоциатов в рамках метода РМЗ были рассчитаны их энтальпия и энтропия образования, что в дальнейшем позволило рассчитать значения термодинамических параметров кластеризации для рассматриваемых кластеров. Корреляционный анализ зависимостей термодинамических параметров кластеризации ассоциатов позволил определить значение вкладов парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями, реализующихся

между гидрофобными цепями молекул, и взаимодействий между гидрофильными частями. Близость вкладов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий для малых кластеров разной размерности позволила объединить все частные корреляционные зависимости в общую и разработать аддитивную схему. Согласно этой схеме значения термодинамических параметров кластеризации замещенных алканов могут быть представлены через сумму вкладов, вносимых парными $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями и взаимодействиями между гидрофильными частями молекул ПАВ. После некоторых преобразований выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера бесконечных кластеров дифильных соединений, будут описываться линейными зависимостями вида:

$$\Delta H^{Cl}_{T,\infty}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m, \quad \Delta S^{Cl}_{T,\infty}/m = V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_{a,\infty}/m, \quad (5.1)$$

где $K_{a,\infty}/m$ – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, которое зависит от длины углеводородной

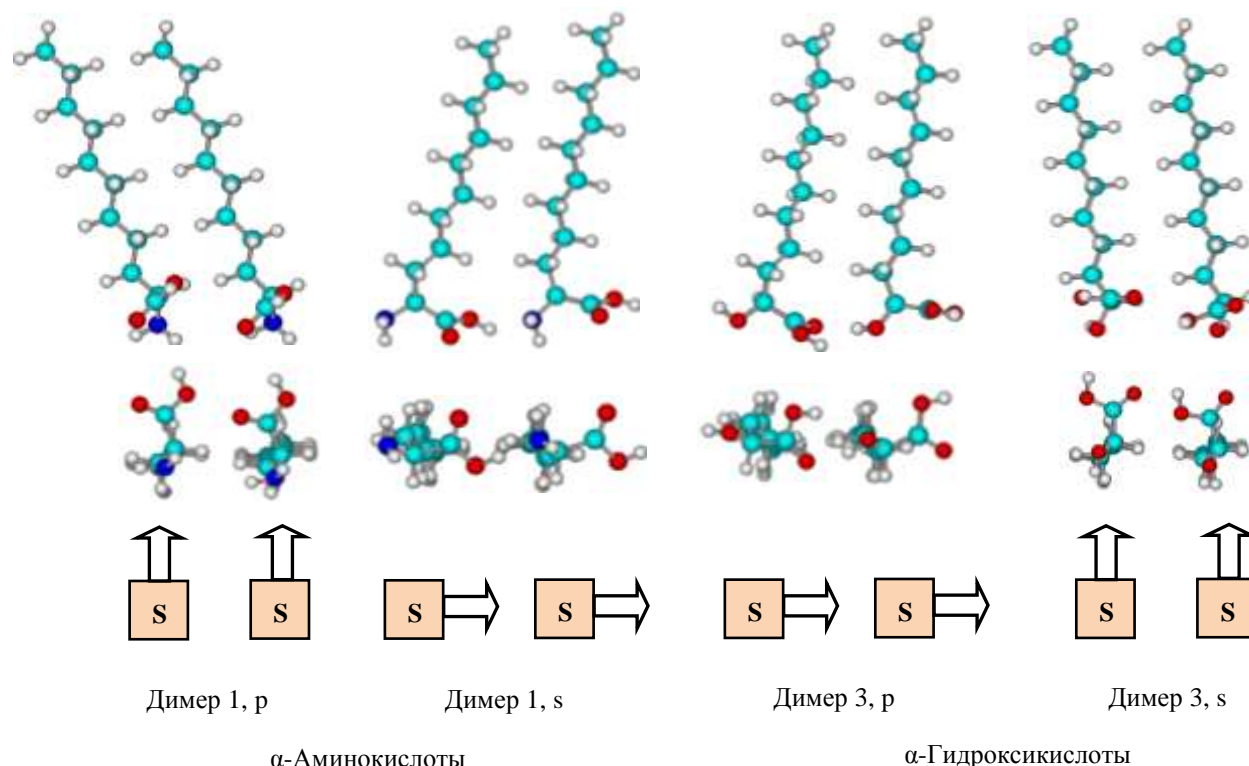


Рис. 5.2. Геометрические структуры наиболее энергетически выгодных димеров гомохиральных α -амино- и α -гидроксикислот, построенные на основе Мономеров 1 и 3 соответственно

цепи замещенных алканов (n) и структурных особенностей кластеров; $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta H}$ и $V_{\Delta S}$, $U_{\Delta S}$ – значения вкладов взаимодействий «голов», приходящихся на один мономер рассматриваемых пленок в энтальпию и энтропию кластеризации, зависящих от класса ПАВ, температуры и структурных особенностей конформеров, формирующих кластер.

Значения вкладов межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий и взаимодействий гидрофильных частей ПАВ, а также зависимости числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, от длины цепи молекул (n) при 298 К приведены в табл. 5.1 для всех классов дифильных соединений, рассмотренных нами в рамках описываемого подхода. На основе этих данных не представляет затруднений рассчитать значение энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных 1D и 2D-кластеров при 298 К, воспользовавшись выражением:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (5.2)$$

Таблица 5.1

Значения коэффициентов для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров замещенных алканов при 298 К

Класс ПАВ	$K_{a,\infty}/m$ *	$\Delta H_{298,\infty}^{Cl}$, кДж/моль		$\Delta S_{298,\infty}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	
		$V_{\Delta H} \pm \Delta V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H} \pm \Delta U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S} \pm \Delta V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S} \pm \Delta U_{\Delta S}$
1	2	3	4	5	6
Бесконечный 1D-кластер в p-направлении					
Амины	$n/2$	-1.31 ± 0.47	-10.11 ± 0.08	-80.4 ± 5.9	-24.5 ± 1.0
Тиоспирты	$n/2$	-4.35 ± 0.64	-9.78 ± 0.10	-114.8 ± 3.9	-17.8 ± 0.6
Карбоновые кислоты	$n/2$	0	-10.39 ± 0.15	-108.1 ± 3.3	-23.1 ± 0.6
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$(n-5)/2$	-25.81 ± 0.59	-9.20 ± 0.08	-208.2 ± 8.2	-18.4 ± 0.6
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$(n-4)/2$	-31.81 ± 1.38	-9.20 ± 0.08	-185.3 ± 10.4	-18.4 ± 0.6
Амиды карбоновых кислот	$n/2$	2.70 ± 0.40	-10.24 ± 0.08	-185.3 ± 10.4	-22.3 ± 1.2

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6
α -Аминокислоты	$(n+1)/2$	-17.98 ± 0.41	-10.28 ± 0.04	-141.6 ± 4.5	-21.7 ± 0.5
α -Гидроксикислоты	$n/2$	0	-10.14 ± 0.02	-65.8 ± 8.0	-20.0 ± 0.7
N-ацилзамещенные аланина (при 15°C)	$(n-1)/2$	-9.10 ± 1.00	-10.25 ± 0.14	-115.0 ± 6.7	-22.36 ± 1.0
Дизамещенные меламина	$(n-1)$	1.11 ± 1.31	-10.50 ± 0.13	-175.4 ± 11.9	-18.68 ± 1.2
Бесконечный 1D-кластер в q-направлении					
Амины	$n/2$	-3.65 ± 0.47	-10.11 ± 0.08	-85.6 ± 5.9	-24.5 ± 1.0
Тиоспирты	$n/2$	-3.05 ± 0.81	-9.78 ± 0.10	-97.1 ± 5.0	-17.8 ± 0.6
Карбоновые кислоты	$n/2$	0	-10.39 ± 0.15	-51.9 ± 4.3	-23.1 ± 0.6
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$(n-5)/2$	-21.61 ± 0.37	-9.20 ± 0.08	-132.9 ± 5.1	-18.4 ± 0.6
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$(n-4)/2$	-10.77 ± 0.36	-9.20 ± 0.08	-130.7 ± 2.7	-18.4 ± 0.6
амиды карбоновых кислот	$n/2$	-6.38 ± 0.40	-10.24 ± 0.08	-93.4 ± 5.0	-22.3 ± 1.2
α -Аминокислоты	$(n-2)/2$	0	-10.28 ± 0.04	-75.5 ± 4.9	-21.7 ± 0.5
α -Гидроксикислоты	$(n-1)/2$	-10.14 ± 0.02	-10.14 ± 0.02	-147.1 ± 7.2	-20.0 ± 0.7
N-ацилзамещенные аланина (при 15°C)	$(n-3)/2$	-5.19 ± 0.89	-10.25 ± 0.14	-99.5 ± 6.0	-22.36 ± 1.0
Дизамещенные меламина	$(n-3)/2$	-8.08 ± 1.09	-10.50 ± 0.13	-78.4 ± 9.8	-18.68 ± 1.2
Бесконечный 2D-кластер					
Амины	$2 \cdot n/2$	-4.96 ± 0.94	-10.11 ± 0.08	-166.0 ± 11.9	-24.5 ± 1.0
Тиоспирты	$2 \cdot n/2$	-7.40 ± 1.45	-9.78 ± 0.10	-211.9 ± 8.9	-17.8 ± 0.6
Карбоновые кислоты	$2 \cdot n/2$	0	-10.39 ± 0.15	-160.0 ± 7.6	-23.1 ± 0.6
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$2 \cdot (n-5)/2$	-47.42 ± 0.96	-9.20 ± 0.08	-341.7 ± 16.3	-18.4 ± 0.6
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	$n-5$	-21.54 ± 0.72	-9.20 ± 0.08	-316.0 ± 5.4	-18.4 ± 0.6
амиды карбоновых кислот	$2 \cdot n/2$	-4.23 ± 0.99	-10.24 ± 0.08	-175.8 ± 15.1	-22.3 ± 1.2
α -Аминокислоты	$n-1$	-17.98 ± 0.52	-10.28 ± 0.04	-217.1 ± 9.42	-21.7 ± 0.5
α -Гидроксикислоты	$n-1$	-10.14 ± 0.02	-10.14 ± 0.02	-212.87 ± 7.6	-20.0 ± 0.7
N-ацилзамещенные аланина (при 15°C)	$(n-3)/2 + (n-1)/2$	-14.29 ± 1.89	-10.25 ± 0.14	-214.43 ± 12.7	-22.36 ± 1.0
Дизамещенные меламина	$(n-3)/2 + (n-1)$	-6.97 ± 2.40	-10.50 ± 0.13	-253.79 ± 21.6	-18.68 ± 1.2

* ... обозначает целую часть числа

Поскольку в работах [36, 37] расчет термодинамических параметров кластеризации для α -замещенных кислот был выполнен для трех температур 278 К, 298 К и 318 К, то были получены соответствующие значения вкладов для формул (5.1) (см. Табл. 5.2), позволяющие рассчитать $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ при этих температурах и построить температурные зависимости $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$. Полученные зависимости для бесконечных 1D и 2D-кластеров α -замещенных кислот с длиной углеводородной цепи от 10 до 25 метиленовых фрагментов представлены на рис. 5.3 и 5.4 и указывают на следующую закономерность. Для короткоцепочечных молекул характерно предпочтительное образование «линейных» 1D-кластеров по сравнению с 2D-пленкой. При этом «линейные» кластеры на в r -направлении распространения монослоя, состоящие из «параллельных» димеров, являются более энергетически выгодными, чем кластеры на основе «последовательных» димеров. Вклад того или иного взаимодействия «голов» ПАВ в димере в энергию Гиббса кластеризации определяется балансом вкладов соответствующих взаимодействий в энтальпию и энтропию кластеризации. Например, для гидроксикислот вклад взаимодействий между гидрофильными частями ПАВ в «последовательных» димерах в q -направлении в энтропию кластеризации является большим по модулю, чем вклад соответствующего взаимодействия «параллельно» расположенных гидрофильных частей. В то же время вклад «последовательных» взаимодействий в энтальпию кластеризации является большим по модулю, чем вклад «параллельных» взаимодействий (он статистически незначим). В итоге по энергии Гиббса кластеризации вклад «параллельных» взаимодействий гидрофильных групп является менее дестабилизирующим по сравнению с «последовательным» взаимодействием. Для других ПАВ может наблюдаться иная предпочтительность «параллельных» и «последовательных» взаимодействий, чем описанная для гидроксикислот. Однако, в любом случае, если судить по величине энергии Гиббса, то положительный вклад «параллельных» взаимодействий гидрофильных групп является меньшим, чем «последовательных» взаимодействий.

Таблица 5.2

Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера пленок ПАВ

ПАВ	$\Delta H_{(T),\infty}^{Cl}/m$, кДж/моль		$\Delta S_{(T),\infty}^{Cl}/m$, Дж/(моль·К)	
	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S}$
1D (p), T=278 К				
α -Гидроксикислоты	0	-10.11	-66.36	-19.93
α -Аминокислоты	-18.14	-10.26	-141.89	-21.60
1D (p), T=298 К				
α -Гидроксикислоты	0	-10.14	-65.78	-20.02
α -Аминокислоты	-17.98	-10.28	-141.64	-21.70
1D (p), T=318 К				
α -Гидроксикислоты	0	-10.10	-65.42	-20.07
α -Аминокислоты	-17.94	-10.27	-141.57	-21.80
1D (q), T=278 К				
α -Гидроксикислоты	-10.11	-10.11	-147.90	-19.93
α -Аминокислоты	0	-10.26	-76.35	-21.60
1D (q), T=298 К				
α -Гидроксикислоты	-10.14	-10.14	-147.09	-20.02
α -Аминокислоты	0	-10.28	-75.47	-21.70
1D (q), T=318 К				
α -Гидроксикислоты	-10.10	-10.10	-146.47	-20.07
α -Аминокислоты	0	-10.27	-74.92	-21.80
2D, T=278 К				
α -Гидроксикислоты	-10.11	-10.11	-214.26	-19.93
α -Аминокислоты	-18.14	-10.26	-218.20	-21.60
2D, T=298 К				
α -Гидроксикислоты	-10.14	-10.14	-212.87	-20.02
α -Аминокислоты	-17.98	-10.28	-217.10	-21.70
2D, T=318 К				
α -Гидроксикислоты	-10.10	-10.10	-211.89	-20.07
α -Аминокислоты	-17.94	-10.27	-216.56	-21.80

На основе температурных зависимостей энергии Гиббса кластеризации представляется возможным рассчитать процентное соотношение «линейных» 1D и 2D-монослоев, содержащихся в пленке дифильных веществ. Для этого

воспользуемся предложенным и апробированным нами ранее подходом к оценке «температурного эффекта» кластеризации ПАВ [53].

5.3. Температурная зависимость термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ

Поскольку участвующие в выражениях (5.1) и (5.2) значения коэффициентов $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$ для α -гидроксикислот и α -аминокислот зависят от температуры, то при описании температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации есть несколько различных возможностей учета температуры, которые можно реализовать в приведенных ниже схемах по мере их теоретического упрощения. Основная идея схемы 1 заключается в использовании температурных зависимостей энтальпии и энтропии кластеризации малых кластеров (димеров, тетрамеров, гексамеров), определенных на основе коэффициентов разложения теплоемкости (a , b , c'). При этом значения ΔH_{298}^{Cl} , ΔS_{298}^{Cl} , a , b и c' должны быть разложены на вклады, вносимые взаимодействиями гидрофильных «голов» ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействиями между гидрофобными цепями взаимодействующих молекул. Учитывая недостаточность справочных данных относительно коэффициентов разложения теплоемкости (a , b , c'), эта схема не может быть использована. В этой связи схема 1 может быть упрощена следующим образом: соответствующие коэффициенты при переменных T , T^2 , T^3 , $T \ln T$, $K_a T$, $K_a T^2$ и $K_a T \ln T$ могут быть найдены путем корреляционного анализа имеющегося массива данных для ΔG_{298}^{Cl} при имеющихся температурах 278 К, 298 К, 318 К (схема 2); путем построения линейной регрессии энтальпии и энтропии кластеризации для каждой из рассматриваемых температур (схема 3); путем пренебрежения зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации от температуры и использования значений данных коэффициентов, найденных при одной из температур 278 К, 298 К или 318 К (схема 4).

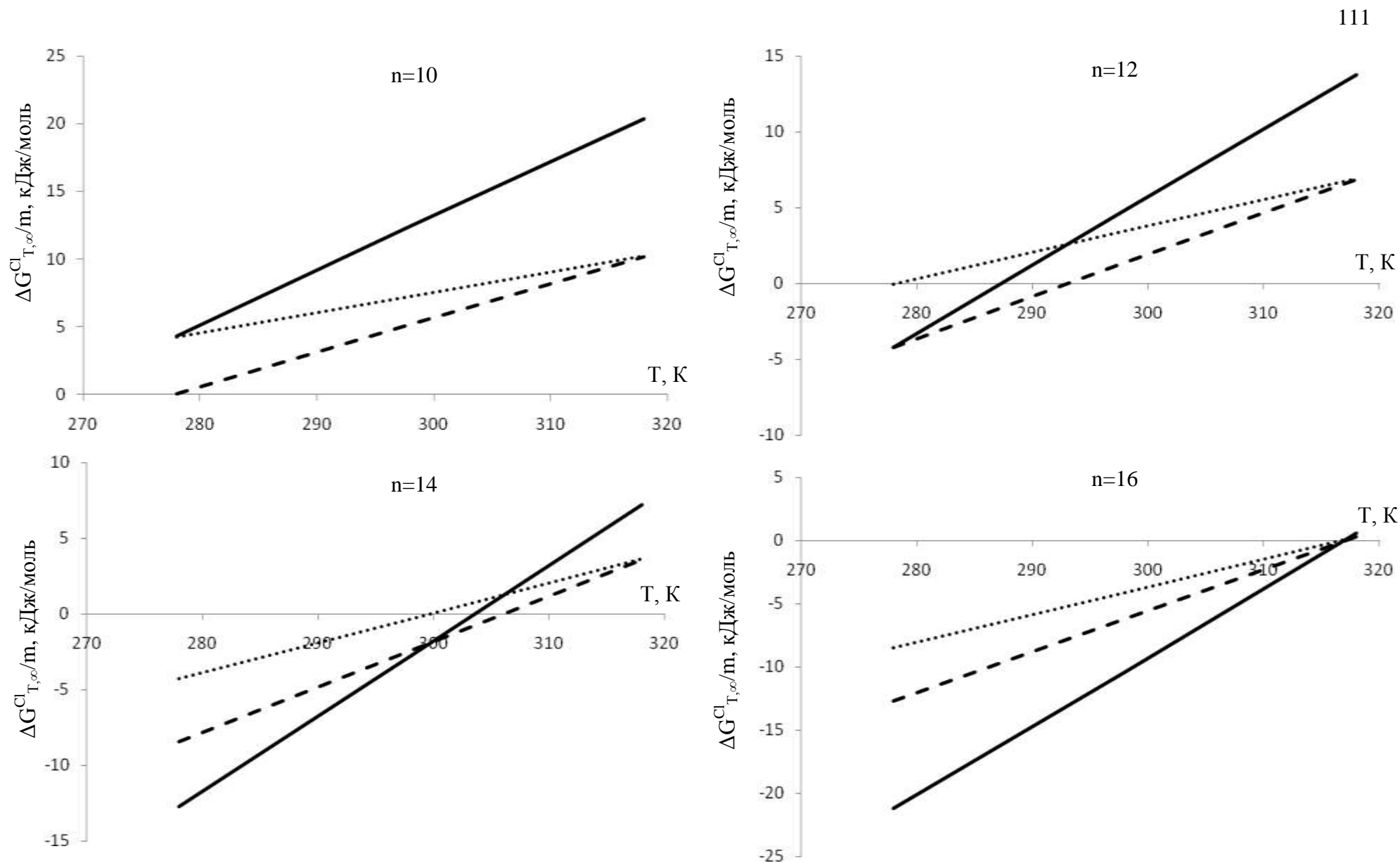


Рис. 5.3. Зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечного кластера α -аминокислот, от температуры: зависимости для 2D-пленки обозначены сплошной линией, для 1D линейных кластеров в r и q -направлениях распространения монослоя пунктирной и точечной линией соответственно

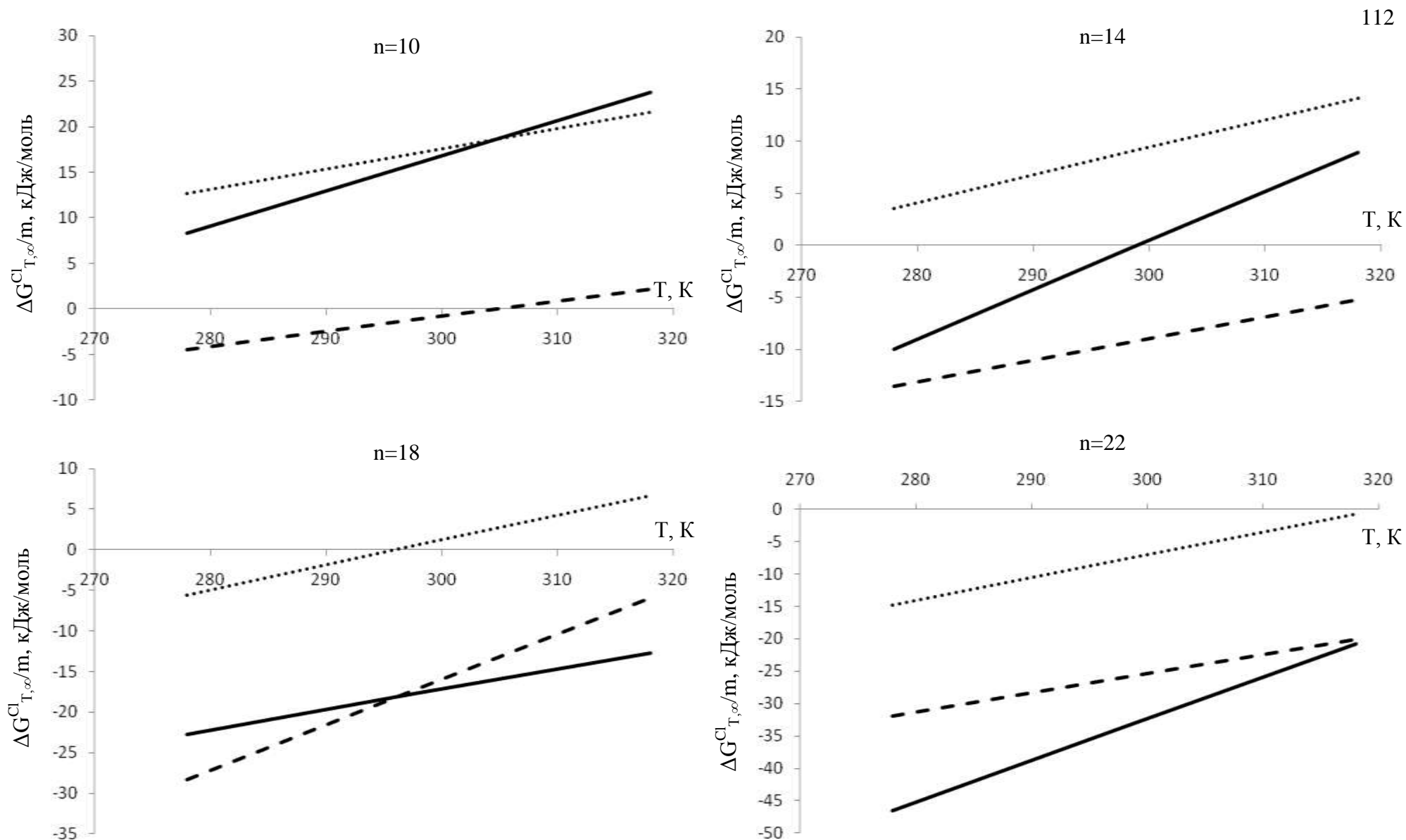


Рис. 5.4. Зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечного кластера α -гидроксикислот, от температуры: зависимости для 2D-пленки обозначены сплошной линией, для 1D линейных кластеров в r и q -направлениях распространения монослоя пунктирной и точечной линией соответственно

Воспользуемся лишь двумя последними схемами 3 и 4 для расчета $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ в интервале температур от 278 К до 318 К с шагом 5 К, т.к. их корректность относительно оценки температурной зависимости термодинамических параметров кластеризации была продемонстрирована в работах [53, 205], несмотря на упрощенность. Первоначально проведем расчет согласно схемы 3. Для этого следует построить корреляционные зависимости энтальпии и энтропии кластеризации от числа взаимодействий между гидрофильными частями молекул ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействий для трех имеющихся температур. При этом, полагая, что значения данных коэффициентов линейно зависят от температуры $V_i(T) = V_i^0 + V_{i(T)} \cdot T$ и $U_i(T) = U_i^0 + U_{i(T)} \cdot T$, следует подставить полученные регрессионные выражения в формулу определения энергии Гиббса кластеризации (5.2). Проведя все необходимые преобразования, получим выражение для определения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер пленок ПАВ:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H}^0 + U_{\Delta H}^0 \cdot K_{a,\infty}/m + (V_{\Delta H(T)} - V_{\Delta S}^0) \cdot T + (U_{\Delta H(T)} - U_{\Delta S}^0) T \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (5.3)$$

Необходимые значения коэффициентов для расчета величин $V_i(T)$ и $U_i(T)$ приведены в табл. 5.3. Здесь прочерки стоят в ячейках для статистически незначимых коэффициентов. Отметим, что погрешность описания $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ для α -амино- и α -гидроксикислот в рамках рассматриваемых схем 3 и 4 составляет 0,2-0,6 кДж/моль соответственно по сравнению с результатами расчетов, произведенными по аддитивной схеме в [36, 37]. Это позволяет использовать значения $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$, полученные в рамках наиболее упрощенной схемы 4, для расчетов мольных долей (процентов) одномерных и двумерных монослоев ПАВ, исследование которых ранее проводилось только при одной температуре 298 К. Результаты расчетов согласно схемы 3 проиллюстрированы на рис. 5.5 на примере «линейных» 1D-кластеров α -гидроксикислот в р-направлении распространения монослоя. Как можно видеть на приведенном графике, чем длиннее гидрофобная цепь ПАВ и ниже температура, тем

в меньшем количестве пленка содержит «линейные» кластеры. С ростом температуры и укорочением длины цепи молекул увеличивается содержание одномерных кластеров на основе «параллельных» димеров, т.е. получающийся монослой имеет более разветвленное (дендритное) строение в *p*-направлении. Поскольку содержание соответствующих «линейных» кластеров в *q*-направлении не превышает 0,5%, то их содержанием можно пренебречь и приближенно полагать, что в смеси бесконечных кластеров находятся только «параллельные» 1D-кластеры в *p*-направлении и 2D-кластеры. Тогда сумма концентраций этих кластеров будет с указанной точностью равна 100%. По этой причине график зависимости для 2D-кластеров практически дополнителен приведенному на рис. 5.5 для 1D-кластеров. Например, α -гидроксикислоты с длиной цепи $n=10$ метиленовых фрагментов во всем рассматриваемом интервале температур 278-318 К формируют практически 100%-й (99,54 – 99,91%) «линейный» кластер в *p*-направлении (Рис. 5.5), в *q*-направлении 1D-кластер практически не образуется (в пределах 0,06-0,07%), равно как и полноценная 2D-пленка (не более 0,42%). При увеличении длины цепи ПАВ до 14 углеродных атомов преимущество так же остается за образованием «линейных» кластеров в *p*-направлении, однако содержание 2D-кластеров увеличивается до 0,48-17,39%. Для молекул с длиной цепи $n=18$ углеродных атомов содержание 2D-кластеров уже составляет 7,51-91,65%, а для и молекул с $n=22$ 57,67-99,83% для верхней и нижней границ рассматриваемого температурного интервала 278-318 К соответственно. Погрешность оценки значений мольных процентов одномерных и двумерных монослоев, рассчитанных в рамках наиболее грубой схемы 4, по сравнению с результатами, полученными по схеме 3, не превышает 3%. Это еще раз подтверждает возможность использования наиболее грубой схемы 4 в целях оценки значений необходимых термодинамических параметров кластеризации ПАВ и иных характеристик, рассчитываемых на их основе.

Следует также обратить внимание на то, что зависимость на рис. 5.5 имеет ступенчатый характер, который обусловлен следующими факторами. Для «линейных» 1D-кластеров ступенчатость зависимости их содержания от длины

Таблица 5.3

Значения регрессионных коэффициентов для расчета энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных кластеров α -замещенных карбоновых кислот, согласно схемы 3

Тип кластера	$V_{\Delta H}^0$, кДж/моль	$V_{\Delta H(T)}$, Дж/(моль·К)	$U_{\Delta H}^0$, кДж/моль	$U_{\Delta H(T)}$, кДж/(моль·К)	$V_{\Delta S}^0$, Дж/(моль·К)	$V_{\Delta S(T)}$, Дж/(моль·К ²)	$U_{\Delta S}^0$, Дж/(моль·К)	$U_{\Delta S(T)}$, Дж/(моль·К ²)
α-Гидроксикислоты								
2D-пленка	-10.1±0.2	-	-10.1±0.0	-	-230.7±1.8	0.059±0.009	-19.0±0.2	-0.0035±0.0006
1D (p)	-	-	-10.1±0.0	-	-72.9±0.9	0.023±0.003	-19.0±0.2	-0.0035±0.0006
1D (q)	-10.1±0.2	-	-10.1±0.0	-	-151.2±2.8	0.014±0.009	-19.0±0.2	-0.0035±0.0006
α-Аминокислоты								
2D-пленка	-19.5±0.5	5.0±2.0	-10.3±0.0	-	-229.9±2.2	0.043±0.007	-20.2±0.0	-0.005±0.000
1D (p)	-19.5±0.5	5.0±2.0	-10.3±0.0	-	-144.1±0.8	0.008±0.002	-20.2±0.0	-0.005±0.000
1D (q)	-	-	-10.3±0.0	-	-86.2±1.4	0.036±0.005	-20.2±0.0	-0.005±0.000

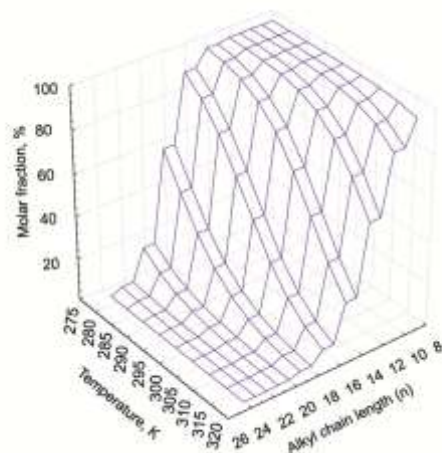


Рис. 5.5. Зависимость содержания «параллельных» 1D-кластеров в r -направлении при формировании пленки α -гидроксикислот, рассчитанного в рамках схемы 3

цепи вызвана тем, что зависимость числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер кластера $K_{a,\infty}/m$ и входящих в выражение для расчета $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$, носит ступенчатый характер от длины цепи (см. Табл. 5.1). В случае же 2D-пленок ступенчатость, обусловленная данным фактором, характерна для всех приведенных в табл. 5.1 ПАВ, кроме α -замещенных и *транс*-моноеновых карбоновых кислот. Однако температурная зависимость процентного содержания двумерных пленок α -гидроксикислот от длины цепи также является ступенчатой. Это связано с очень малым содержанием «линейных» 1D-кластеров в q -направлении, которое не превышает 0,5%, что практически неразличимо в рамках выбранного масштаба. В итоге ступенчатость температурной зависимости содержания более энергетически выгодных «линейных» 1D-кластеров в r -направлении обуславливает ступенчатый характер соответствующей зависимости для 2D-пленки несмотря на линейность зависимости числа $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий $K_{a,\infty}/m$ от длины цепи.

Аналогичными описанным выше температурным зависимостям структурообразования α -гидроксикислот являются зависимости и для α -аминокислот. При температуре 278 К происходит преимущественное образование

одномерных кластеров с длиной цепи 10 метиленовых фрагментов на основе «параллельных» димеров в *p*-направлении, не приводящее к образованию 2D-пленки. Отсутствие полноценного монослоя для молекул с указанной длиной цепи подтверждается экспериментальными данными Weissbuch и соавт. [212], проводившими рентгеноструктурные исследования монослоев α -аминокислот с длиной цепи 10, 12 и 16 метиленовых фрагментов при 278 К.

Таким образом, полученные расчетные данные для α -замещенных карбоновых кислот хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований монослоев различных ПАВ методом брюстеровской микроскопии. В работе [217] авторы исследовали структуру монослоев нервоновой кислоты, диоктадециламина, этилстеарата и этилпальмитата и выявили, что образование монослоев данными ПАВ имеет ярко выраженный ориентационный порядок с образованием дендритов. При этом, как можно видеть на рис. 5.6, дендритность образующегося монослоя для ПАВ с заданной длиной цепи увеличивается с ростом температуры проведения эксперимента.

Структура 2D пленок при 298 и 303 К была исследована Hoffmann и соавт. [220] для N-гексадецил-L-аланина. Авторы выявили, что, хотя полученные для монослоев П-А-изотермы практически идентичны, морфологические отличия образующихся монослоев существенны. При 298 К сразу же после процедуры введения ПАВ на поверхность воды наблюдается образование кристаллических «островков» размером в несколько миллиметров, сосуществующих с более мелкими лучеподобными структурами. С ростом поверхностного давления образуется однородный кристаллический монослой. Иная структура монослоя характерна для более высокой температуры 303 К. После процедуры нанесения ПАВ происходит образование изогнутых дендритных доменов, похожих на «крюки», которые исчезают по истечении 30 минут. Однако с увеличением поверхностного давления они появляются снова и уплотняются в более структурированный монослой, который, тем не менее, имеет дендритную структуру. В работе [344] была также выявлена дендритная структура монослоя N-гексадецил-L-аланина при чуть более высокой температуре 308 К. Таким

образом, предсказанная нами на основе расчетных данных тенденция дендритного роста доменов ПАВ при повышении температуры подтверждается имеющимся экспериментом.

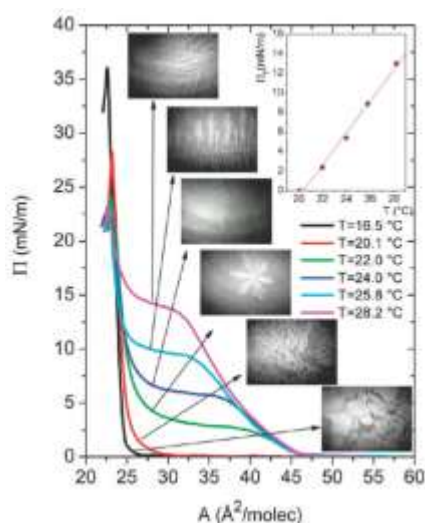


Рис. 5.6. Фотографии структуры монослоев нервоновой кислоты при различных температурах, полученные с помощью микроскопии Брюстера. Воспроизведено из работы [217]. © American Chemical Society, 2010, подпись к рисунку: *Π-A-изотермы монослоев нервоновой кислоты при различных температурах (pH=5.7 - 5.8) и фотографии, полученные с помощью микроскопии Брюстера, для фазового перехода жидкорастянутый-жидкоконденсированный монослой. Внутренний рисунок: температурная зависимость равновесного давления фазового перехода.*

Существует довольно много теорий для описания процесса образования дендритных структур. Для монослоев были разработаны механизм роста с учетом течения [345], основанный на эффекте Марангони, и 2D-диффузионный механизм роста [346]. Первый подход описывает разветвленные структуры нерегулярной дендритной формы, второй же позволяет объяснить образование анизотропных форм путем введения параметра, описывающего силу анизотропии поверхностного натяжения. Для того чтобы ввести анизотропию, должна существовать направленная сила между взаимодействующими молекулами ПАВ, приводящая к предпочтительному росту структур в определенном направлении.

Поскольку СН \cdots НС-взаимодействия энергетически и структурно идентичны в обоих p и q -направлениях распространения монослоя, то решающую роль в образовании дендритных структур будет играть взаимодействие между гидрофильными частями ПАВ. Например, в случае образования монослоев N -гексадецил- L -аланина авторы [220] полагают, что за образование дендритных монослоев отвечают направленные амид-амидные водородные связи между полярными «головами» производных N -ацил-аминокислот. Следует также учесть тот факт, что число парных СН \cdots НС-взаимодействий между молекулами ПАВ в кластерах в p и q -направлениях могут различаться и приводить к большей энергетической предпочтительности образования кластера в том направлении распространения пленки, в котором это число больше. В работе [240] мы показали, как зависит число СН \cdots НС-взаимодействий между гидрофобными цепями от геометрических размеров гидрофильной части ПАВ. Согласно развиваемого нами подхода, с увеличением геометрических размеров гидрофильной части молекулы ПАВ возникает необходимость в вертикальном сдвиге взаимодействующих молекул друг относительно друга во избежание взаимного наложения молекулярных графов. Это вызывает потерю одного или нескольких СН \cdots НС-взаимодействий между гидрофобными цепями по сравнению с максимально возможным их числом для димеров ПАВ с заданной длиной. Такая потеря СН \cdots НС-взаимодействий вместе бóльшим дестабилизирующим вкладом «последовательных» взаимодействий «голов» в димерах приводит тому, что рост монослоя анизотропен и наблюдается преимущественное образование кластеров на основе более энергетически предпочтительных «параллельных» димеров с образованием «линейных» 1D-кластеров.

Такой подход к описанию дендритного роста кластеров ПАВ можно подтвердить, зная структуру элементарной ячейки 2D-монослоя. Как правило, энантиомерные дифильные молекулы образуют пленки с косоугольной элементарной ячейкой [220], где одна из сторон несколько больше второй.

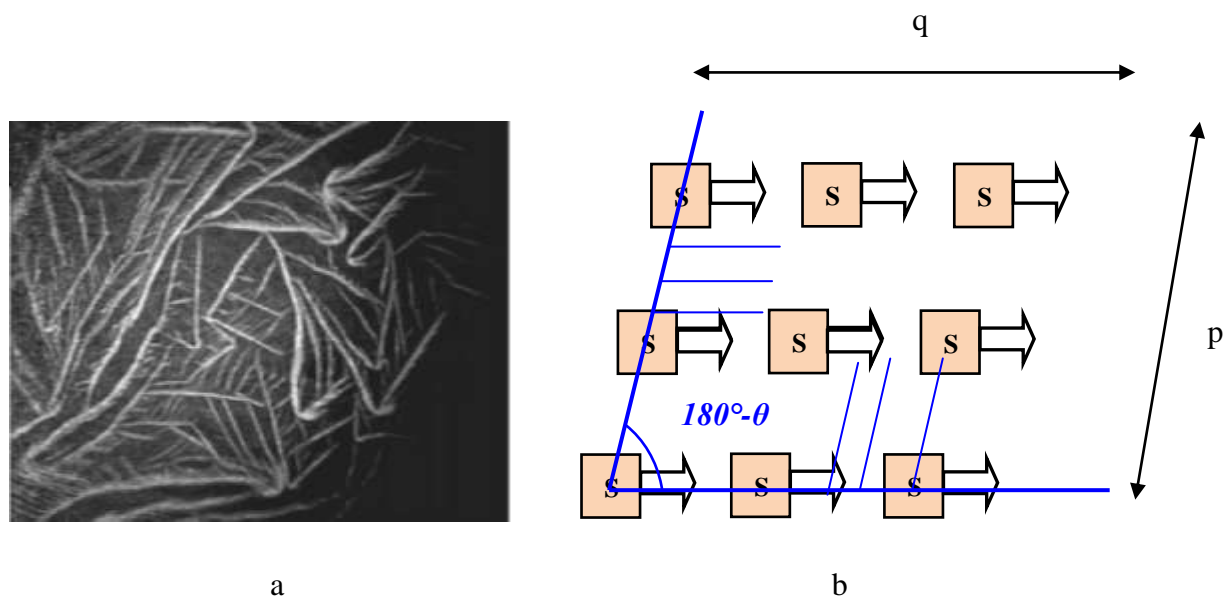


Рис. 5.7. Структура дендритных кластеров ПАВ: а) фотография N-гексадецил-L-аланина на чистой водной поверхности (pH=2, T=303 K), полученная с помощью микроскопии Брюстера; б) схема образования дендритных структур для левовращающих ПАВ. Воспроизведено из работы [240]. © American Chemical Society, 2005, подпись к рисунку следующая:

а) П-А-изотерма и соответствующие фотографии (А - D) N-гексадецил-L-аланина на чистой водной поверхности (pH 2, T =303 K). Фотографии сделаны для точек, указанных на П-А-изотерме, их размер составляет 6×4 мм

Тогда угол между двумя линейными кластерами в дендритной структуре, приведенной на рис. 5.7, можно определить как острый угол между p и q -направлениями элементарной ячейки монослоя ($180^\circ - \theta$). Для α -гидроксикислот этот острый угол составит 85° , для α -аминокислот - 77° , для N-ацилпроизводных аланина - 75° . Действительно, как зафиксировано авторами [240], угол между двумя основными ветвями «крюка», образующими дендритную структуру N-ацилпроизводных аланина, составляет 65° . Кроме того, на основе геометрии косоугольной элементарной ячейки можно объяснить хиральность доменов ПАВ, когда разветвление происходит лишь в одном из направлений той или иной ветви «крюка».

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ приводит к увеличению содержания бесконечных «линейных» 1D-кластеров, что сказывается на разветвленности (дендритности) получаемого монослоя. Полученные результаты отвечают имеющимся экспериментальным данным [217].

2. Кластеризация ПАВ протекает анизотропно с преимущественным образованием «линейных» одномерных кластеров на основе димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп. Это связано с тем, что взаимодействия «параллельно» расположенных гидрофильных «голов» ПАВ в р-направлении распространения монослоя вносят меньший дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса кластеризации по сравнению с вкладом «последовательных» взаимодействий в q-направлении. Такой подход хорошо согласуется с результатами Брюстеровской микроскопии по структуре монослоев ПАВ при различных температурах [240, 344], когда угол между основными ветвями дендритных кластеров соответствует углу между сторонами элементарной косоугольной ячейки монослоя, указывая на предпочтительность образования ассоциатов в одном из возможных направлений.

ГЛАВА 6

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ПАР АЛКАНОВ

В настоящее время одним из широко изучаемых вопросов химии поверхности является проблема поведения поверхностно-активных соединений на жидких поверхностях раздела фаз, в частности на межфазных границах раздела вода/масло [213, 347-350]. Данные системы интересны для изучения с позиции биологии ввиду того, что данные межфазные поверхности играют важную роль во многих биохимических процессах, а также с позиции физики мембран и поверхностей. Одним из важных вопросов при изучении данных систем является вопрос структуры получаемых монослоев, поскольку это существенно при переносе молекул и заряда через биомембраны, а также при распределении растворителей и ионов металлов через жидкие межфазные границы [348, 351].

6.1 Возможность внедрения алканов в монослой алифатических спиртов

Имеющиеся экспериментальные исследования [347, 348] поведения неионогенных ПАВ на примере алифатических спиртов на поверхностях раздела фаз вода/пар гексана и вода/гексан показали, что в монослоях жирных спиртов с длиной гидрофобного заместителя $n_{OH}=20, 22, 24$ и 30 на межфазной поверхности вода/гексан содержится одна молекула гексана на каждые 5-6 молекул спиртов. В то время как молекулы триаконтанола в монослой на поверхности раздела фаз вода/пар гексана плотно упакованы, а молекулы гексана из паровой фазы не внедряются в монослой. Аналогичную картину наблюдали авторы [351] в случае перфторированных спиртов на поверхности раздела фаз вода/пар гексана. При этом внедрение молекул алканов в монослой спиртов на межфазной поверхности вода/масло предпочтительно в случае, когда длина гидрофобной части молекул спирта превышает длину алкана как минимум на шесть углеродных атомов [347, 352].

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ нами был разработан подход к оценке термодинамических параметров кластеризации описанных в предыдущих главах классов замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232]. Поэтому вполне логичным представляется применить данный подход к анализу процесса кластеризации ПАВ уже на иной межфазной границе – вода/пар алканов как первому этапу рассмотрения поведения ПАВ на поверхности раздела фаз вода/масло.

Естественно, что результаты моделирования поведения монослоев дифильных соединений на межфазных поверхностях вода/пар алканов не могут быть полностью экстраполированы на поведение ПАВ на жидких межфазных границах, поскольку в данном случае требуется учет влияния второй жидкой фазы на процесс их структурирования. Тем не менее, проведение подобных расчетов необходимо для выявления закономерностей самопроизвольной кластеризации ПАВ на различных межфазных поверхностях. Кроме того, это позволит выяснить насколько и каким образом молекулы алканов газовой фазы в отличие от молекул алканов жидкой фазы влияют на структуру получаемых монослоев и сравнить результаты квантово-химического моделирования с имеющимися данными, полученными с помощью методов рентгеноструктурного анализа и отражения нейтронов [3, 348, 353-355]. В этой связи в данной главе на примере насыщенных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ с длиной цепи $n_{OH}=8-16$ углеродных атомов мы рассматриваем влияние пара алканов C_nH_{2n+2} ($n_{CH_3}=6-16$) на процесс самопроизвольного образования пленок данного класса ПАВ на водной поверхности.

6.2. Модель описания термодинамических параметров формирования 2D-монослоев алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов

Для расчета термодинамических параметров 2D-кластеризации алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов была

использована модель, описанная в главе 2 и примененная для анализа термодинамики 2D-кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух. Следует, однако, учесть особенности ориентирования молекул парообразных алканов относительно молекул ПАВ и межфазной поверхности.

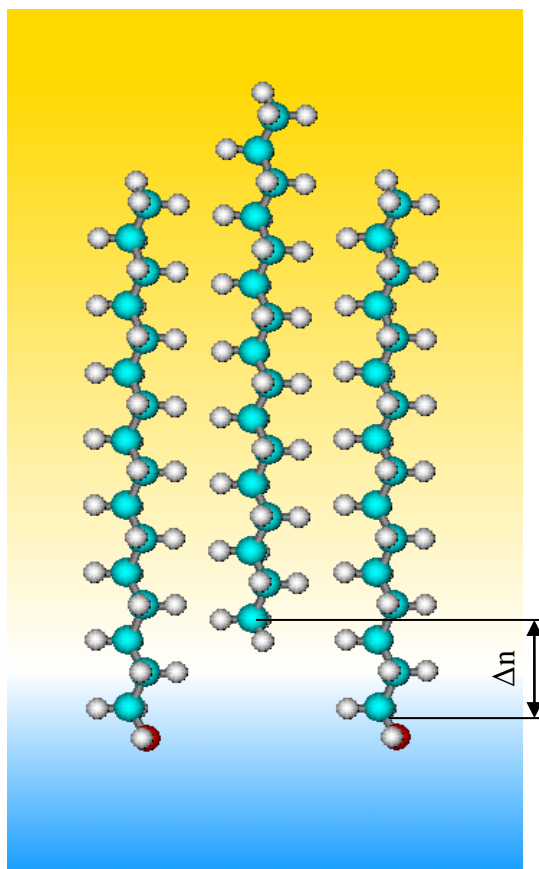


Рис. 6.1. Ориентирование молекулы алкана относительно молекул спирта и межфазной поверхности

Поскольку молекулы алканов полностью гидрофобны, то логично предположить, что при их внедрении в монослой ПАВ из газовой фазы они не входят в водную среду, а ориентируются непосредственно у межфазной поверхности или располагаются относительно молекулы спирта на несколько метиленовых фрагмента выше функциональной группы спирта, например, $\Delta n=2-4$ (см. рис. 6.1). Это предположение не противоречит результатам работы [245], посвященной изучению кристаллической структуры монослоев алканов и влиянию на нее добавок алифатических спиртов, где показано, что описанная

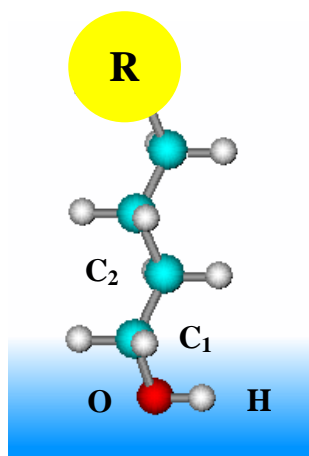
выше разница в длинах гидрофобных цепей соответствующих спиртов и алканов составляет четыре углеродных атома. Результаты данной работы проиллюстрированы на примере двух из возможных значений $\Delta n=2$ и 3, в то время как используемая здесь схема позволяет рассчитать структурные и термодинамические параметры кластеризации монослоев ПАВ при внедрении в них алканов из паровой фазы с любым значением Δn .

Расчеты термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации монослоев замещенных алканов были проведены в соответствии с процедурой, описанной в главе 2 и апробированной на десяти исследованных ранее классах дифильных соединений [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232].

6.3. Мономеры

Ранее в работе [199] был проведен конформационный анализ мономеров алифатических спиртов, в результате которого были определены две устойчивые конформации мономеров, являющиеся зеркальными отражениями друг друга со следующими значениями торсионного угла гидроксильной группы $\angle \alpha=C2-C1-O-H$ 60° и $300^\circ (-60^\circ)$ соответственно (см. рис. 6.2). Дополнительная оптимизация подтвердила, что образование данных структур изоэнергетично, поэтому в последующих расчетах была использована структура мономеров спиртов со значением торсионного угла гидроксильной группы $\angle \alpha=C2-C1-O-H=60^\circ$. Отметим, что, в соответствии с описанным выше, в качестве мономеров алканов и спиртов были использованы структуры, в которых все водороды метиленовых фрагментов углеводородного заместителя молекулы ПАВ находятся в *транс*-положении, обеспечивая тем самым так называемую линейную конформацию мономера с максимально возможной длиной углеводородного радикала молекулы [214, 216, 315, 356-358]. Такая структура мономеров ПАВ согласуется с экспериментальными данными [359], которые показывают, что структура упаковки молекул ПАВ в монослое во многом подобна структуре кристаллов

алканов. Таким образом, толщина твердокристаллических монослоев соответствует максимально возможной длине углеводородного заместителя дифильной молекулы (с учетом угла наклона молекул монослоя к межфазной поверхности). Оптимизированные структуры мономеров спиртов и алканов проиллюстрированы на рис. 6.3 на примере соединений с длиной углеводородной цепи в 10 атомов углерода.



**Рис. 6.2. Торсионные углы функциональных групп спиртов
(R – гидрофобный радикал)**

Для описанных выше структур мономеров алканов и спиртов были рассчитаны термодинамические параметры их образования (энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса), они приведены в табл. 6.1. Как видно из табл. 6.1, расчетные значения абсолютной энтропии образования мономеров алканов и спиртов ниже экспериментально найденных значений, что связано с отсутствием учета в рамках метода РМЗ вкладов от свободного вращения метиленовых звеньев цепи алканов в значение энтропии их образования. Поэтому эти вклады учитывались при помощи соответствующих поправок к расчетным значениям абсолютной энтропии. Эти поправки получены на основе экспериментальных данных относительно абсолютной энтропии образования. При этом оказалось, что они описываются для алканов не линейной зависимостью от длины углеводородного радикала как в случае исследованных ранее классов

ПАВ [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232], а квадратичной: $(0,37 \pm 0,01) \cdot n_{CH_3}^2$.
 Внесение описанных поправок в значения абсолютной энтропии образования мономеров алканов и спиртов значительно улучшают согласование расчетных и экспериментально найденных данных (значения абсолютной энтропии образования мономеров спиртов и алканов с учетом указанной поправки приведены в скобках в табл. 6.1).

Таблица 6.1

Термодинамические параметры образования мономеров алканов и спиртов

Углеводородный радикал	Алканы	Эксп. [360]	Спирты	Эксп. [360]
1	2	3	4	5
$\Delta H^0_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$				
C ₃ H ₇	-98,84	-104,68	-257,04	-255,2
C ₄ H ₉	-121,60	-125,79	-276,00	-274,6
C ₅ H ₁₁	-144,28	-146,76	-294,99	-298,74
C ₆ H ₁₃	-166,96	-166,94	-314,00	-316,5
C ₇ H ₁₅	-189,64	-187,65	-333,01	-336,4
C ₈ H ₁₇	-212,33	-208,75	-352,03	-355,5
C ₉ H ₁₉	-235,01	-228,74	-371,05	-381,2
C ₁₀ H ₂₁	-257,69	-249,46	-390,08	-396,7
C ₁₁ H ₂₃	-280,37	-270,43	-409,10	-418,4
C ₁₂ H ₂₅	-303,06	-290,72	-428,13	-436,7
C ₁₃ H ₂₇	-325,74	-311,77	-447,15	-460,4
C ₁₄ H ₂₉	-348,42	-332,44	-466,17	-475,9
C ₁₅ H ₃₁	-371,10	-353,11	-485,20	-501,8
C ₁₆ H ₃₃	-393,79	-374,17	-504,22	-522,5
$S^0_{298, \text{мон}}, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$				
C ₃ H ₇	277,58 (280,90)	270,2	304,63 (322,99)	322,47
C ₄ H ₉	310,11 (316,01)	309,91	337,08 (361,56)	361,48
C ₅ H ₁₁	342,62 (351,84)	349,45	369,86 (400,46)	402,5
C ₆ H ₁₃	375,08 (388,36)	388,74	402,22 (438,94)	440,1
C ₇ H ₁₅	407,43 (425,51)	427,98	435,09 (477,93)	479,19
C ₈ H ₁₇	439,68 (463,30)	467,23	467,75 (516,71)	518,5
C ₉ H ₁₉	472,42 (502,31)	506,4	501,33 (556,41)	557,7
C ₁₀ H ₂₁	504,13 (541,03)	545,7	533,57 (594,77)	597
C ₁₁ H ₂₃	536,63 (581,28)	584,93	568,57 (635,89)	636,2
C ₁₂ H ₂₅	568,50 (621,64)	624,15	603,18 (676,62)	675,21
C ₁₃ H ₂₇	600,81 (663,17)	663,37	638,63 (718,19)	714,7
C ₁₄ H ₂₉	632,66 (704,99)	702,59	672,19 (757,87)	753,9

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5
C ₁₅ H ₃₁	665,34 (748,36)	741,81	706,39 (798,19)	793,2
C ₁₆ H ₃₃	695,65 (790,11)	781,02	737,03 (834,95)	832,4
$\Delta G^0_{298, \text{мон}}, \text{кДж/моль}$				
C ₃ H ₇	-20,85 (-23,04)	-24,39	-167,53 (-162,43)	-159,9
C ₄ H ₉	-12,70 (-12,76)	-16,7	-159,20 (-152,41)	-150,3
C ₅ H ₁₁	-4,45 (-6,49)	-8,813	-151,02 (-142,53)	-146,02
C ₆ H ₁₃	3,80 (-0,28)	-0,06634	-142,72 (-132,53)	-134,4
C ₇ H ₁₅	12,08 (5,96)	8,165	-134,58 (-122,48)	-125,3
C ₈ H ₁₇	20,39 (12,18)	16	-126,38 (-112,62)	-115,5
C ₉ H ₁₉	28,56 (18,43)	24,98	-118,46 (-102,48)	-112,2
C ₁₀ H ₂₁	37,03 (24,64)	33,18	-110,14 (-92,55)	-98,79
C ₁₁ H ₂₃	45,27 (30,87)	41,16	-102,65 (-82,35)	-91,53
C ₁₂ H ₂₅	53,69 (37,11)	49,81	-95,04 (-73,75)	-80,82
C ₁₃ H ₂₇	61,99 (43,34)	57,71	-87,68 (-62,03)	-75,66
C ₁₄ H ₂₉	70,42 (49,58)	65,99	-79,75 (-52,60)	-62,2
C ₁₅ H ₃₁	78,61 (55,82)	74,26	-72,02 (-42,03)	-59,18
C ₁₆ H ₃₃	87,49 (62,05)	82,16	-63,22 (-32,30)	-50,93

На основе расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров были построены корреляционные зависимости данных параметров от длины цепи рассматриваемых классов соединений. Полученные регрессионные уравнения носят линейный характер. Соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,9999.

Из анализа данных, приведенных в табл. 6.2, видим, что значения вкладов метиленовых фрагментов цепей алканов и спиртов (угловой коэффициент a) практически одинаковы. Следует отметить, что наличие свободного члена b в корреляционной зависимости абсолютной энтропии для алканов, отличного от нуля, обусловлено структурным отличием метильных и метиленовых звеньев в молекуле алкана, в то время как энтальпия образования данных фрагментов почти одинакова. Однако данное структурное различие между CH₂- и CH₃-фрагментами в молекуле спирта выделить сложно, поскольку свободный член регрессии b суммарно содержит в себе вклад гидрофильной части молекулы спирта и упомянутое различие между CH₂ и CH₃-фрагментами цепи в энтропию образования мономера.

Таблица 6.2

Корреляционные уравнения вида: $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$ мономеров алканов (объем выборки N=14), где n – число углеродных атомов в цепи

Система	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
Алканы	ΔH^0_{298} , кДж/моль	$-22,68 \pm 0,00$	$-30,84 \pm 0,01$	0,02
	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	$32,22 \pm 0,04$	$181,65 \pm 0,42$	0,61
	ΔG^0_{298} , кДж/моль	$8,32 \pm 0,01$	$-46,08 \pm 0,13$	0,19
Спирты	ΔH^0_{298} , кДж/моль	$-22,67 \pm 0,00$	$-199,92 \pm 0,02$	0,03
	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	$33,18 \pm 0,12$	$201,74 \pm 1,23$	1,80
	ΔG^0_{298} , кДж/моль	$7,95 \pm 0,04$	$-190,59 \pm 0,38$	0,56

6.4. Димеры

Как уже отмечалось выше, здесь мы рассматриваем такое возможное внедрение алканов в монослой спиртов, при котором молекулы алканов не образуют отдельных доменов в монослое спиртов, а равномерно распределены среди них. Это подтверждается данными прямого расчета чистых димеров спиртов и алканов. Так, димеризация спиртов возможна для соединений с длиной цепи не менее 10 углеродных атомов в цепи ($\Delta G^{\text{dim}}_{298} = -1,31$ кДж/моль), в то время как для протекания самопроизвольной димеризации алканов необходимо достижение больших длин цепей – не менее 18 углеродных атомов ($\Delta G^{\text{dim}}_{298} = -2,77$ кДж/моль). Это позволяет нам не рассматривать образование димеров алканов, а брать во внимание лишь структуры смешанных димеров, содержащих одну молекулу спирта и алкана, а также чистые димеры спиртов. При этом мы рассмотрели два из возможных расположения молекул алканов относительно молекулы спирта: 1) с нечетным числом метиленовых звеньев, на которые молекулы алканов смещена выше гидрофильной «головы» спирта в монослое $\Delta n=3$ (см. рис. 6.1); 2) с четным значением $\Delta n=2$.

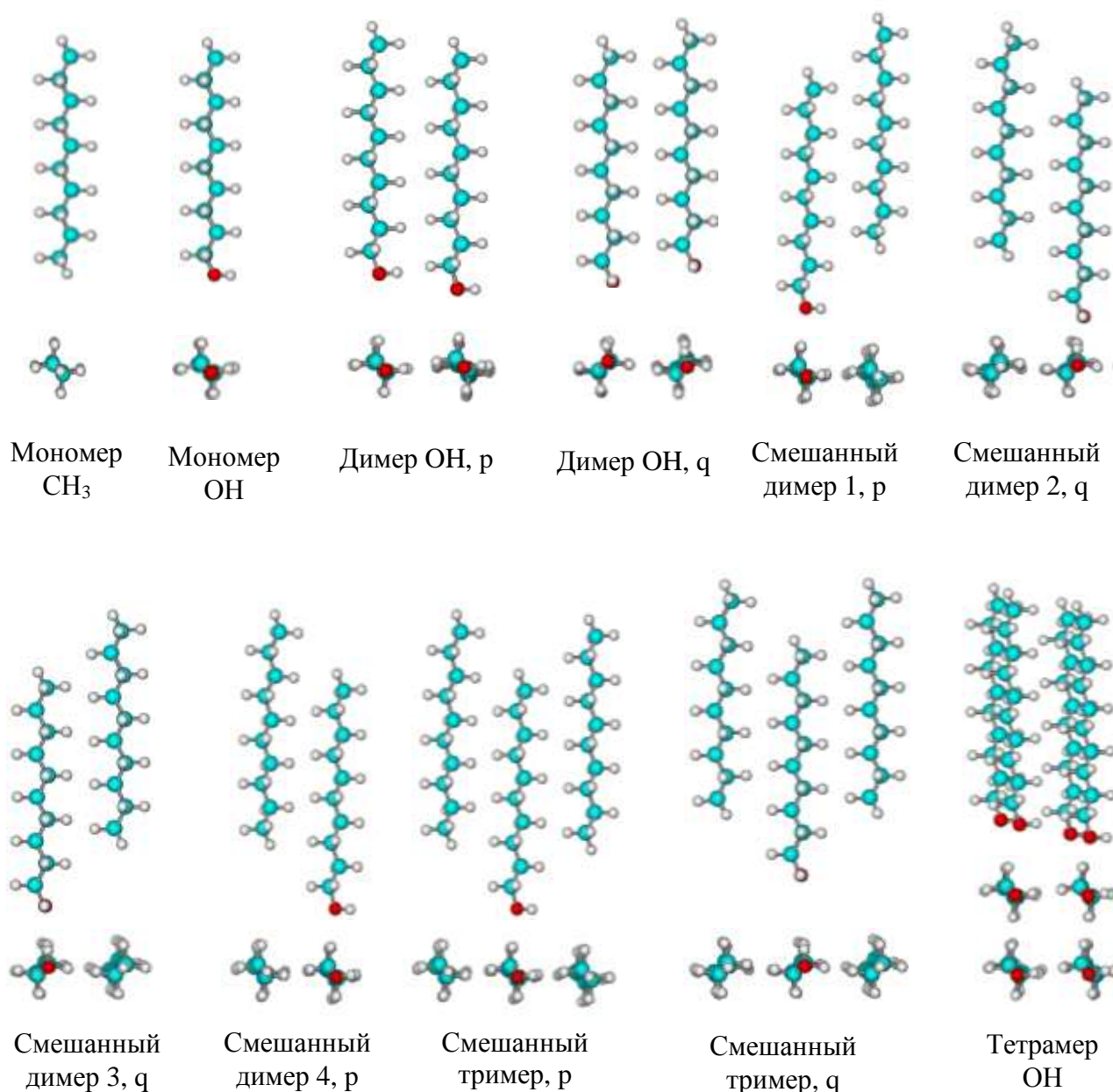


Рис. 6.3. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов спиртов и алканов с нечетным $\Delta n=3$

При построении структур димеров (а далее и более крупных кластеров) руководствовались тем, что в них реализован «а»-тип межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между углеводородными цепями взаимодействующих молекул, поскольку данный тип взаимодействий является наиболее энергетически выгодным [199, 200]. Отметим, что при образовании мономолекулярной пленки спиртов на межфазной поверхности вода/пар алкана каждая из внедренных в

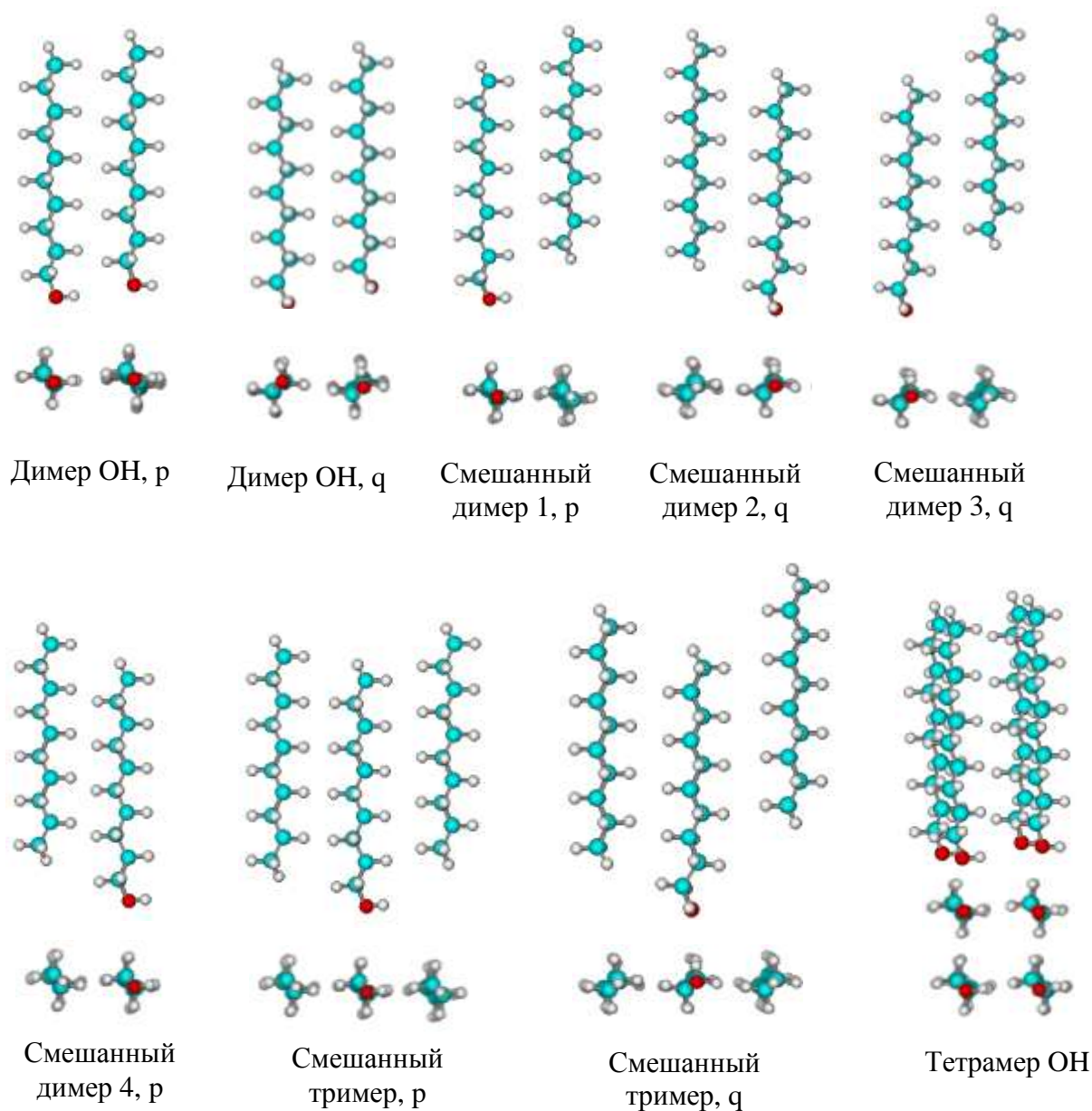
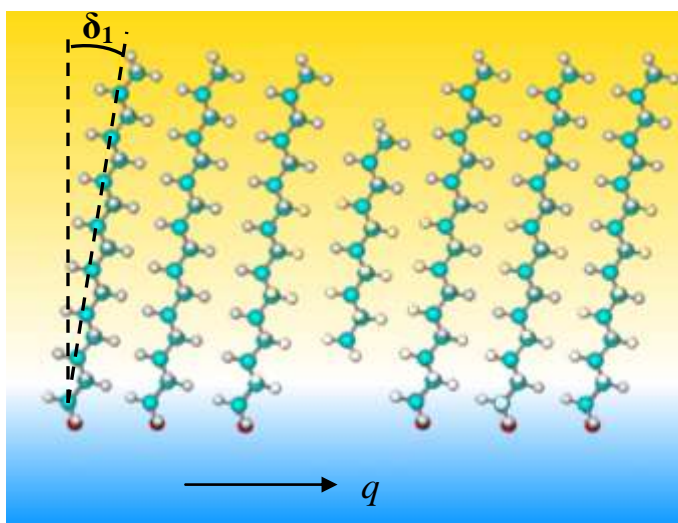


Рис. 6.4. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов спиртов и алканов с четным $\Delta n=2$

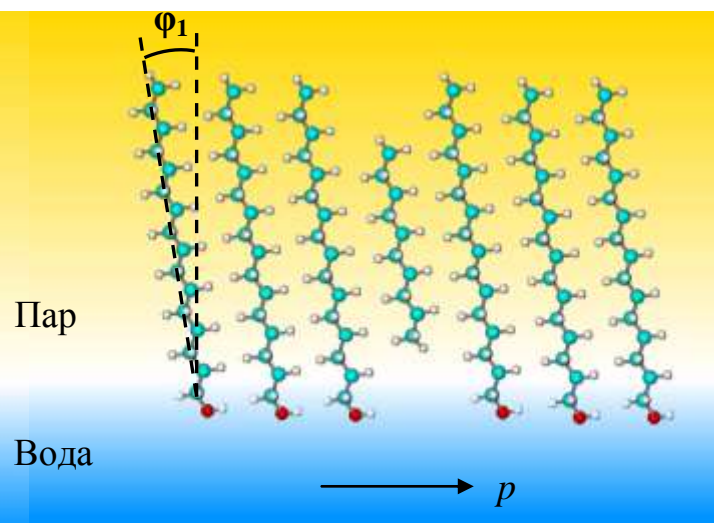
монослой спиртов молекула алкана взаимодействует с четырьмя молекулами спиртов, то есть, возможно образование четырех пар смешанных димеров по два в р и q-направлениях распространения монослоя. Данные типы смешанных димеров выделены на рис. 6.5 красным пунктиром и обозначены индексами р и q согласно тому направлению распространения монослоя, в котором данные смешанные димеры являются базовыми единицами. Поскольку термодинамические параметры димеризации пар димеров Димер 1, р и Димер 4, р, а также Димер 2, q

и Димер 3, q практически одинаковы, то в качестве элементарных единиц смешанных малых кластеров алканов и спиртов в p - и q -направлениях распространения монослоя были взяты Димер 1, p и Димер 2, q . Аналогично структурно различные типы чистых димеров спиртов были обозначены как Димер_ОН, p и Димер_ОН, q соответственно (на рис. 6.5 они обозначены сиреневым пунктиром).

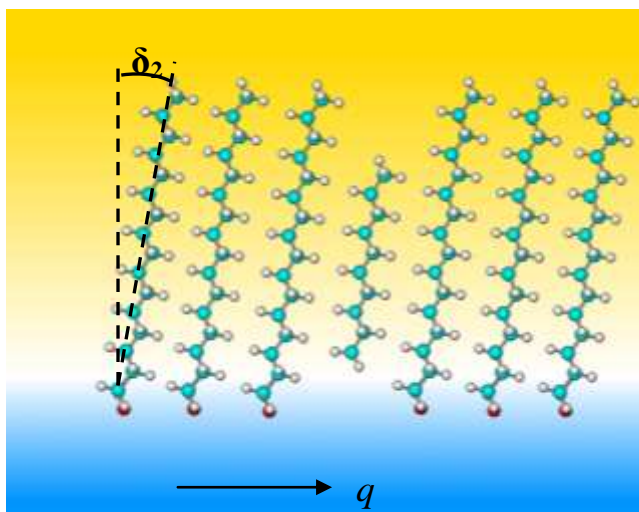
I (a)



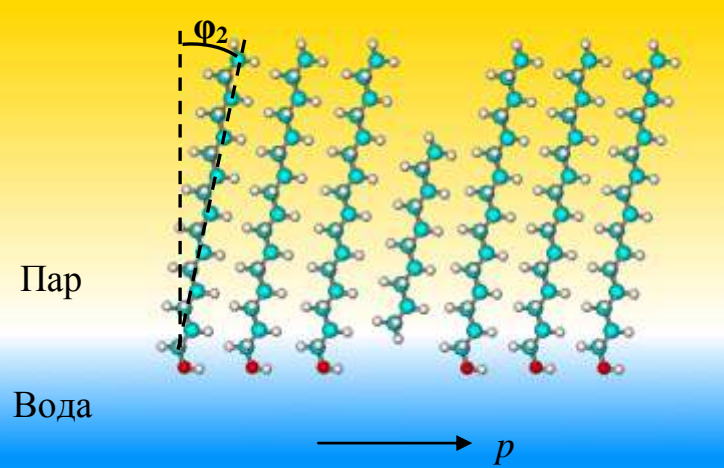
(b)



II (a)



(b)



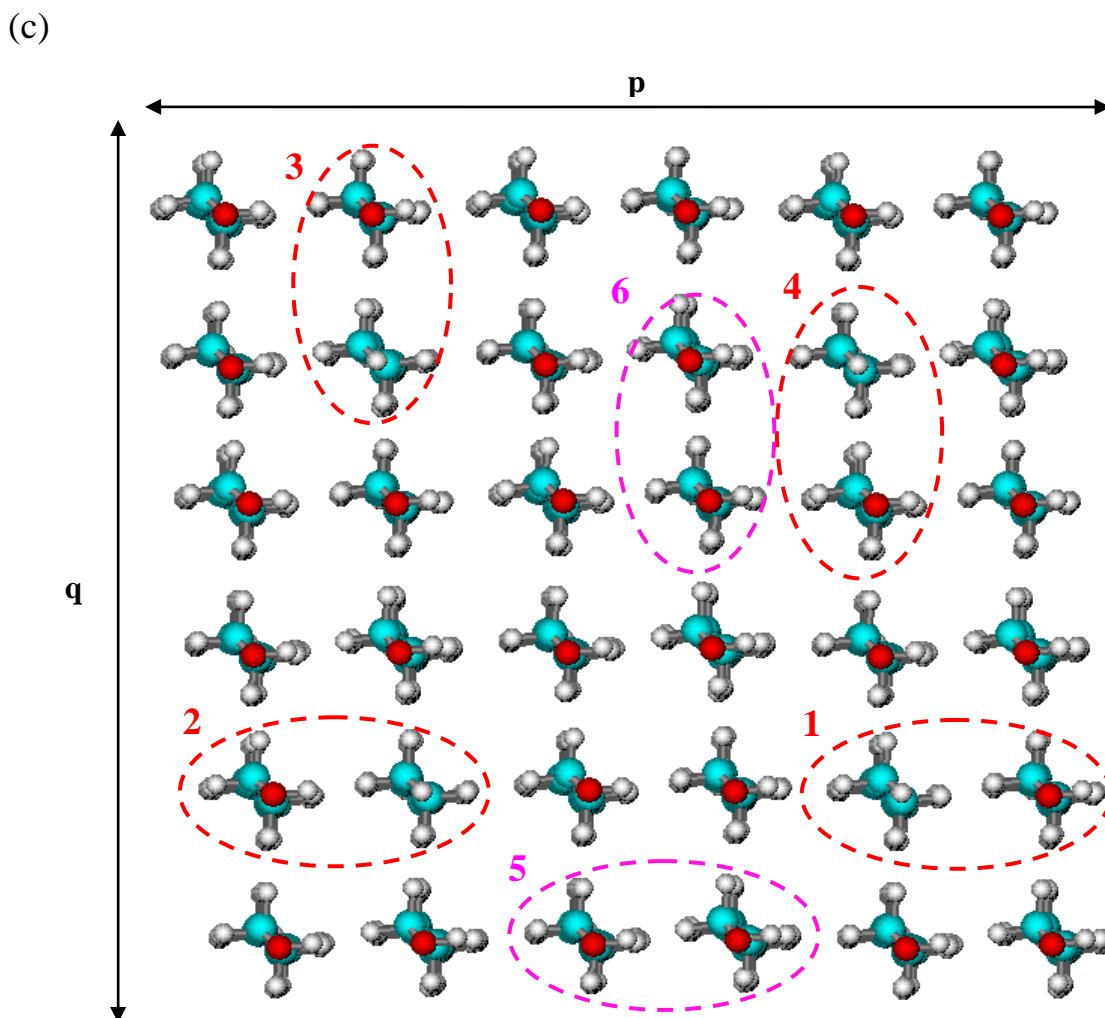


Рис. 6.5. Схематическая структура смешанного монослоя:

I) с нечетным Δn и II) четным Δn ; (a) вид вдоль q -направления; (b) вид вдоль p -направления; (c) вид вдоль оси углеводородной цепи молекул; обозначения базовых димеров: 1 – Димер 1, p ; 2 – Димер 4, p ; 3 – Димер 2, q ; 4 – Димер 3, q ; 5 – Димер ОН, p ; 6 – Димер ОН, q .

Сообразно описанным выше принципам были построены димеры спиртов с длиной гидрофобного радикала от 6 до 16 углеродных атомов, а также серии смешанных димеров алканов и спиртов, в которых длина гидрофобной цепи молекул спиртов варьировалась от 10 до 18 углеродных атомов, а длина цепи молекул алканов изменялась от 6 до 16 углеродных атомов. То есть, например, для спирта деканола ($n_{\text{ОН}}=10$) были построены ряды димеров с алканами разной длины от гексана ($n_{\text{CH}_3}=6$) до гексадекана ($n_{\text{CH}_3}=16$) и так далее для ундеканола,

додеканола, вплоть до октадеканола. Отметим, что указанные структуры как чистых, так и смешанных димеров спиртов и алканов различны для двух типов пленок с нечетным и четным значением Δn . Данные структуры димеров и более крупных ассоциатов приведены на рис. 6.3 и 6.4. Таким образом, были получены по 99 структур смешанных димеров четырех типов и 22 структуры чистых димеров спиртов (всего 418 структур) для двух типов пленок.

Оптимизированные структуры рассматриваемых димеров приведены на рис.3 и 4 на примере ассоциатов спирта и алкана, содержащих 10 углеродных атомов в цепи. Для всех описанных выше структур димеров (а далее и более крупных ассоциатов) были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса кластеризации были рассчитаны по следующим формулам:

$$\Delta H_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298}^0 - (m-l) \cdot H_{298,mon(OH)}^0 - l \cdot H_{298,mon(CH_3)}^0; \quad \Delta S_{298,m}^{Cl} = \Delta S_{298}^0 - (m-l) \cdot S_{298,mon(OH)}^0 -$$

$$l \cdot S_{298,mon(CH_3)}^0; \quad \Delta G_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298,m}^{Cl}, \text{ где } \Delta H_{298}^0 \text{ и } S_{298}^0 - \text{энтальпия и энтропия}$$

соответствующих кластеров при температуре 298 К; $H_{298,mon(OH)}^0$, $S_{298,mon(OH)}^0$ и

$H_{298,mon(CH_3)}^0$, $S_{298,mon(CH_3)}^0$ – энтальпия и энтропия мономеров спиртов и алканов

соответственно при 298 К, m – общее число мономеров в кластере, l – число молекул алканов в кластере. Рассчитанные термодинамические параметры димеризации чистых и смешанных димеров спиртов и алканов, являющихся структурными единицами 2D-пленки1 с нечетным $\Delta n=3$ приведены в табл. 6.3 на примере кластеров, построенных на основе мономеров спиртов с $n_{OH}=10$ и алканов, содержащих от 6 до 16 углеродных атомов в цепи.

Для всех серий структур димеров с двумя возможными значениями Δn были построены корреляционные зависимости значений термодинамических характеристик димеризации от числа межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий (K_a), реализующихся в данных ассоциатах. Коэффициенты соответствующих корреляционных уравнений приведены в табл. 6.4 на примере димеров, которые являются базовыми единицами для смешанного кластера с $\Delta n=3$. Здесь цифрой обозначен порядковый номер смешанного димера, а буквенное обозначение

указывает на направление распространения монослоя, в котором данный тип смешанного димера является базовым. В скобках после названия смешанного димера алкана и спирта приведена длина цепи мономера спирта, на основе которого была построена серия димеров с алканами заданной длины цепи от 6 до 16 углеродных атомов. Ввиду того, что молекулы алканов в монослое ориентируются относительно молекул спиртов на $\Delta n=2-4$ метиленовых фрагмента выше функциональной группы спирта, то соответствующие вклады от взаимодействий гидрофильных «голов» ПАВ и концевых метильных фрагментов молекул алканов в энтальпию димеризации для частных корреляций статистически незначимы. Также близкими к нулю являются вклады от взаимодействия функциональных групп спиртов для чистых димеров спиртов в q -направлении, поэтому в табл. 6.4 на месте значений соответствующих вкладов «голов» стоят прочерки. Кроме того при построении корреляционных зависимостей термодинамических параметров димеризации для смешанных димеров с длинами цепей спиртов до 10 углеродных атомов имеются лишь 1-3 точки. В этой связи в табл. 6.4 соответствующие частные регрессионные коэффициенты для данных систем не приведены, а в последующем построении общей корреляционной зависимости для всех рассмотренных структур димеров эти структуры участвуют. Отметим также, что в случае димеров, формирующих структуру 2D-пленки 2 с $\Delta n=2$, значения корреляционных параметров несколько отличаются от приведенных выше для с $\Delta n=3$ однако тенденция изменения носит аналогичный характер и поэтому здесь они не приводятся.

Близость значений коэффициентов частных корреляций позволяет объединить их в общие:

- для димеров с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,14 \pm 0,04) \cdot K_a - (2,95 \pm 0,18) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q} + n_{\text{OH},q}) - (4,02 \pm 0,18) \cdot (n_{4,p} + n_{2,q})$$

[N=418; R = 0,9997; S = 1,13 кДж/моль]; (6.1)

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(20,86 \pm 0,26) \cdot K_a - (83,89 \pm 1,20) \cdot (n_{1,p} + n_{4,p} + n_{2,q} + n_{3,q}) - (73,95 \pm 1,95) \cdot (n_{\text{OH},p} + n_{\text{OH},q}),$$

[N=418; R = 0,9993; S = 6,47 Дж/(моль·К)], (6.2)

Таблица 6.3

Стандартные термодинамические характеристики кластеризации малых ассоциатов алканов ($n_{CH_3}=6-16$) и спиртов ($n_{OH}=10$) с нечетным $\Delta n=3$ в приближении метода РМЗ

Длина цепи алкана	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль
Димер ОН, р			Димер ОН, q			Тример ОН, р			Тример ОН, q			
C ₆ H ₁₄	-29,93	-154,53	16,12	-28,99	-131,46	10,19	-59,20	-321,85	36,71	-57,94	-280,43	25,63
C ₇ H ₁₆	-37,96	-165,11	11,24	-31,42	-140,96	10,58	-75,75	-360,45	31,67	-62,62	-319,16	32,49
C ₈ H ₁₈	-40,44	-173,61	11,30	-39,32	-158,11	7,80	-80,11	-375,63	31,83	-78,64	-344,18	23,93
C ₉ H ₂₀	-48,34	-173,42	3,34	-41,80	-157,16	5,03	-96,52	-412,28	26,33	-83,33	-369,23	26,70
C ₁₀ H ₂₂	-50,86	-191,52	6,22	-49,69	-159,77	-2,08	-101,02	-422,91	25,01	-99,42	-400,89	20,04
C ₁₁ H ₂₄	-58,73	-205,34	2,46	-52,20	-179,82	1,38	-117,32	-462,40	20,47	-104,14	-427,49	23,26
C ₁₂ H ₂₆	-61,25	-217,91	3,68	-60,09	-202,45	0,24	-121,88	-487,98	23,54	-120,24	-453,27	14,84
C ₁₃ H ₂₈	-69,12	-237,98	1,79	-62,59	-193,18	-5,03	-138,12	-502,01	11,48	-124,93	-460,07	12,17
C ₁₄ H ₃₀	-71,66	-251,97	3,42	-70,46	-210,26	-7,80	-142,69	-524,16	13,51	-141,03	-508,26	10,43
C ₁₅ H ₃₂	-79,53	-266,50	-0,12	-73,00	-218,48	-7,89	-158,92	-564,25	9,23	-145,69	-529,35	12,05
C ₁₆ H ₃₄	-82,07	-264,68	-3,20	-80,86	-235,49	-10,69	-163,54	-571,60	6,79	-161,87	-552,30	2,72
Тример ОН			Димер 1, р (смешанный)			Димер 2, q (смешанный)						
C ₆ H ₁₄	-117,36	-528,93	40,26	-32,88	-139,96	8,83	-33,32	-152,26	12,05			
C ₇ H ₁₆	-138,25	-569,62	31,50	-41,56	-164,82	7,56	-33,62	-152,90	11,94			
C ₈ H ₁₈	-159,16	-586,50	15,61	-41,83	-169,09	8,56	-35,66	-153,25	10,01			
C ₉ H ₂₀	-179,94	-636,40	9,71	-43,10	-173,47	8,60	-35,81	-152,24	9,56			
C ₁₀ H ₂₂	-200,91	-673,64	-0,16	-43,22	-174,48	8,78	-36,07	-153,91	9,79			
C ₁₁ H ₂₄	-221,65	-684,74	-17,59	-43,23	-171,45	7,86	-36,12	-143,66	6,69			
C ₁₂ H ₂₆	-242,58	-745,28	-20,49	-43,24	-166,92	6,50	-36,14	-140,38	5,70			
C ₁₃ H ₂₈	-263,44	-744,78	-41,50	-43,24	-169,56	7,29	-36,14	-148,72	8,18			
C ₁₄ H ₃₀	-284,32	-804,27	-44,65	-43,23	-171,16	7,77	-36,15	-144,96	7,05			
C ₁₅ H ₃₂	-305,24	-820,51	-60,73	-43,25	-166,61	6,40	-36,15	-146,90	7,63			
C ₁₆ H ₃₄	-326,14	-854,49	-71,50	-43,23	-163,58	5,52	-36,15	-129,51	2,45			

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

- для чистых димеров спиртов в р- и q-направлениях $K_a = \left\{ \frac{n_{\text{OH}}}{2} \right\}$ (6.3)

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, р (3, q) и 4, р (2, q)

соответственно: $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{\text{CH}_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{\text{OH}}}{2} \right\} - 1 \right]$ и $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{\text{CH}_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{\text{OH}} + 1}{2} \right\} - 1 \right]$; (6.4)

-для димеров с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,17 \pm 0,04) \cdot K_a - (2,81 \pm 0,17) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q}) - (4,39 \pm 0,16) \cdot (n_{4,p} + n_{2,q}) - (9,20 \pm 0,36) \cdot n_{\text{OH},p}$$

$$[N=418; R = 0,9997; S = 1,07 \text{ кДж/моль}]; \quad (6.5)$$

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(21,64 \pm 0,25) \cdot K_a - (80,56 \pm 1,05) \cdot (n_{1,p} + n_{4,p} + n_{2,q} + n_{3,q}) - (107,01 \pm 2,18) \cdot n_{\text{OH},p} - (66,53 \pm 2,26) \cdot n_{\text{OH},q}$$

$$[N=418; R = 0,9993; S = 6,12 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}], \quad (6.6)$$

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

- для чистых димеров спиртов в р- и q-направлениях соответственно:

$$K_a = \left\{ \frac{n_{\text{OH}} - 1}{2} \right\} \text{ и } K_a = \left\{ \frac{n_{\text{OH}}}{2} \right\}, \quad (6.7)$$

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, р (3, q) и 4, р (2, q)

соответственно: $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{\text{CH}_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{\text{OH}}}{2} \right\} - 1 \right]$ и $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{\text{CH}_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{\text{OH}} + 1}{2} \right\} - 2 \right]$; (6.8)

где n_{OH} и n_{CH_3} – число углеродных атомов в углеводородной цепи спирта и алкана, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

$n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$ и $n_{\text{OH},p}$ и $n_{\text{OH},q}$ – дескрипторы взаимодействий концевого метильного фрагмента алкана с жирной цепью молекулы спирта в структурах смешанных димеров 1, р, димеров 2, q, димеров 3, q, димеров 4, р, а также взаимодействий «голов» в чистых димерах спиртов в р- и q-направлениях распространения монослоя соответственно. Если данные взаимодействия реализуются в структуре

рассматриваемого ассоциата, то значение соответствующего дескриптора равно числу взаимодействий такого типа в кластере, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю. В случае рассматриваемых структур димеров описанные выше взаимодействия могут присутствовать в них в единственном числе в зависимости от типа димера. Т.е. значение дескриптора взаимодействия CH_3 -фрагмента алкана и гидрофобной цепи спирта для рассматриваемой структуры димера принимает значение 1, в то время как значение соответствующих дескрипторов взаимодействий остальных типов димеров равно нулю.

На рис. 6.6 и 6.7 продемонстрированы графики зависимостей энтальпии димеризации от длин углеводородных цепей соответствующих алканов и спиртов для смешанных димеров, которые являются структурными единицами 2D-пленки¹ с $\Delta n=3$. Из сравнения приведенных на рис. 6.6 и 6.7 графиков видно, что для всех рассматриваемых структур димеров 1,p, 2,q, 3,q, 4,p зависимости термодинамических параметров димеризации носят сходный характер с некоторыми различиями.

Так, зависимости энтальпии димеризации для димеров 2,q (4,p) смещены выше по оси ординат на ~ 9 кДж/моль по сравнению с соответствующими зависимостями для структур смешанных димеров 1,p (3,q). При этом зависимости термодинамических параметров димеризации для структур смешанных димеров 1,p (3,q) с длиной цепи спиртов 10 и 11, 12 и 13 и т.д. соответственно равны, в то время как для структур смешанных димеров 2,q (4,p) имеет место сдвиг, когда одинаковые значения термодинамических параметров димеризации характерны для структур с длинами цепей спиртов, входящих в данные димеры, в 11 и 12, 13 и 14 и т.д. углеродных атомов. Описанные отличия в виде зависимостей термодинамических параметров димеризации обусловлены различием в числе межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемых структурах смешанных димеров.

Таблица 6.4

Параметры частных корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации чистых димеров спиртов и смешанных димеров спиртов и алканов $y=(a\pm\Delta a)\cdot K_a+(b\pm\Delta b)$ (объем выборки $N=11$) на примере структур, формирующих смешанный монослой с $\Delta n=3$

Система	$(a \pm \Delta a)$	$(b \pm \Delta b)$	Система	$(a \pm \Delta a)$	$(b \pm \Delta b)$
$\Delta H_{298, dim}^0$, кДж/моль					
Димер_ОН, р	-10,29±0,26	-8,61±1,28			
Димер_ОН, q	-10,26±0,26	-			
Димер 1, р ($n_{OH}=10$)	-11,11±0,42	-	Димер 2, q ($n_{OH}=10$)	-11,88±0,78	-
Димер 1, р ($n_{OH}=11$)	-10,28±0,21	-	Димер 2, q ($n_{OH}=11$)	-10,46±0,24	-
Димер 1, р ($n_{OH}=12$)	-10,77±0,28	-	Димер 2, q ($n_{OH}=12$)	-11,17±0,41	-
Димер 1, р ($n_{OH}=13$)	-10,79±0,33	-	Димер 2, q ($n_{OH}=13$)	-10,38±0,16	-
Димер 1, р ($n_{OH}=14$)	-10,44±0,25	-	Димер 2, q ($n_{OH}=14$)	-10,83±0,27	-
Димер 1, р ($n_{OH}=15$)	-10,03±0,15	-	Димер 2, q ($n_{OH}=15$)	-10,33±0,13	-
Димер 1, р ($n_{OH}=16$)	-10,25±0,18	-	Димер 2, q ($n_{OH}=16$)	-10,59±0,19	-
$\Delta S_{298, dim}^0$, Дж/моль·К					
Димер_ОН, р	-23.93±1,74	-96.21±8.68			
Димер_ОН, q	-19.78±1,27	-76.33±7.00			
Димер 1, р ($n_{OH}=10$)	-18,12±2,43	-91,54±8,80	Димер 2, q ($n_{OH}=10$)	-18,86±6,09	-90,58±17,48
Димер 1, р ($n_{OH}=11$)	-19,45±1,66	-88,55±7,03	Димер 2, q ($n_{OH}=11$)	-20,10±1,18	-85,11±6,55
Димер 1, р ($n_{OH}=12$)	-18,98±1,57	-89,72±6,65	Димер 2, q ($n_{OH}=12$)	-16,59±1,83	-96,09±6,65
Димер 1, р ($n_{OH}=13$)	-21,25±1,41	-86,62±6,22	Димер 2, q ($n_{OH}=13$)	-18,38±1,71	-91,41 ±7,25
Димер 1, р ($n_{OH}=14$)	-19,49±1,47	-94,83±6,90	Димер 2, q ($n_{OH}=14$)	-19,96±1,25	-88,61±5,31
Димер 1, р ($n_{OH}=15$)	-17,44±1,11	-102,12±5,60	Димер 2, q ($n_{OH}=15$)	-19,42±1,12	-94,17±5,26
Димер 1, р ($n_{OH}=16$)	-19,16±1,04	-93,75±5,22	Димер 2, q ($n_{OH}=16$)	-20,67±0,91	-85,51±4,29
$\Delta G_{298, dim}^0$, кДж/моль					
Димер_ОН, р	-3.16±0,39	20.06±1.96			
Димер_ОН, q	-4.37±0,36	23.19±1.99			
Димер 1, р ($n_{OH}=10$)	-5,71±0,92	26,36±3,31	Димер 2, q ($n_{OH}=10$)	-6,26±2,27	27,07±6,53
Димер 1, р ($n_{OH}=11$)	-4,48±0,42	23,48±1,80	Димер 2, q ($n_{OH}=11$)	-4,47±0,65	22,62±2,34
Димер 1, р ($n_{OH}=12$)	-5,11±0,61	25,10±2,60	Димер 2, q ($n_{OH}=12$)	-6,23±0,67	27,52±2,43
Димер 1, р ($n_{OH}=13$)	-4,46±0,40	25,35±1,79	Димер 2, q ($n_{OH}=13$)	-4,91±0,50	24,29±2,11
Димер 1, р ($n_{OH}=14$)	-4,63±0,40	25,74±1,87	Димер 2, q ($n_{OH}=14$)	-4,88±0,33	24,61±1,41
Димер 1, р ($n_{OH}=15$)	-4,83±0,36	26,57±1,80	Димер 2, q ($n_{OH}=15$)	-4,54±0,38	24,93±1,77
Димер 1, р ($n_{OH}=16$)	-4,54±0,33	24,76±1,66	Димер 2, q ($n_{OH}=16$)	-4,43±0,29	23,11±1,34

Следует также отметить, что структуры димеров 2,q (4,p) различаются для 2D-пленок 1 и 2. В случае структур димеров 2,q (4,p), образующих 2D-пленку 2 с $\Delta n=2$, характер ступенчатых зависимостей термодинамических параметров димеризации от длины цепи алканов, входящих в данные димеры, аналогичен таковым для димеров 1,p (3,q), формирующих 2D-пленку 1 с $\Delta n=3$.

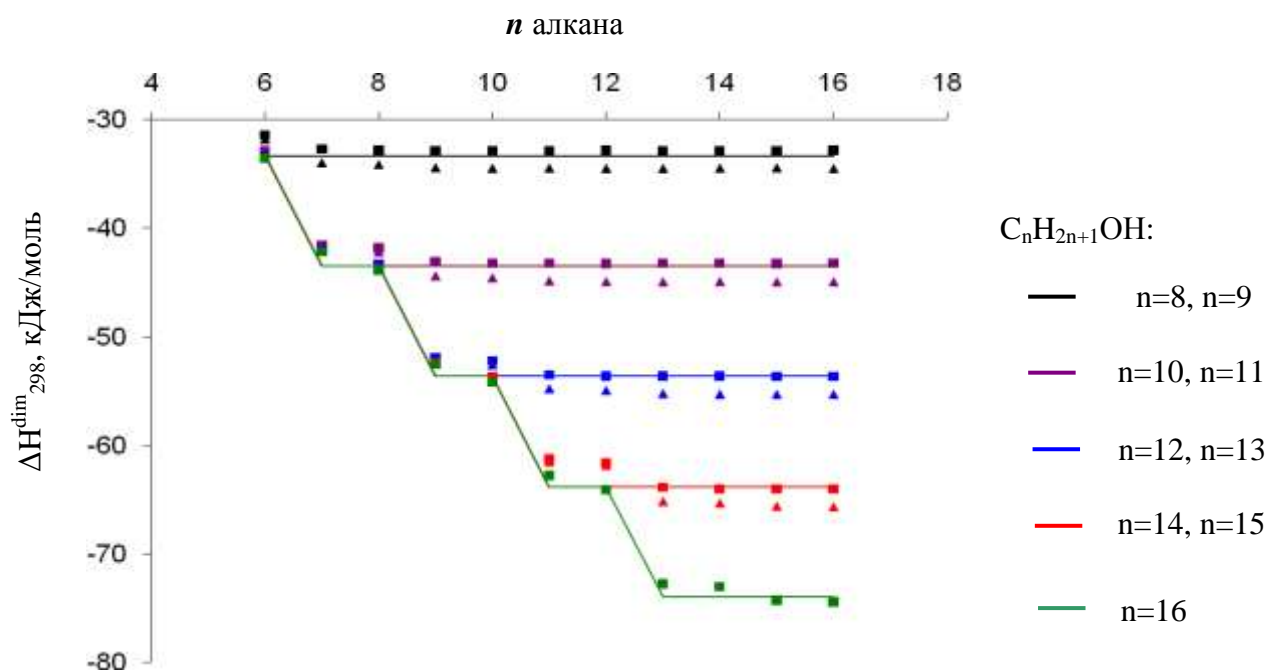


Рис. 6.6. Зависимость изменения энтальпии димеризации смешанных димеров 1, р (3, q) для 2D-пленок 1 и 2, от длины цепи спирта и алкана, которые являются структурными фрагментами 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$, от длины цепи спирта и алкана

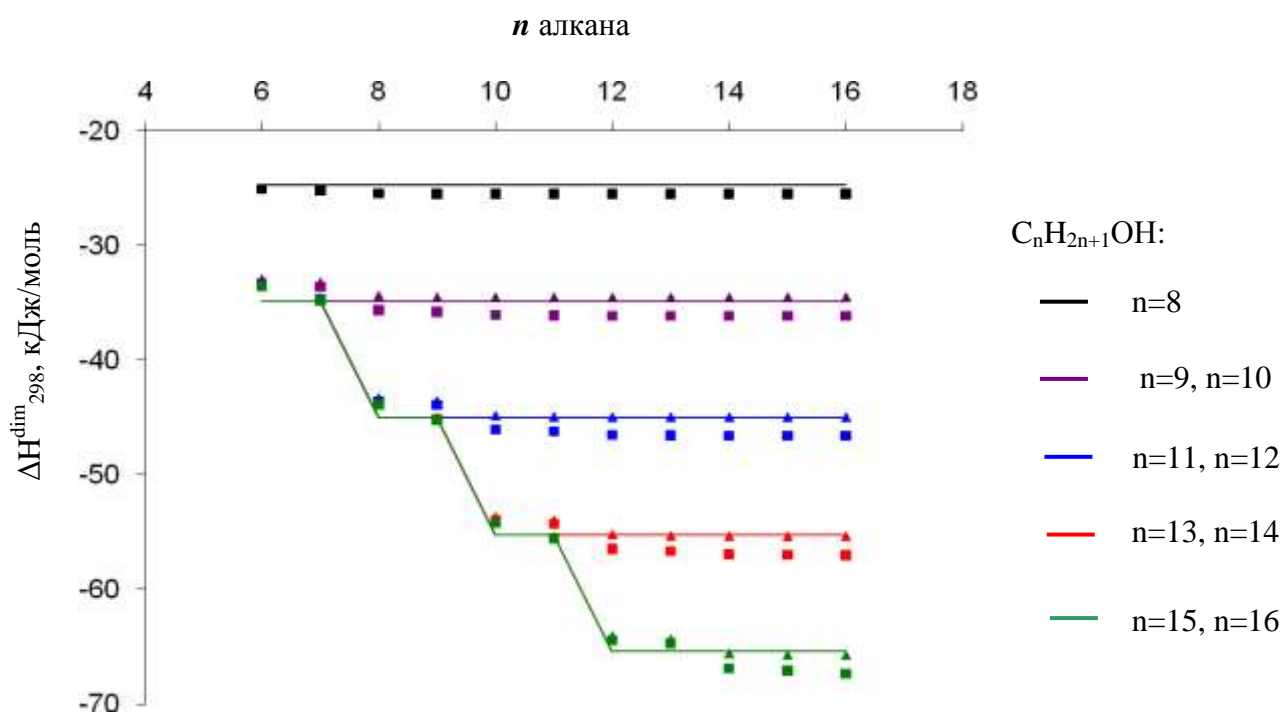


Рис. 6.7. Зависимость изменения энтальпии димеризации смешанных димеров 4, р (2, q), которые являются структурными фрагментами 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$, от длины цепи спирта и алкана

На рис. 6.6 и 6.7 сплошными линиями обозначены зависимости, рассчитанные по корреляционным уравнениям (6.1) и (6.2), а точками – результаты прямого расчета. На приведенных рисунках цвет точек прямого расчета соответствует цвету линий зависимостей, рассчитанных по корреляционным зависимостям, при этом треугольниками обозначены данные прямого расчета термодинамических параметров димеризации смешанных димеров, в состав которых входят алканы с четным числом углеродных атомов в цепи, а квадратами – для систем, включающих алканы с нечетным числом углеродных атомов в цепи. Видим, что данные, рассчитанные в рамках метода РМЗ, хорошо согласуются с предсказанными значениями. Зависимости энтропии и энергии Гиббса димеризации рассматриваемых димеров носят аналогичный характер с тем лишь отличием, что предсказанные значения согласуются с расчетными с несколько большим отклонением, нежели для энтальпии димеризации.

Рассмотрим зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от длины цепи алканов и спиртов в димерах. Так, энтальпия и энтропия димеризации смешанных димеров уменьшаются с ростом углеводородной цепи до определенного предела, после которого удлинение цепи соответствующего спирта или алкана уже не влияет на данные характеристики. Это обусловлено структурными особенностями рассматриваемых смешанных димеров (числом метиленовых фрагментов, на которые молекула алкана смещена относительно функциональной группы молекулы спирта), которые в свою очередь определяют максимальное число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, реализующиеся между углеводородными цепями спирта и алкана. Например, для серии смешанных димеров структуры 1, р (а также димеров структуры 3, q), построенных на основе спирта деканола ($n_{\text{ОН}} = 10$) и ряда алканов с длиной цепи $n_{\text{СН}_3} = 6-16$ максимальное число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий определяется длиной углеводородного радикала спирта и его можно рассчитать по формуле $\left\{ \frac{n_{\text{ОН}}}{2} \right\} - 1$ (здесь и ниже фигурные скобки обозначают целую часть числа), что равно четырем. Такое же максимальное число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий

характерно и для смешанных димеров, построенных на основе спирта ундеканола. Для серии димеров со спиртами длиной в 12 и 13 углеродных атомов в цепи максимальное число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий уже равно 5 и т.д. Структура же димеров 2, q и 4, p несколько отличается по числу реализуемых в них СН \cdots НС-взаимодействий от вышеописанных структур димеров 1, p и 3, q. В данном случае максимально возможное число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий можно рассчитать по формуле $\left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - 2$ и для димеров с длиной цепи спирта в 11 и 12 углеродных атомов равно 4, для $n_{OH} = 13$ и 14 – 5 и т.д.

Следует отметить, что максимальное число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся между молекулами соответствующих спиртов и алканов, также зависит от степени смещения молекулы алкана относительно молекулы спирта. Чем на большее число метиленовых фрагментов смещена молекула алкана относительно функциональной группы спирта, тем меньше число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий реализуется в смешанном димере. В то же время до достижения предельного числа СН \cdots НС-взаимодействий их количество в смешанных димерах со спиртом фиксированной длины зависит также от длины цепи алкана (n_{CH_3}) и может быть рассчитано по формуле $\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}$. Таким образом с ростом длины цепи спирта и алкана в структуре смешанного димера 1,p максимальное число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся в нем, сначала растет ступенчато, достигая максимального значения, а затем остается неизменным, что в свою очередь сказывается на значениях термодинамических параметров димеризации (см. рис. 6.6).

Из анализа корреляционных уравнений (6.1)-(6.3) и (6.6)-(6.8) можно сделать следующие выводы. Рассмотрим сначала димеры чистых спиртов, которые формируют 2D-пленку¹ с нечетным Δn (см. рис. 6.3). При образовании данных структур чистых димеров спиртов в p-направлении вклад взаимодействий «голов» спиртов в энтальпию димеризации больше, нежели в случае структур чистых димеров спиртов q-направлении (значение вклада «голов» в данном случае

статистически незначимо). В то время как в энтропию димеризации чистых спиртов вклад взаимодействия функциональных групп молекул ПАВ для димеров в p -направлении больше (по абсолютному значению), чем в случае димеров спиртов в q -направлении. Результирующий вклад в энергию Гиббса димеризации от взаимодействий между «головами» молекул спирта, расположенных в q -направлении, носит меньший дестабилизирующий характер, нежели вклад таковых в p -направлении. В итоге димеризация чистых димеров спиртов более энергетически предпочтительна в q -направлении (порог самопроизвольной димеризации в данном случае составляет 12 углеродных атомов в цепи спирта), чем в p -направлении (длина углеводородной цепи спирта в этом случае должна быть не менее 14 углеродных атомов).

Для чистых димеров спиртов, которые являются базовыми единицами 2D-пленки 2 с четным Δn (см. рис. 6.3), характерна та же самая картина для энтальпии димеризации, что и в вышеописанном случае для димеров, формирующих 2D-пленки 1 с нечетным Δn . По энтропии же димеризации вклады «голов» молекул спирта одинаковы в обоих направлениях распространения монослоя. В результате димеризация чистых димеров спиртов более энергетически предпочтительна в p -направлении (порог самопроизвольной димеризации в данном случае составляет 10 углеродных атомов в цепи спирта), чем q -направлении.

Необходимо также учесть, что во всех структурах смешанных димеров спиртов и алканов максимальное число возможных межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий между алкильной цепью молекул спирта и алкана меньше, чем в чистых димерах спиртов с одинаковыми длинами цепей. В результате по энергии Гиббса более предпочтительным является образование чистых димеров спиртов в обоих направлениях распространения пленки по сравнению со всеми четырьмя структурами смешанных димеров спиртов и алканов, несмотря на то, что в случае смешанных димеров 1, p и 3, q (для 2D-пленки 1 с нечетным Δn) вклады взаимодействий функциональных групп спиртов и концевых метильных групп алканов носит меньший дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса димеризации по сравнению со вкладами взаимодействий «голов» чистых димеров спиртов.

Следует также отметить, что минимальная длина цепи спирта и алкана для протекания самопроизвольной димеризации должна составлять не менее $n_{OH}=14$ и $n_{CH_3}=11$ углеродных атомов соответственно для структур смешанных димеров 1, p и $n_{OH}=15$ и $n_{CH_3}=12$ углеродных атомов для смешанных димеров 2, q (для 2D-пленки с $\Delta n=3$).

Ввиду вышесказанного представляется интересным решить вопрос, каким же образом алканы паровой фазы будут влиять на формирование 2D-пленки спиртов на межфазной поверхности вода/пар, поскольку в случае их внедрении в монослой там будут присутствовать все описанные выше взаимодействия функциональных групп спиртов и концевых метильных групп алканов. Необходимо отметить, что на структуру монослоя также влияет расположение молекул алканов относительно молекул спирта, что в свою очередь определяет предпочтительность образования той или иной структуры пленки.

6.5. Тримеры и тетрамеры

Учитывая основные допущения, принятые в используемой нами модели описания термодинамических параметров кластеризации спиртов на межфазной поверхности вода/пар алкана, структуры смешанных тримеров составляли следующим образом. Смешанные тримеры, содержащие одну молекулу спирта и две молекулы алкана, построили так, что молекула спирта окружена алканами с обеих сторон, препятствуя таким образом взаимодействию двух молекул алканов. Структуры смешанных тримеров спиртов и алканов условно разделили на два типа «р» и «q» в соответствии с направлениями распространения 2D-монослоя. Оптимизированные структуры смешанных тримеров спиртов и алканов и чистых тетрамеров спиртов приведены на рис. 6.3 и 6.4.

Для всех рассматриваемых структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации, которые приведены в табл. 6.3 на примере структур с нечетным значением Δn . Здесь, как и в случае смешанных

димеров, для серий смешанных тримеров и тетрамеров алкан-спирт полученные расчетные данные проиллюстрированы лишь на примере кластеров, построенных на основе мономеров спиртов с $n_{OH} = 10$ и алканов, содержащих от 6 до 16 углеродных атомов в цепи. На основе полученных расчетных данных были построены корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации чистых и смешанных ассоциатов спиртов с алканами от числа реализуемых в структурах СН \cdots НС-взаимодействий (K_a). Так, для спиртов значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад СН \cdots НС-взаимодействий между цепями молекул, для энтальпии составили $-10,44$ и $-10,27$ кДж/моль, для энтропии $-16,24$ и $-16,04$ Дж/(моль \cdot К) и энергии Гиббса $-5,60$ и $-5,49$ кДж/моль для структур тетрамеров, формирующих смешанные 2D-пленки с нечетным и четным значением Δn соответственно. Величина свободного члена, характеризующего энергетический вклад взаимодействий функциональных групп молекул спиртов, для рассматриваемых кластеров составил для энтальпии $-12,99$ и $-3,51$ кДж/моль, для энтропии $-370,55$ и $-322,16$ Дж/(моль \cdot К), а для энергии Гиббса $97,43$ и $92,50$ кДж/моль соответственно.

Аналогичные корреляционные уравнения были получены и для структур смешанных тримеров спиртов и алканов с четным и нечетным значением Δn . Для смешанных тримеров спирт-алкан с длиной углеводородной цепи спирта $n_{OH} = 9-16$ значения вкладов СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся между цепями молекул спиртов и алканов, сравнимы с приведенным выше для чистых спиртов и варьировались для энтальпии в пределах от $-10,32$ до $-11,50$ кДж/моль, для энтропии от $-17,79$ до $-23,26$ Дж/(моль \cdot К) и энергии Гиббса – от $-4,27$ до $-5,42$ кДж/моль. Величина свободного члена, характеризующего вклад взаимодействий гидрофильной части молекул спирта с концевыми СН $_3$ -фрагментами молекул алканов в энтальпию кластеризации, изменялась для серий смешанных тримеров от $-3,81$ до $1,58$ кДж/моль. Для энтропии кластеризации эти величины составили: от $-167,00$ до $-195,04$ Дж/(моль \cdot К), а для энергии Гиббса: от $48,98$ до $56,37$ кДж/моль. Как можно видеть из рис. 6.6 и 6.7 для графиков корреляционных зависимостей

термодинамических параметров димеризации для смешанных димеров с длинами цепей спиртов до 10 углеродных атомов имеются лишь 1-3 точки. Аналогичная картина характерна и для более крупных кластеров. Поэтому, как и в случае димеров, соответствующие частные регрессионные коэффициенты для данных систем не приведены, а в последующем построении общей корреляционной зависимости для всех рассмотренных ассоциатов эти структуры участвуют.

Отметим, что для дальнейшего построения аддитивной схемы, позволяющей рассчитать значения термодинамических параметров кластеризации больших ассоциатов спиртов и алканов вплоть до 2D-пленок, необходимо выделить вклады межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, а также взаимодействий жирной цепи спирта с концевым метильным фрагментом молекул алканов. Поскольку величины углового коэффициента корреляционных уравнений для энтальпий, энтропий и энергии Гиббса кластеризации описанных выше димеров, тримеров и тетрамеров близки к аналогичным значениям для энтальпий, энтропий и энергии Гиббса кластеризации чистых спиртов и других исследованных ранее классов ПАВ, это позволяет нам, как и в предыдущих работах [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232], объединить приведенные выше частные корреляции для всех малых кластеров спиртов и алканов в общую. Полученные выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

- для кластеров с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{\text{Cl}} = -(10,10 \pm 0,03) \cdot K_a - (3,12 \pm 0,19) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q} + n_{\text{OH},p}) - (4,16 \pm 0,18) \cdot (n_{4,p} + n_{2,q})$$

[N=614; R = 0,9997; S = 1,86 кДж/моль]; (6.9)

$$\Delta S_{298}^{\text{Cl}} = -(19,72 \pm 0,21) \cdot K_a - (91,54 \pm 0,98) \cdot (n_{1,p} + n_{4,p} + n_{2,q} + n_{3,q}) - (65,72 \pm 1,27) \cdot (n_{\text{OH},p} + n_{\text{OH},q})$$

[N=614; R = 0,9994; S = 9,29 Дж/(моль·К)]; (6.10)

- для кластеров с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{\text{Cl}} = -(10,32 \pm 0,03) \cdot K_a - (2,00 \pm 0,15) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q}) - (3,65 \pm 0,14) \cdot (n_{4,p} + n_{2,q}) - (8,46 \pm 0,31) \cdot n_{\text{OH},p} + (0,75 \pm 0,32) \cdot n_{\text{OH},q}$$

[N=601; R = 0,9998; S = 1,24 кДж/моль]; (6.11)

$$\Delta S_{298}^{\text{Cl}} = -(20,73 \pm 0,20) \cdot K_a - (87,93 \pm 0,89) \cdot (n_{1,p} + n_{4,p} + n_{2,q} + n_{3,q}) - (95,13 \pm 2,12) \cdot n_{\text{OH},p} - (55,14 \pm 2,17) \cdot n_{\text{OH},q}$$

[N=601; R = 0,9994; S = 8,51 Дж/(моль·К)]; (6.12)

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом ассоциате, которое можно определить по формулам (6.3), (6.4) и (6.7) и (6.8); $n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$ и $n_{\text{OH},p}$ и $n_{\text{OH},q}$ – дескрипторы взаимодействий концевого метильного фрагмента алкана с жирной цепью молекулы спирта в структурах смешанных димеров 1, p, димеров 2, q, димеров 3, q, димеров 4, p, а также взаимодействий «голов» в чистых димерах спиртов в p- и q-направлениях распространения монослоя соответственно. Если данные взаимодействия реализуются в структуре рассматриваемого ассоциата, то значение соответствующего дескриптора равно числу взаимодействий такого типа в кластере, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю.

Отметим, что в полученных корреляционных уравнениях стандартные отклонения описания энтальпии и энтропии кластеризации смешанных ассоциатов алканов и спиртов не превысили соответствующие отклонения термодинамических характеристик для ранее исследованных классов ПАВ на поверхности вода/воздух [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232].

6.6. Большие и бесконечные кластеры

Приведенные выше корреляционные зависимости для расчета термодинамических параметров кластеризации (6.9)-(6.12) позволяют нам использовать найденные значения регрессионных коэффициентов для построения аддитивной схемы, которая позволяет рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации как сумму соответствующих вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, а также взаимодействий между гидрофильными частями молекул спиртов и концевыми метильными фрагментами молекул алканов, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок.

Прежде чем приступить к построению аддитивной схемы, рассмотрим геометрические параметры элементарной ячейки чистых монослоев спиртов. Экспериментально установлено, что монослой спиртов на межфазной поверхности

вода/воздух имеет гексагональную упаковку со следующими параметрами $a=b=c=4.89 \text{ \AA}$, с молекулами, практически перпендикулярно ориентированными относительно межфазной поверхности [207]. В результате оптимизации вышеописанных структур малых ассоциатов в рамках метода РМЗ были получены тетрамеры (см. рис. 6.3 и 6.4), которые можно рассматривать в качестве элементарной ячейки монослоев. Геометрические параметры данных тетрамеров составили: $a=4.60 \text{ \AA}$, $b=4.33 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$ для 2D-пленки1 с нечетным Δn и $a=4.79 \text{ \AA}$, $b=4.34 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$ для 2D-пленки2 с четным Δn . При этом углы наклона молекул относительно нормалей к p - и q -направлениям распространения монослоя составили $\varphi_1=8^\circ$ и $\delta_1=10^\circ$ и $\varphi_2=10^\circ$ и $\delta_2=20^\circ$ для бесконечных 2D-кластеров 1 и 2 соответственно. Общий угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t составил 13° и 23° (методика расчета t детально описана в предыдущей главе 4) для рассматриваемых типов пленок спиртов. Полученные расчетные данные удовлетворительно воспроизводят экспериментально полученные значения.

Как видно из рис. 6.5,с в смешанном монослое спиртов и алканов можно выделить шесть типов взаимодействий: взаимодействия, реализующиеся между гидрофильной частью молекулы спирта и концевым метильным фрагментом алкана, как в димерах 1,р и 4,р в p -направлении распространения монослоя и димерах 2,q и 3,q в q -направлении (на рис. 6.5,с все упомянутые взаимодействия выделены красными пунктирными линиями); а также взаимодействия между двумя функциональными группами молекул спиртов, реализующиеся в p - и q -направлениях распространения монослоя соответственно (на рис. 6.5,с они выделены сиреневыми пунктирными линиями). Число данных взаимодействий в p -направлении обозначили как $n_{1,p}$ и $n_{4,p}$, а их число в q -направлении – как $n_{2,q}$ и $n_{3,q}$. Число взаимодействий, реализующихся между двумя ОН-группами спиртов в p - и q -направлении обозначили как $n_{ОН,p}$ и $n_{ОН,q}$ соответственно. Обозначив мольную долю алканов в смешанных ассоциатах через X , из рис. 6.5,с несложно определить, что число всех описанных выше взаимодействий независимо от того, каким образом расположены молекулы алканов в монослое спиртов (при условии, что молекулы

алканов не расположены рядом, т.е. полностью окружены молекулами спиртов), можно выразить формулами:

$$n_{1,p} = n_{2,q} = X \cdot pq, \quad n_{OH-p} = q(p-1) - 2X \cdot pq, \quad n_{OH-q} = p(q-1) - 2X \cdot pq, \quad (6.13)$$

где X – мольная доля алканов в смешанных ассоциатах.

Тогда как зависимость числа СН…НС-взаимодействий от длины углеводородного радикала описывается следующими выражениями:

- для кластеров с четным Δn :

$$K_a = \left\lfloor \frac{(p-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + \left\lfloor \frac{(q-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + 2X \cdot pq \cdot \left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right], \quad (6.14)$$

- для кластеров с нечетным Δn :

$$K_a = \left\lfloor \frac{(p-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + \left\lfloor \frac{(q-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + 2X \cdot pq \cdot \left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right] \right], \quad (6.15)$$

где n_{CH_3} и n_{OH} – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и спирта соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы спирта в монослое (см. рис.6.1).

Для перехода к параметрам 2D-пленки, приходящимся на одну молекулу мономера, необходимо разделить (6.13)-(6.15) на общее количество мономеров в кластере ($m=p \cdot q$) и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Тогда для бесконечного 2D-кластера ($p=\infty$, $q=\infty$), содержащего все описанные выше типы взаимодействий между функциональными группами спиртов и концевыми звеньями алканов, зависимости (6.13)-(6.15) приобретают следующий вид:

$$n_{1,p}^{\infty} / m = n_{2,q}^{\infty} / m = X, \quad n_{OH-p}^{\infty} / m = n_{OH-q}^{\infty} / m = 1 - 2X, \quad (6.16)$$

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$K_a^\infty/m = (1 - 2X) \cdot \left\lfloor \frac{n_{OH} - 1}{2} \right\rfloor + 2X \cdot \left[\min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH}}{2} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{\Delta n}{2} \right\rfloor \right] + \min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3}}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{\Delta n + 1}{2} \right\rfloor \right] \right], \quad (6.17)$$

- для 2D-пленки2 с четным Δn :

$$K_a^\infty/m = 2 \cdot \left((1 - 2X) \cdot \left\lfloor \frac{n_{OH}}{2} \right\rfloor + X \cdot \left[\min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH}}{2} \right\rfloor - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3}}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\rfloor - \frac{\Delta n}{2} \right] \right] \right), \quad (6.18)$$

где n_{CH_3} и n_{OH} – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и спирта соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы спирта в монослое (см. рис. 6.1).

X – мольная доля алканов в смешанных ассоциатах.

После подстановки (6.16)-(6.18) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии (6.9)-(6.12) кластеризации получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономера, для бесконечных 2D-пленок спиртов, в зависимости от их длины цепи, содержания алканов в данных пленках, а также степени погружения молекул спиртов в водную фазу. Полученные выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

- для кластеров с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -10.10 \cdot K_a^\infty/m - 8.32 \cdot X - 3.12, \quad (6.19)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -19.72 \cdot K_a^\infty/m - 103.28 \cdot X - 131.44, \quad (6.20)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -4.22 \cdot K_a^\infty/m + 22.46 \cdot X + 36.05, \quad (6.21)$$

- для кластеров с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -10.30 \cdot K_a^\infty/m + 4.12 \cdot X - 7.71, \quad (6.22)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -20.73 \cdot K_a^\infty/m - 51.18 \cdot X - 150.27, \quad (6.23)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -4.14 \cdot K_a^\infty/m + 19.38 \cdot X + 37.07, \quad (6.24)$$

где K_a^∞/m – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , которое определяется по формулам (6.17) и (6.18) соответственно.

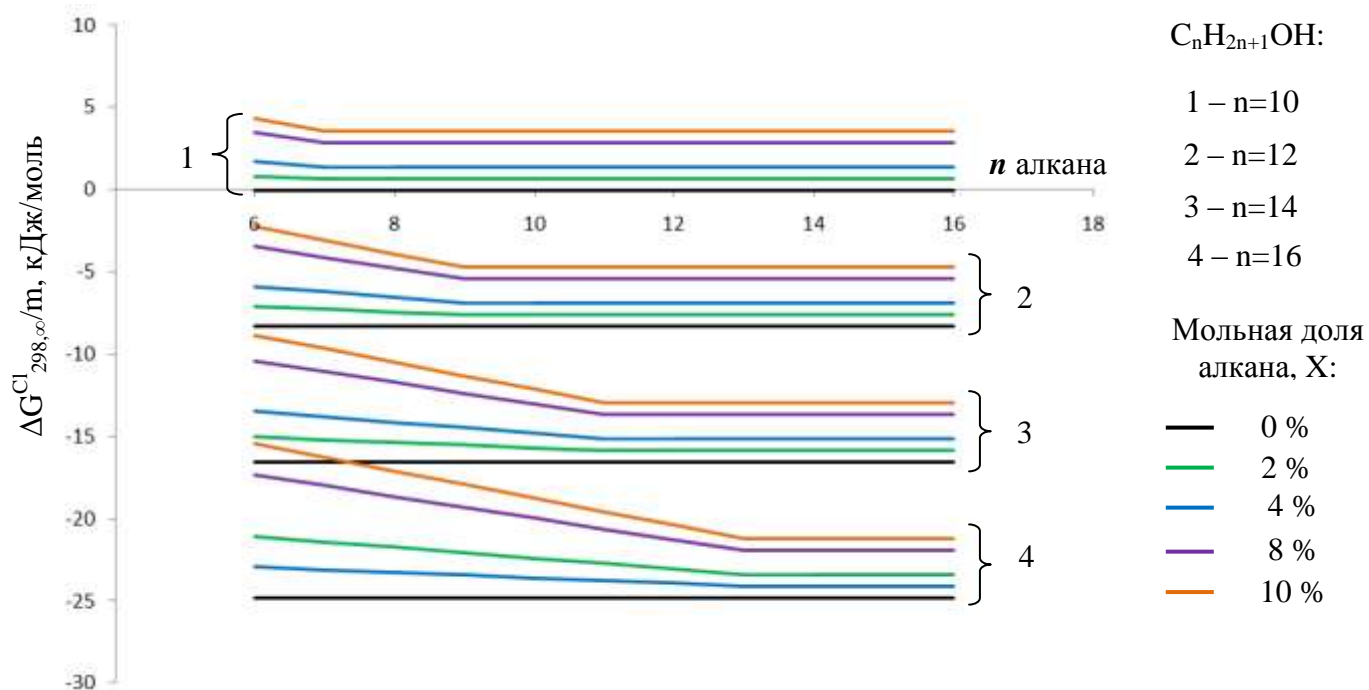


Рис. 6.8. Зависимость энергии Гиббса кластеризации спиртов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины цепи мономеров спиртов и алканов, а также мольного содержания алканов в монослое для 2D-пленки1 с $\Delta n=3$

Зависимости изменения термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономеров пленки спиртов, от длины их углеводородной цепи и входящих в них алканов при 298 К проиллюстрированы на примере энергии Гиббса кластеризации монослоя спиртов, содержащих X=2, 4, 8 и 10 мольных % алканов и представлены на рис. 6.8 на примере смешанного монослоя с нечетным значением $\Delta n=3$. Для смешанных монослоев с четным $\Delta n=2$ характерны аналогичные закономерности. На данном рисунке приведены семейство цветных линий, представляющих зависимость энергии Гиббса кластеризации алифатических спиртов при внедрении в их монослой алканов с различной длиной цепи, а также зависимость (черная линия), отвечающая изменению энергии Гиббса кластеризации,

приходящейся на один мономер пленки, для чистого монослоя спиртов. Из приведенных здесь данных видим, что самопроизвольная кластеризация алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/воздух ($X=0\%$) возможна при достижении их гидрофобным радикалом длины 10-11 углеродных атомов, что согласуется с экспериментальными [207] и ранее полученными расчетными данными [118, 199]. При этом, как можно видеть из данных приведенных на рис. 6.9 и 6.10, кластеризация спиртов в структуру 2D-пленки-2 более энергетически предпочтительна, чем 2D-пленки-1, поскольку в данной пленке реализуется большее число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера кластера, нежели для структуры 2D-пленки 1. Это обусловлено некоторыми различиями в структуре чистых димеров спиртов, являющихся базовыми единицами монослоя, что в свою очередь сказывается на зависимостях числа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в них (см. формулы (6.4) и (6.8)) и приходящихся на одну молекулу мономера пленки (см. формулы (6.17) и (6.18)). Поэтому зависимости термодинамических параметров кластеризации спиртов носят линейный характер для структуры 2D-пленки 1 и ступенчатый – для 2D-пленки-2.

Следует отметить, что результаты, полученные для структур монослоев с $\Delta n=2$ и 3 можно распространить и на пленки с иными значениями Δn : вид зависимостей для монослоев с четными значениями Δn будет носить ступенчатый характер, а для монослоев с нечетными значениями – линейный. При этом с ростом Δn соответствующие зависимости для смешанных кластеров, приведенные на рис. 6.9 и 6.10, будут смешаться вдоль оси абсцисс в сторону больших значений длин углеводородных цепей спиртов.

Присутствие в газовой фазе алканов при кластеризации алифатических спиртов сказывается следующим образом. Из рис. 6.11 на примере монослоев гексадеканола и алканов с $\Delta n=3$ видим, что внедрение алканов из паровой фазы в монослой не характерно для спиртов во всем рассматриваемом диапазоне длин их углеводородных цепей и возможных концентраций алканов в монослое независимо от ориентирования молекул алканов относительно молекул спирта в монослое. При

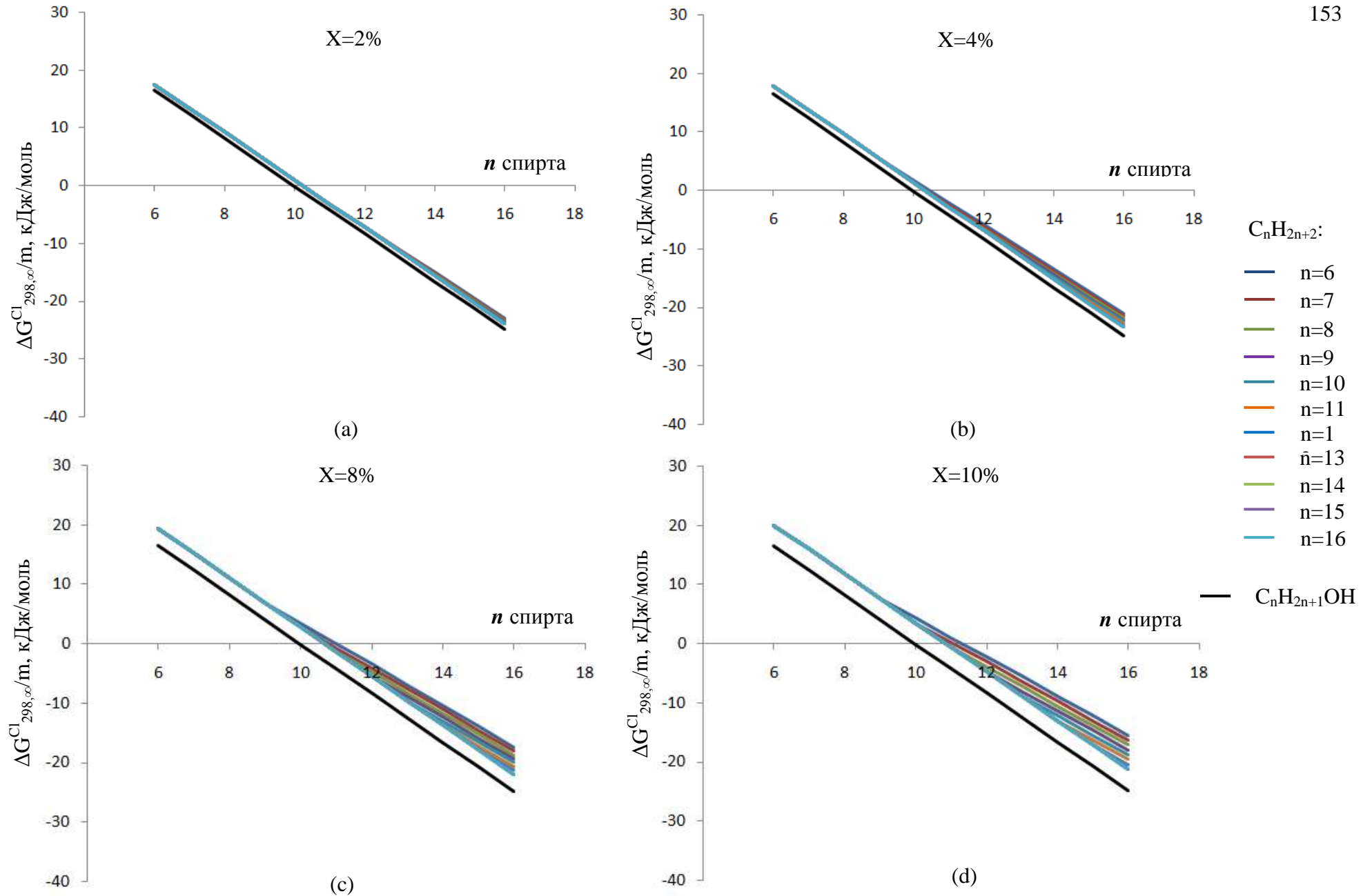


Рис. 6.9. Зависимость энергии Гиббса кластеризации спиртов, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания алканов и длины их цепи для структуры 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$

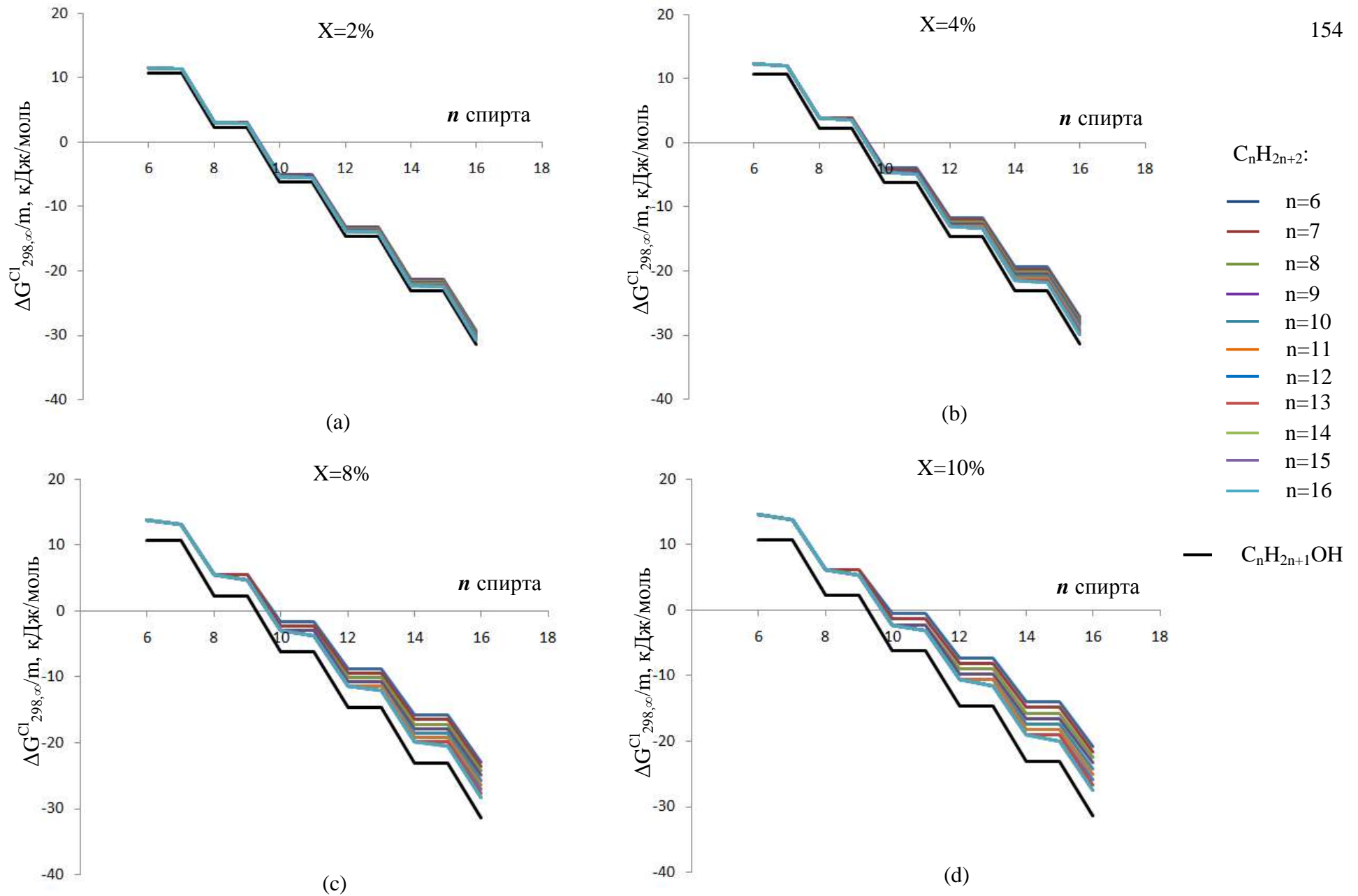


Рис.10. Зависимость энергии Гиббса кластеризации спиртов, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания алканов и длины их цепи для структуры 2D-пленки 2 с $\Delta n=2$

этом с увеличением длины цепи спирта внедрение в его монослой более короткоцепочечных алканов становится все более невыгодным. Это подтверждает имеющиеся экспериментальные данные [348] относительно структуры монослоев триактанола ($n_{OH}=30$) на поверхности раздела фаз вода/пар (гексан). Авторами [348] было установлено, что монослой триактанола на данной межфазной поверхности имеет плотную упаковку, а его молекулы расположены практически перпендикулярно к ней, при этом практически все метиленовые фрагменты углеводородных цепей молекул спиртов находятся в *транс*-положении, подтверждая тем самым принятую нами «линейную» конформацию молекул ПАВ в монослое.

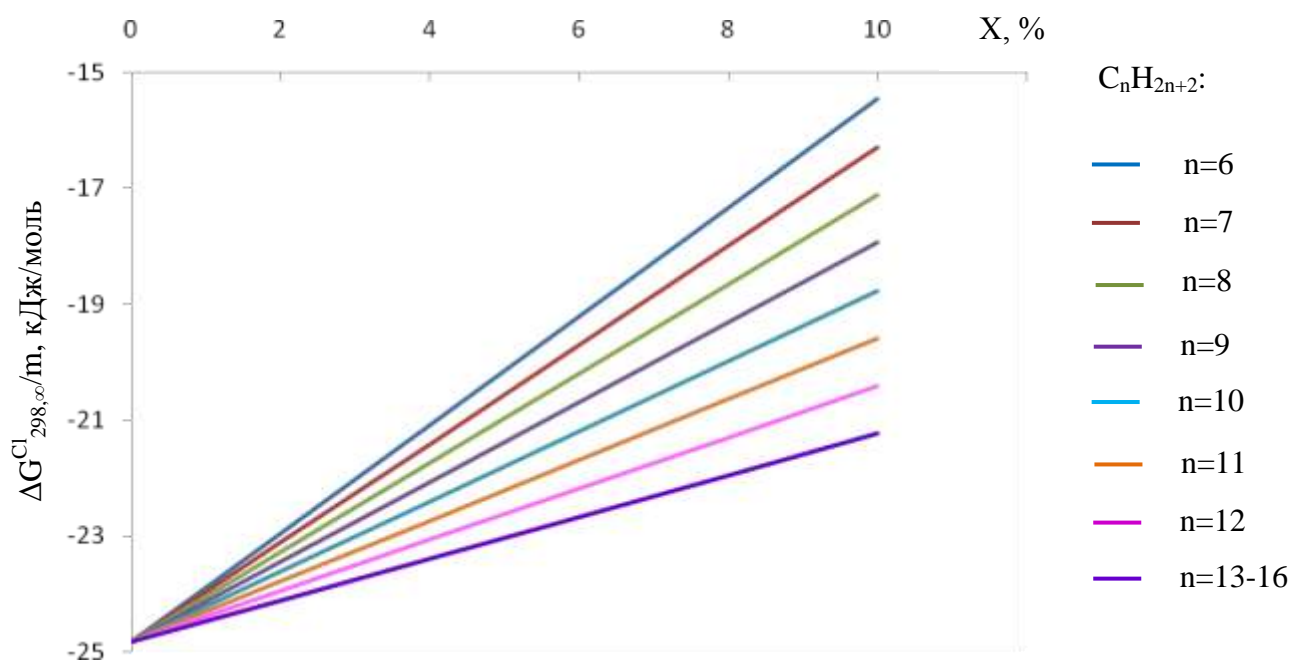


Рис. 6.11. Зависимость энергии Гиббса кластеризации гесадеканола, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания алканов 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$

С точки зрения развиваемого нами подхода к описанию кластеризации различных классов ПАВ, описанные выше результаты можно объяснить следующим образом. При протекании самопроизвольной кластеризации основополагающий вклад в энергию Гиббса кластеризации вносят межмолекулярные $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия, реализующиеся между метиленовыми группами углеводородных

цепей взаимодействующих молекул ПАВ. В то время как вклад взаимодействий гидрофильных частей молекул ПАВ носят дестабилизирующий характер. Поэтому самопроизвольное образование монослоев на поверхности раздела фаз вода/воздух исследованных нами ранее замещенных алканов начинается при достижении гидрофобными цепями длины не менее 11-14 углеродных атомов, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [207, 293, 361, 362]. Что же касается межфазной поверхности вода/пар, то роль молекул алканов состоит в том, что взаимодействуя с молекулами ПАВ, они препятствуют взаимодействию между функциональными группами молекул ПАВ и тем самым уменьшают их дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса кластеризации, т.е. в процесс образования монослоя. Это подтверждает описанные ранее расчетные данные относительно термодинамики димеризации рассматриваемых классов соединений, поскольку вклад от взаимодействия гидрофобной части молекулы спирта и концевой метильной группы алкана в одном из направлений распространения монослоя является предпочтительнее по энергии Гиббса димеризации, чем соответствующих взаимодействий в чистом димере спиртов. Однако в случае других структур смешанных димеров вклад взаимодействия рассматриваемых структурных фрагментов несколько превышает соответствующий вклад от взаимодействия чистых димеров спиртов. Кроме того, следует иметь в виду, что в смешанных димерах реализуется меньшее число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, чем в чистых димерах спиртов. При этом, чем больше разница в длинах цепей рассматриваемого спирта и алкана, а также чем более молекула алкана смещена относительно молекулы спирта, тем меньше реализуется между ними межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий. Поэтому при расчете числа данных взаимодействий, приходящихся на один мономер пленки спирта, содержащей то или иное количество алкана из паровой фазы, число данных взаимодействий оказывается меньше, чем их число для чистого монослоя спиртов. Это приводит к следующей результирующей картине: внедрение молекул алканов паровой фазы в монослой спиртов не является энергетически предпочтительным.

6.7. Внедрение алканов в монослой неионогенных ПАВ на межфазной границе вода/пар алканов

Как было показано в предыдущих разделах, при образовании монослоев спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов, внедрение молекул алканов из паровой фазы в пленки спиртов не происходит. Такая картина обусловлена тем, что отрицательный вклад в энергию Гиббса кластеризации от уменьшения числа взаимодействий «голов» молекул спирта в монослой перекрывается положительным вкладом от взаимодействий гидрофобных цепей молекул спирта с концевыми метильными фрагментами молекул алканов, а также вкладом уменьшения числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, возникающих между молекулами спиртов и алканов, ввиду того, что молекулы алканов расположены на 2-4 метиленовых фрагмента выше молекул спиртов.

Ранее [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232] нами было показано, что значение порога самопроизвольной кластеризации различных классов замещенных алканов на межфазной поверхности вода/воздух зависит от природы их гидрофильной части. Т.е. общая тенденция такова, что чем более положительный (дестабилизирующий) вклад в энергию Гиббса кластеризации вносит взаимодействие «голов» того или иного класса ПАВ (см. табл. 6.5), тем большие длины гидрофобных цепей молекул потребуются для получения их кристаллических монослоев. В этой связи, имея массив расчетных данных относительно кластеризации лишь одного класса гидрофильных соединений – спиртов – на межфазной поверхности вода/пар алканов, было бы интересным выяснить, для каких ПАВ с тем или иным значением порога самопроизвольной кластеризации на межфазной поверхности вода/воздух станет возможным внедрение молекул алканов при образовании монослоев этих гидрофильных соединений уже на межфазной поверхности вода/пар алканов.

Термодинамическим условием внедрения алканов в пленку ПАВ является то, что энергия Гиббса кластеризации пленки с внедренными в нее алканами должна быть меньше, чем энергия Гиббса кластеризации чистого ПАВ. Т.е.:

$$\Delta\Delta G_{298}^{Cl,\infty}/m = \Delta G_{298}^{Cl,\infty}/m(X) - \Delta G_{298}^{Cl,\infty}/m(X=0) \leq 0. \quad (6.25)$$

Тогда, используя формулы (6.9) - (6.12), полученные для спиртов, нетрудно получить выражения для $\Delta\Delta G_{298}^{Cl}/m$ для монослоев любого ПАВ:

$$\Delta\Delta G_{298}^{Cl,\infty}/m = U_i \cdot \Delta K_a^\infty/m - 2 \cdot V_i \cdot X + 2 \cdot A_i \cdot X \leq 0, \quad (6.26)$$

где X – мольная доля алканов в смешанных ассоциатах;

V_i – вклады взаимодействий функциональных групп «голов» ПАВ (для 2D-пленок1 и 2 спиртов, как это следует из (6.21) и (6.24), $V_1=36,05$ и $V_2=37,07$ кДж/моль) в энергию Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер кластера;

U_i – вклад одного межмолекулярного СН \cdots НС-взаимодействия «а»-типа, приходящихся на одну молекулу мономера рассматриваемых 2D-пленок1 и 2 (для 2D-пленок1 и 2 спиртов, как это следует из (6.21) и (6.24), $U_1=-4.22$ и $U_2=-4.14$ кДж/моль);

A_i - вклады взаимодействий концевого метильного фрагмента алкана с гидрофобной цепью молекулы ПАВ (для 2D-пленок1 и 2 спиртов, как это следует из (6.21) и (6.24), $A_1=47,28$ и $A_2=46,76$ кДж/моль) в энергию Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер кластера;

а $\Delta K_a^\infty/m$ – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , потерянных вследствие внедрения молекул алканов в монослой спиртов. Рассчитать число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера пленки, потерянных вследствие внедрения молекул алканов в монослой любого ПАВ в зависимости от их мольной доли X можно из формул (6.17) и (6.18):

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$\Delta K_a^\infty/m = 2X \cdot \left(\left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_s}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_s + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right] \right] - n_s - 1 \right), \quad (6.27)$$

- для 2D-пленки с четным Δn :

$$\Delta K_a^\infty / m = 2X \cdot \left(\left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_s}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_s + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right] - 2 \cdot \left\{ \frac{n_s}{2} \right\} \right), \quad (6.28)$$

где n_{CH_3} и n_s – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и ПАВ соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы спирта в монослое (см. рис. 6.1).

Таблица 6.5

Параметры корреляционных уравнений для расчета энергии Гиббса

кластеризации замещенных алканов $\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m = U_i \cdot K_a^\infty / m + V_i$

Класс ПАВ	$\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m$, кДж/моль		n_s^0	$n_s^{0'}$
	U_i	V_i		
Спирты	-4,22	36,05	10-11	14
Амины	-2,81	44,50	16-17	20
Аминокислоты	-3,81	46,72	14-15	16
Карбоновые кислоты	-3,51	47,74	14-15	16
Амиды карбоновых кислот	-3,60	48,13	14-15	16
Тиоспирты	-4,49	55,74	14-15	16
Нитрилы	-3,72	62,92	18-19	16

В формуле (6.26) для расчета изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера пленок, при внедрении молекул алканов в монослой спиртов первое слагаемое характеризует положительный вклад от уменьшения числа межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий между молекулами спиртов и алканов. Это связано с тем, что значение $\Delta K_a^\infty / m$ всегда отрицательно, поскольку в чистых монослоях ПАВ число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера, всегда больше, нежели для монослоев, содержащих алканы ввиду частичной потери данных взаимодействий при ориентировании молекул алканов относительно дифильных молекул и межфазной поверхности. Второе слагаемое характеризует отрицательный

вклад от уменьшения числа дестабилизирующих взаимодействий между функциональными группами молекул ПАВ в монослое. Третье – положительный вклад от взаимодействий гидрофобных цепей дифильных молекул ПАВ с концевыми метильными фрагментами алканов.

Анализируя формулу (6.26), видим, что все ее слагаемые пропорциональны мольной доле алканов в пленках, а, следовательно, *внедрение алканов из паровой фазы в монослой ПАВ не зависит от X* (поскольку $X > 0$ и неравенство (6.26) может быть разделено на X).

Неравенство (6.26) с учетом (6.27) и (6.28) можно привести к следующему виду:

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$V_i \geq U_i \cdot \left(\left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_S + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right] \right] - n_S - 1 \right) + A_i, \quad (6.29)$$

- для 2D-пленки2 с четным Δn :

$$V_i \geq U_i \cdot \left(\left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}, \left\{ \frac{n_S + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right] - 2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} \right) + A_i. \quad (6.30)$$

В свою очередь последние неравенства могут быть преобразованы в следующие:

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$\frac{V_i - A_i}{U_i} \geq n_S - n_{CH_3} - 1 \geq \Delta n - 1 \quad (6.31)$$

- для 2D-пленки2 с четным Δn :

$$\frac{V_i - A_i}{U_i} \geq 2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - n_{CH_3} \geq 2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - n_S + \Delta n. \quad (6.32)$$

Из выражений (6.31) и (6.32) можно получить взаимосвязь между порогом самопроизвольной кластеризации ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и возможностью внедрения молекул алканов паровой фазы в пленку ПАВ на межфазной поверхности вода/пар алканов. Кроме того из этих неравенств можно определить соотношение длин цепей дифильных соединений и алканов, способных внедряться в их монослои на межфазной поверхности вода/пар алканов.

Так, используя крайние члены неравенств (6.31) и (6.32) получаем следующее выражение, для пленок, как с четным, так и с нечетным значением Δn :

$$\frac{V_i}{U_i} \geq \frac{A_i}{U_i} + \Delta n. \quad (6.33)$$

Видим, левая часть неравенства (6.33) определяет число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера ПАВ, обеспечивающих начало самопроизвольной кластеризации данных дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух. Правая часть выражения определяет число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера ПАВ, обеспечивающих возможность внедрения молекул алканов из паровой фазы в пленку ПАВ. Естественно, что эти значения следует округлить с избытком до целого в случае 2D-пленки1 с нечетным значением Δn и до четного целого – для 2D-пленки2 с четным значением Δn . Отметим, что округленное таким образом значение V_i/U_i определяет порог самопроизвольной кластеризации того или иного класса ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух n_s^0 (см. табл. 6.5). Если это число будет больше округленной описанным выше способом правой части неравенства (6.33) $n_s^{0'}$, то молекулы алканов будут внедряться из паровой фазы в пленку рассматриваемого ПАВ. Если меньше – то не будут. Очевидно, что условию $n_s^0 \geq n_s^{0'}$ удовлетворяет лишь один из приведенных в табл. 6.5 класс ПАВ – нитрилы, самопроизвольная кластеризация которых возможна для соединений с углеводородной цепью, содержащей 18-19 метиленовых фрагментов.

Следует отметить, что, если в формуле (6.33) вместо значений U_i , характеризующих вклад межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий в энергию Гиббса кластеризации для каждого из семи приведенных в табл. 6.5 классов замещенных алканов, взять их среднее значение (равное -3,74 кДж/моль), то для обоих из рассматриваемых структур 2D-пленок с четным либо нечетным значением Δn получим, что $n_s^0 \geq 16$. Т.е. *внедрение молекул алканов в монослой ПАВ на*

поверхности раздела фаз вода/пар алканов возможно для таких дифильных соединений, порог самопроизвольной кластеризации которых на межфазной поверхности вода/воздух составляет не менее 16 метиленовых фрагментов в цепи при формировании 2D-пленок с рассматриваемыми здесь значениями Δn , равными 2 и 3.

Используя средние члены неравенств (6.31) и (6.32), можно получить соотношения между длинами цепей дифильных соединений и алканов, способных внедряться в их монослой на межфазной поверхности вода/пар алкана:

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$\frac{V_i - A_i}{U_i} \geq n_S - n_{CH_3} - 1 \quad (6.34)$$

- для 2D-пленки2 с четным Δn :

$$\frac{V_i - A_i}{U_i} \geq 2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - n_{CH_3} \cdot \quad (6.35)$$

После округления левой части описанным выше способом, получим:

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$n_S - n_{CH_3} \leq n_S^0 - n_S^{0'} - \Delta n + 1, \quad (6.36)$$

- для 2D-пленки2 с четным Δn :

$$2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - n_{CH_3} \leq n_S^0 - n_S^{0'} - \Delta n \cdot \quad (6.37)$$

Подставив в неравенства (6.36) и (6.37) среднее значение U_i и $\Delta n=2$ или 3 соответственно, получаем $n_S - n_{CH_3} \leq n_S^0 - 15$ и $2 \cdot \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - n_{CH_3} \leq n_S^0 - 14$ для двух рассматриваемых структур 2D-пленок. Т.е. для того, чтобы происходило внедрение алканов из паровой фазы в монослой ПАВ, порог самопроизвольной кластеризации которого на межфазной поверхности вода/воздух удовлетворяет условию (6.33), необходимо также, чтобы разность в длинах цепей ПАВ и соответствующих алканов не превышала $n_S^0 - 15$ и $n_S^0 - 14$ для 2D-пленок 1 и 2 соответственно.

Таким образом, на примере алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов показано, что для классических ПАВ (спиртов, карбоновых кислот

и др.), обладающих низкими порогами самопроизвольной кластеризации на межфазной поверхности вода/воздух, внедрение молекул алканов в монослой из паровой фазы не происходит, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [348, 361]. В то время как для монослоев ПАВ с высоким порогом самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух (не менее 16 углеродных атомов в цепи) внедрение алканов из паровой фазы предпочтительно по сравнению с образованием чистых пленок. Отметим, что мольная доля данных алканов в монослое не повлияет на предпочтительность такого внедрения. При этом внедрение алканов, длина цепей которых короче цепи соответствующего ПАВ более, чем на $n_s^0 - 14$ или $n_s^0 - 15$ метиленовых фрагментов, становится энергетически невыгодным, где n_s^0 соответствует порогу самопроизвольной кластеризации рассматриваемого ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух при формировании двух возможных структур монослоев с $\Delta n=2$ или 3 соответственно.

6.8. Внедрение алканов в монослой алкилнитрилов на межфазной поверхности вода/пар алканов

Как уже отмечалось выше, из всех ПАВ, рассмотренных нами ранее в [35-37, 118, 141, 172, 173, 201-204, 232] и приведенных в табл. 6.5, условию (6.33) удовлетворяет лишь нитрилы, порог самопроизвольной кластеризации которых составляет 18-19 метиленовых фрагментов в углеводородной цепи. На рис. 6.12 представлена зависимость энергии Гиббса кластеризации нитрилов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины цепи алканов для структуры 2D-пленки 2 с $\Delta n=2$ и $X=10\%$. Здесь можно видеть, что как чистые, так и смешанные монослои нитрилов с длиной цепи $n_{CN} < 18-19$ не образуются, хотя можно сказать, что энергия Гиббса кластеризации короткоцепочечных нитрилов с $n_{CN} < 18-19$ совместно с алканами меньше, чем энергия кластеризации чистых нитрилов. При этом энергетическая предпочтительность убывает с ростом цепи нитрила и

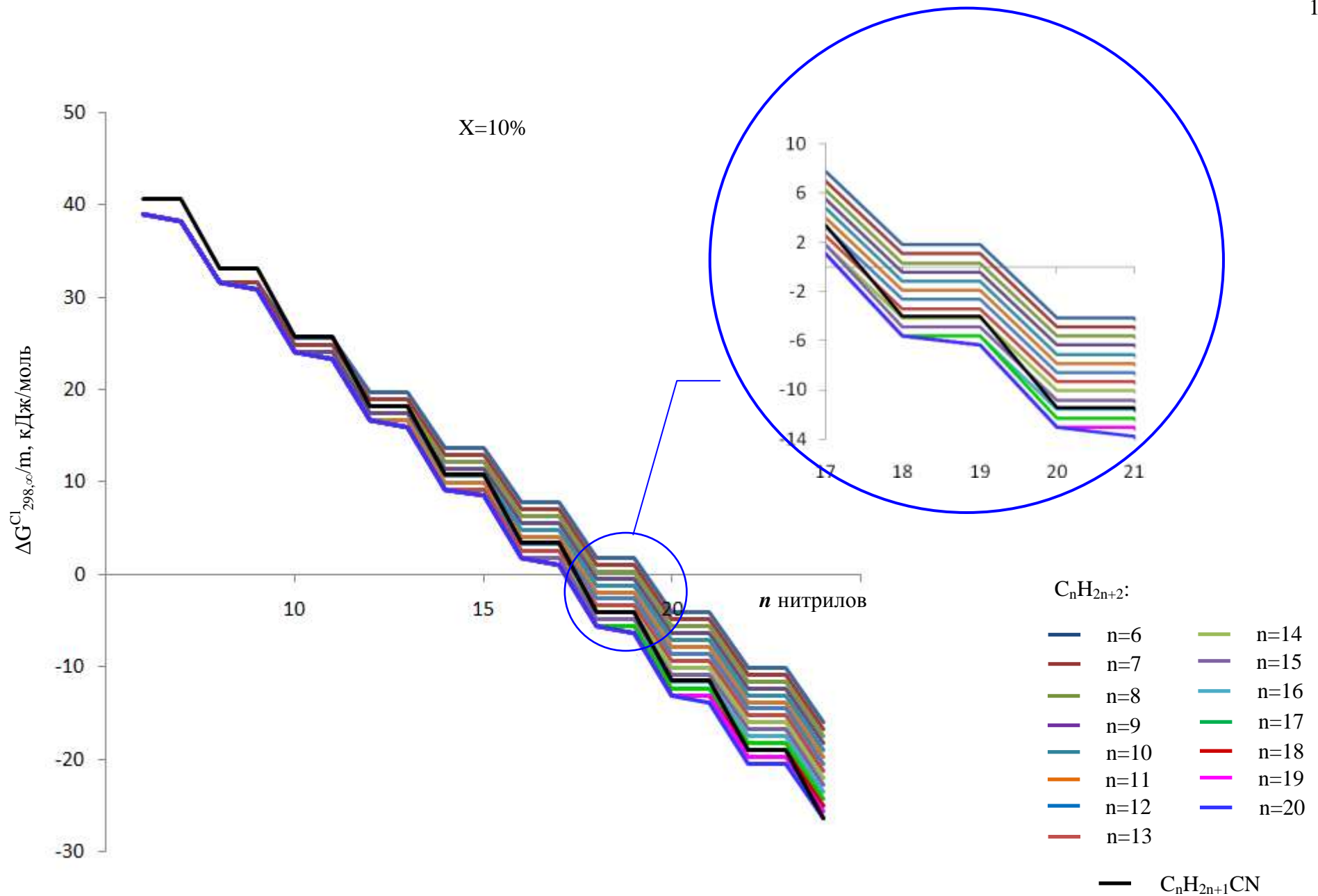


Рис. 6.12. Зависимость энергии Гиббса кластеризации нитрилов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины цепи алканов для структуры 2D-пленки 2 с $\Delta n=2$

уменьшением цепи соответствующего алкана. Т.е. чем длиннее гидрофобная цепь у нитрила и короче у алкана, тем большее число межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий теряется при их взаимодействии, и тем самым перекрывается выигрыш от уменьшения числа дестабилизирующих взаимодействий «голов» молекул нитрилов.

По достижении нитрилами длины цепи в $n_{\text{CN}}=18-19$ углеродных атомов становится возможным образование их чистых монослоев на межфазной поверхности вода/воздух, а в случае поверхности раздела фаз вода/пар алканов – происходит внедрение в монослой нитрилов алканов с длиной цепи $n_{\text{CH}_3} \geq 14$ углеродных атомов (см. увеличенный фрагмент рис. 6.12). Отметим, что изменение мольной доли алканов в монослое нитрилов никак не сказывается на их кластеризации. А разница в длинах цепей нитрилов и алканов, при которых внедрение соответствующих алканов становится энергетически невыгодным, составляет более 5 метиленовых фрагментов. Т.е. для нитрилов с $n_{\text{CN}}=18-19$ возможно внедрение алканов с длиной цепи $n_{\text{CH}_3} \geq 14$, для нитрилов с $n_{\text{CN}}=20-21$ – алканов с $n_{\text{CH}_3} \geq 16$, для $n_{\text{CN}}=22-23$ – алканов с $n_{\text{CH}_3} \geq 18$ и т.д. При этом вид зависимостей энергии Гиббса кластеризации нитрилов совместно с алканами для больших длин цепей ПАВ будет аналогичен приведенным на рис. 6.12 (см. увеличенный фрагмент) для $n_{\text{CN}}=18-19$ с той лишь разницей, что при удлинении цепей нитрилов на каждые 2 метиленовых фрагмента пороговая длина цепи алканов, которые смогут внедриться в данный монослой, также увеличится на 2 метиленовых звена.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что взаимодействие алкана с гидрофобной цепью молекулы спирта вносит дестабилизирующий вклад в энергетику процесса кластеризации, несколько больший по сравнению с вкладом от взаимодействий между функциональными группами молекул спиртов. Кроме того уменьшение числа СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся между молекулами спиртов и алканов в их смешанных димерах по сравнению с их числом в чистых димерах спиртов приводит к общему уменьшению максимально возможного числа СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер монослоя спиртов. Это приводит к невыгодности внедрения алканов в монослой спиртов на поверхности раздела фаз вода/пар алкана.

2. Показано, что порог самопроизвольной кластеризации алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар алканов, как и в случае поверхности вода/воздух, составил 10-11 углеродных атомов при 298 К, что отвечает имеющимся экспериментальным данным [210]. В результате квантово-химического моделирования были получены структуры тетрамеров спиртов, которые можно рассматривать как элементарные ячейки соответствующих 2D-пленок. Оптимизированные в рамках метода РМ3 структуры тетрамеров имеют следующие геометрические параметры: 2D-пленки 1 $a=4.60 \text{ \AA}$, $b=4.33 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$, $t=13^\circ$, а для 2D-пленки 2 значения этих параметров составили: $a=4.79 \text{ \AA}$, $b=4.34 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$, $t=23^\circ$. Полученные значения удовлетворительно согласуются с экспериментально найденными параметрами: $a=b=c=4.89 \text{ \AA}$, $t=0^\circ$ [207].

3. Установлено, что присутствие алканов паровой фазы не влияет на процесс образования монослоя спиртов, а структура образуемых пленок аналогична таковой, полученной на поверхности раздела фаз вода/воздух, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [348, 351].

4. Показано, что внедрение молекул алканов паровой фазы в монослой различных классов дифильных соединений возможно для ПАВ, обладающих высоким значением порога самопроизвольной кластеризации на межфазной

поверхности вода/воздух – не менее 16 углеродных атомов в цепи и не зависит от мольной доли алкана в соответствующем монослое. Вместе с тем разность в длинах цепей молекул ПАВ и алканов, способных к внедрению в монослой, не должна превышать $n_s^0 - 15$ или $n_s^0 - 14$ метиленовых фрагментов, где n_s^0 соответствует порогу самопроизвольной кластеризации рассматриваемого ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух для рассматриваемых структур 2D-пленок 1 и 2 с $\Delta n = 3$ или 2 соответственно.

ГЛАВА 7

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ПАР АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Несмотря на почти столетнюю историю исследования образования монослоев ПАВ на различных межфазных поверхностях, наиболее изученными являются системы, полученные на межфазной поверхности вода/воздух [363, 364]. В то время как поведение ПАВ на межфазной поверхности вода/масло на данный момент остается не до конца прогнозируемым ввиду многокомпонентности и многофазности данных систем [365]. Более того, не выяснены полностью механизм и факторы, влияющие на образование монослоев полностью гидрофобными молекулами на поверхности воды, а имеющиеся данные довольно противоречивы. Так, авторы [366] методами дифракции рентгеновского и нейтронного излучения установили возможность образования пленок гептана и октана на водной поверхности при 25°C. Это же подтверждается и авторами [367, 368], исследовавшими слои n-алканов с $5 \leq n < 8$. Pfohl и соавт. показали с помощью эллипсометрического метода, что гексан и гептан образуют мономолекулярные пленки на поверхности воды, граничащей с воздухом, насыщенным парами алканов [369]. В то время как в [370] утверждается, что алканы с длиной цепи более 5 углеродных атомов не растекаются по водной поверхности. В [371] была показана предпочтительность протекания адсорбции паров гексана на поверхности ртути по сравнению с водой.

Авторы [245, 372, 373] установили возможность образования кристаллических монослоев и для полностью гидрофобных соединений, в структуре которых нет гидрофильной части, которая выполняла бы роль якоря и удерживала молекулы на межфазной поверхности. Так, например, для перфтор-n-эйкозана была получена П-А-изотерма, указывающая на возможность образования данным соединением кристаллического монослоя, структурные параметры элементарной ячейки которого были определены с помощью метода

дифракции рентгеновских лучей. В работе [374] утверждают, что длинноцепочечные молекулы, как правило, формируют ламелярные кристаллы с очень слабыми взаимодействиями между слоями. Поэтому авторы [372] сделали предположение о том, что в некоторых случаях взаимодействия, реализующиеся собственно между молекулами гидрофобного соединения, способны упорядочивать и удерживать молекулы таким образом, что их гидрофобные цепи ориентированы вертикально, а Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между молекулами такого монослоя и молекулами воды обеспечивают стабильность системы в виде монослоя Ленгмюра. В работе [375] авторы полагают, что происхождение стабильности гидрофобных монослоев Ленгмюра является скорее энтропийным, чем энтальпийным, как в случае стабильности классических дифильных монослоев, стабильности которых обусловлена взаимодействием между полярной «головой» и водой. Как показали исследования [68, 69], для фторированных молекул ПАВ характерно дисперсионное взаимодействие между фторуглеродными фрагментами цепи. При этом энергия $\text{CF}\cdots\text{FC}$ -взаимодействий более чем в 2 раза выше, чем $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий [327], и $\text{CF}\cdots\text{FC}$ -связи характеризуются большей жесткостью. Это обуславливает возможность протекания самопроизвольной кластеризации фторированных ПАВ с меньшей длиной фторуглеродной цепи, чем соответствующих углеводородных ПАВ, а также сказывается на лучшей структурной упорядоченности кристаллических монослоев [73, 376, 377].

В работе [245] авторы исследовали пять алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с длиной цепи 23, 24, 28, 29 и 36 углеродных атомов, и показали возможность самопроизвольного образования их монослоев, обладающих кристаллической структурой, на межфазной поверхности вода/воздух. При этом образующиеся пленки имеют ряд особенностей. В случае более короткоцепочечных алканов ($n=23, 24$) сформированные пленки имеют толщину порядка 20 монослоев, а элементарная ячейка монослоя имеет косоугольную структуру, причем молекулы алканов располагаются под некоторым углом относительно нормали к межфазной поверхности. Увеличение длины цепи алканов приводит к их перпендикулярному

ориентированию относительно межфазной поверхности и преобразованию структуры элементарной ячейки монослоя в прямоугольную. При этом происходит утончение пленок алканов от четырех толщин монослоя для $C_{28}H_{58}$ и $C_{29}H_{60}$, вплоть до мономолекулярного слоя для $C_{36}H_{74}$. Следует отметить, что введение спиртов в количестве 5-10% приводит к возможности получения бислоев для наиболее короткоцепочечных из рассмотренных в данной работе алканов с длиной цепи в 23 и 24 углеродных атома.

Имеется также ряд работ, посвященных изучению поведения жидких алканов (от гексана до гексадекана) на поверхности чистой воды и содержащей ПАВ. Как было показано в [365, 378], короткоцепочечные алканы (длина цепи менее 11 углеродных атома) способны смачивать поверхность воды, содержащую ПАВ, в то время как длинноцепочечные алканы формируют линзы, находящиеся в равновесии с монослоем ПАВ, содержащим адсорбированный алкан. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные [347, 348, 351, 379-383] указывают на то, что монослои как ионогенных (додецилсульфата натрия), так и неионогенных ПАВ (алифатических и перфторированных спиртов, фосфолипидов) на поверхностях раздела фаз вода/масло являются менее плотно упакованными, нежели соответствующие монослои на межфазных поверхностях вода/воздух и вода/пар алканов. Это указывает на то, что молекулы алканов второй жидкой фазы участвуют в формировании монослоя ПАВ.

В работах [221-228, 384] была изучена адсорбция паров алканов различной длины цепи на чистой водной поверхности, а также в присутствии ионогенных (додецилсульфат натрия (SDS), додецил-триметил-аммоний бромид ($C_{12}TAB$)) и неионогенных ($C_{10}EO_8$) ПАВ. Эти исследования показали, что протеканию адсорбции паров алканов способствует даже малое присутствие ПАВ в водной фазе (например, 10^{-5} моль/л). При этом, чем больше концентрация ПАВ (до достижения ККМ), тем быстрее устанавливается адсорбционное равновесие. В то время как для достижения адсорбционного равновесия в отсутствие какого-либо количества ПАВ в водной фазе требуется значительное время (8000 с). Предлагаемая здесь теоретическая модель позволяет адекватно интерпретировать

эти экспериментальные данные. В рамках этой модели роль ПАВ заключается в том, что они действуют в качестве «поплавков», которые своей гидрофильной частью находятся в водной фазе, а гидрофобной – участвуют во взаимодействиях с молекулами алканов паровой фазы. Это приводит к существенному повышению результативности соприкосновений алканов с межфазной поверхностью, что сказывается на смене механизма адсорбции алканов с барьерного на безбарьерный и приводит к более быстрому установлению адсорбционного равновесия. При этом практически не имеет значения, какой из классов ПАВ присутствует на межфазной поверхности.

Все вышесказанное обуславливает необходимость проведения квантово-химического анализа кластеризации алканов C_nH_{2n+2} ($n_{CH_3} = 6-16$) из паровой фазы на водной поверхности в присутствии классического ПАВ – алифатических спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ ($n_{OH} = 8-16$) с содержанием X не более 10 мольных % в образующихся монослоях.

7.1. Особенности учета молекул парообразных алканов в используемой квантово-химической модели

Основными предпосылками для доработки описанной ранее модели расчета термодинамических параметров кластеризации паров алканов в присутствии ПАВ на межфазной поверхности вода/пар стали следующие экспериментальные факты:

- методом рентгеноструктурного анализа [245] показано, что образование монослоев алканов возможно для соединений с длиной цепи более 36 углеродных атомов, в то время как более короткоцепочечные молекулы с длиной цепи от 23 до 29 углеродных атомов формируют мультислои, толщина которых варьируется от 2 до 20 толщин монослоя;

- экспериментальные данные [213, 214], показали, что толщина монослоев дифильных соединений равна максимально возможной их длине (с учетом угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности), реализующейся

при условии нахождения всех атомов водорода метиленовых фрагментов углеводородной цепи молекул ПАВ в *транс*-положении. Это подтверждается также и характером П-А-изотермы, полученной для $C_{36}H_{74}$, указывающей на то, что площадь на одну молекулу алкана в кристаллической пленке составляет 20 \AA^2 , что примерно равно площади поперечного сечения молекулы алкана [245];

- авторы [245] установили, что добавки алифатических спиртов в количестве 5-10 % структурируют более короткоцепочечные алканы $C_{23}H_{48}$ и $C_{24}H_{50}$ таким образом, что становится возможным образование их бислоев;

- исследования совместной адсорбции паров алканов из газовой фазы и дифильных соединений (SDS, $C_{12}TAB$, $C_{10}EO_8$) на водной поверхности [221-228] показали, что в отсутствие ПАВ адсорбция алканов протекает очень медленно (для достижения равновесия требуется ~ 8000 с), в то время как наличие в водной фазе как ионогенных, так и неионогенных ПАВ способствует адсорбции алкана, что сказывается на значительном уменьшении времени достижения адсорбционного равновесия (~ 300 с);

- согласно исследованиям [234], молекула ионогенных ПАВ погружена своей гидрофильной частью в водную фазу, которая удерживает в себе от 3-4 метиленовых фрагментов до 30% длины алкильной цепи молекулы, в то время как углеводородная цепь неионогенных ПАВ практически полностью находится в воздушной фазе [385].

С учетом вышесказанного в развиваемой модели используются следующие допущения:

- 1) возможно конкурирующее образование двух типов пленок алканов в присутствии спиртов: 2D-пленки¹ с одиночными молекулами спиртов, окруженными молекулами алканов так, что агрегаты спиртов не образуются, и 2D-пленки², содержащие домены спиртов, окруженные молекулами алканов;

- 2) при построении малых кластеров алканов и спиртов, формирующих 2D-пленку¹, рассматриваются такие смешанные ассоциаты спиртов и алканов, не включающие двух и более рядом расположенных молекул спиртов, поскольку спирты играют роль «поплавков», одиночно распределенных среди молекул

алканов. Так, гидрофильные части спиртов, располагающиеся в водной фазе, удерживают молекулу на межфазной поверхности и способствуют ассоциации полностью гидрофобных молекул алканов из паровой фазы за счет образования межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями взаимодействующих молекул;

3) учет поверхности раздела фаз носит опосредованный характер, который проявляется в ее ориентирующем и растягивающем действии на молекулу ПАВ. Т.е. водная фаза втягивает в себя функциональную группу спирта, в то время как гидрофобная часть молекулы ПАВ от нее отталкивается и располагается в газовой фазе, при этом все водороды метиленовых фрагментов углеводородного заместителя молекулы ПАВ находятся в *транс*-положении;

4) поскольку молекулы алканов полностью гидрофобны, то логично предположить, что при протекании их кластеризации из газовой фазы в присутствии ПАВ они не входят в водную среду, а ориентируются у межфазной поверхности. Как было отмечено в предыдущей главе 6, молекулы алканов паровой фазы могут располагаться относительно молекулы спирта на несколько, например, $\Delta n=2-4$ метиленовых фрагмента выше функциональной группы спирта (см. рис. 7.1). Это предположение не противоречит результатам работы [245], посвященной изучению кристаллической структуры монослоев алканов и влиянию на нее добавок алифатических спиртов, где показано, что описанная выше разница в длинах гидрофобных цепей соответствующих спиртов и алканов составляет четыре углеродных атома. Результаты данной работы проиллюстрированы на примере двух из возможных значений $\Delta n=2$ и 3, в то время как используемая здесь схема позволяет рассчитать структурные и термодинамические параметры кластеризации монослоев алканов из паровой фазы в присутствии ПАВ с любым значением Δn .

Расчет термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации алканов в присутствии алифатических спиртов были проведены в соответствии с процедурой, детально описанной в главе 2 и

проиллюстрированной на примере включения алканов в монослой ПАВ, описанного в предыдущей главе.

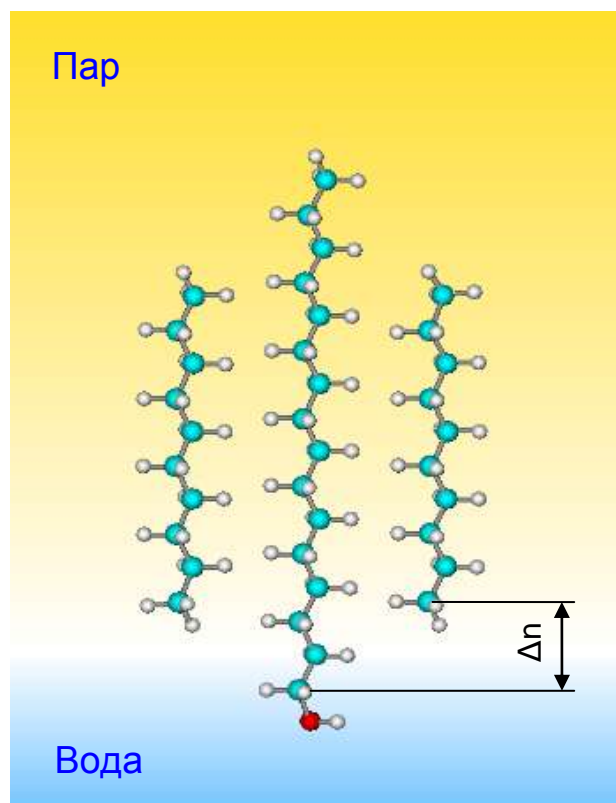


Рис. 7.1. Ориентирование молекулы алкана относительно молекулы спирта и межфазной поверхности

7.2. Мономеры и димеры

Структурные и термодинамические параметры мономеров спиртов и алканов описаны в предыдущей главе в п. 6.1 и использованы при построении малых ассоциатов, приведенных на рис. 7.2. При этом рассматриваются такие кластеры спиртов и алканов, в которых молекулы спиртов не взаимодействуют друг с другом и отстоят друг от друга достаточно далеко таким образом, что они одиночно распределены среди молекул алканов (2D-пленка¹). В предыдущей главе уже были приведены данные прямого расчета чистых димеров спиртов и алканов. Напомним, что димеризация спиртов возможна для соединений с длиной цепи не менее 10 углеродных атомов в цепи ($\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -1,31$ кДж/моль), в то время как для протекания самопроизвольной димеризации алканов необходимо

достижение больших длин цепей – не менее 18 углеродных атомов ($\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -2,77$ кДж/моль). Совместная димеризация алканов и спиртов становится возможной для соединений с длинами цепей 14 и 10 метиленовых фрагментов соответственно ($\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -0,61$ кДж/моль), т.е. занимает промежуточную ступень по сравнению с димеризацией чистых спиртов и алканов. Отсюда можно предположить, что при низких поверхностных концентрациях спиртов преимущественно будет происходить образование смешанных димеров спирт-алкан.

Таким образом, молекулы классических ПАВ (спиртов) играют роль «поплавка», способствующего ассоциации полностью гидрофобных молекул алканов из паровой фазы на водной поверхности за счет образования межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями взаимодействующих молекул. Поэтому молекулы спирта при кластеризации алканов можно рассматривать как центры кластеризации, вокруг которых возможно агрегирование гидрофобных молекул алканов вплоть до образования монослоя. Это позволяет нам не рассматривать взаимодействия, реализующиеся в димерах спиртов, а брать во внимание лишь структуры смешанных димеров, содержащих одну молекулу спирта и алкана, а также чистые димеры алканов. При этом мы рассмотрели два из возможных расположения молекул алканов относительно молекулы спирта: 1) с нечетным числом метиленовых звеньев, на которые молекулы алканов смещена выше гидрофильной «головы» спирта в монослое $\Delta n=3$ (см. рис. 7.1); 2) с четным значением $\Delta n=2$. Такому ориентированию молекул алканов относительно молекул ПАВ отвечают малые кластеры, формирующие 2D-пленку 1 с одиночным распределением спиртов для $\Delta n=3$ и $\Delta n=2$ соответственно (см. рис. 7.2 и 7.3).

При построении структур димеров (а далее и более крупных кластеров), как и ранее, руководствовались тем, что в них реализован «а»-тип межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между углеводородными цепями взаимодействующих молекул, поскольку данный тип взаимодействий является наиболее энергетически

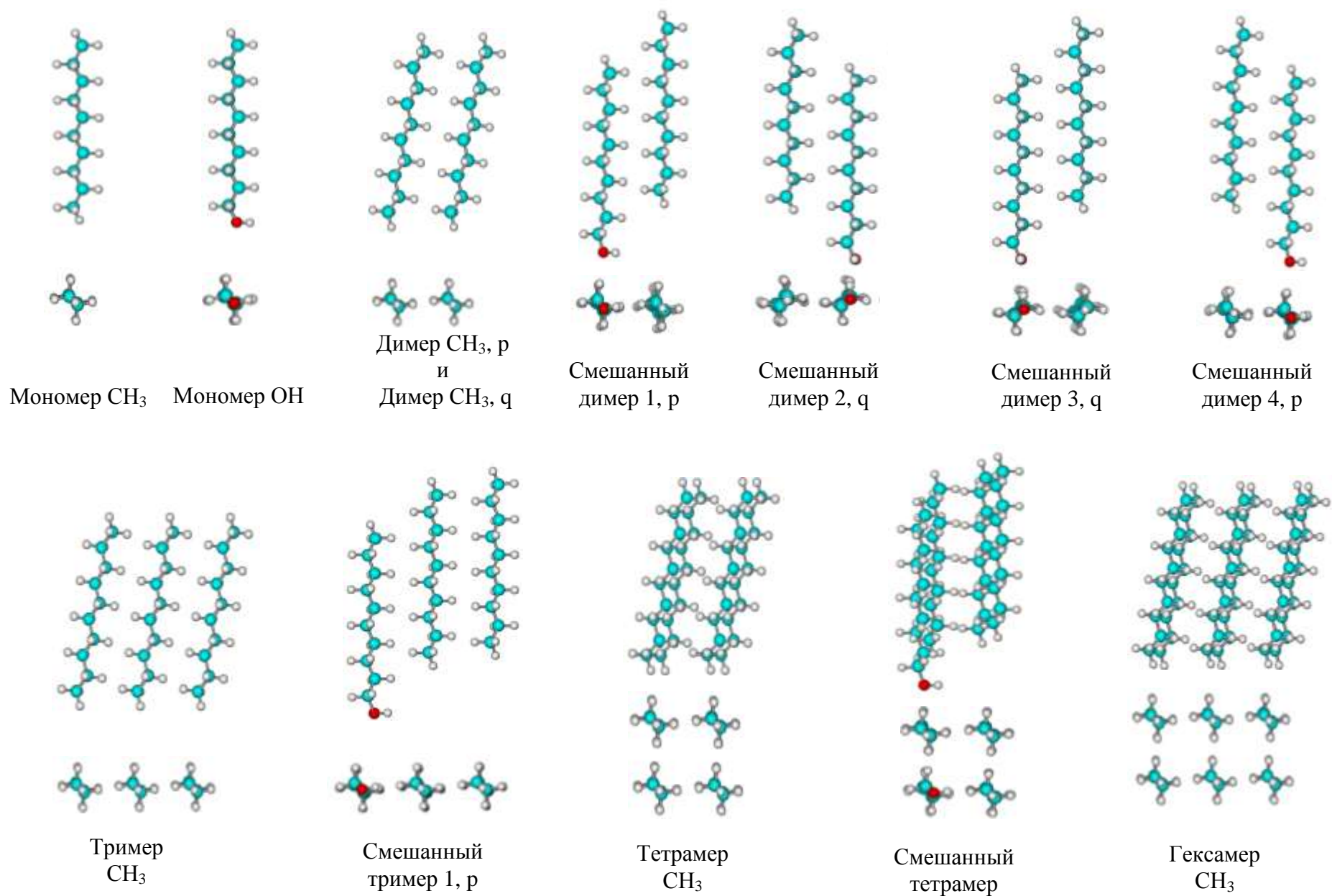


Рис. 7.2. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов спиртов и алканов для 2D-пленки 1 с четным $\Delta n=2$

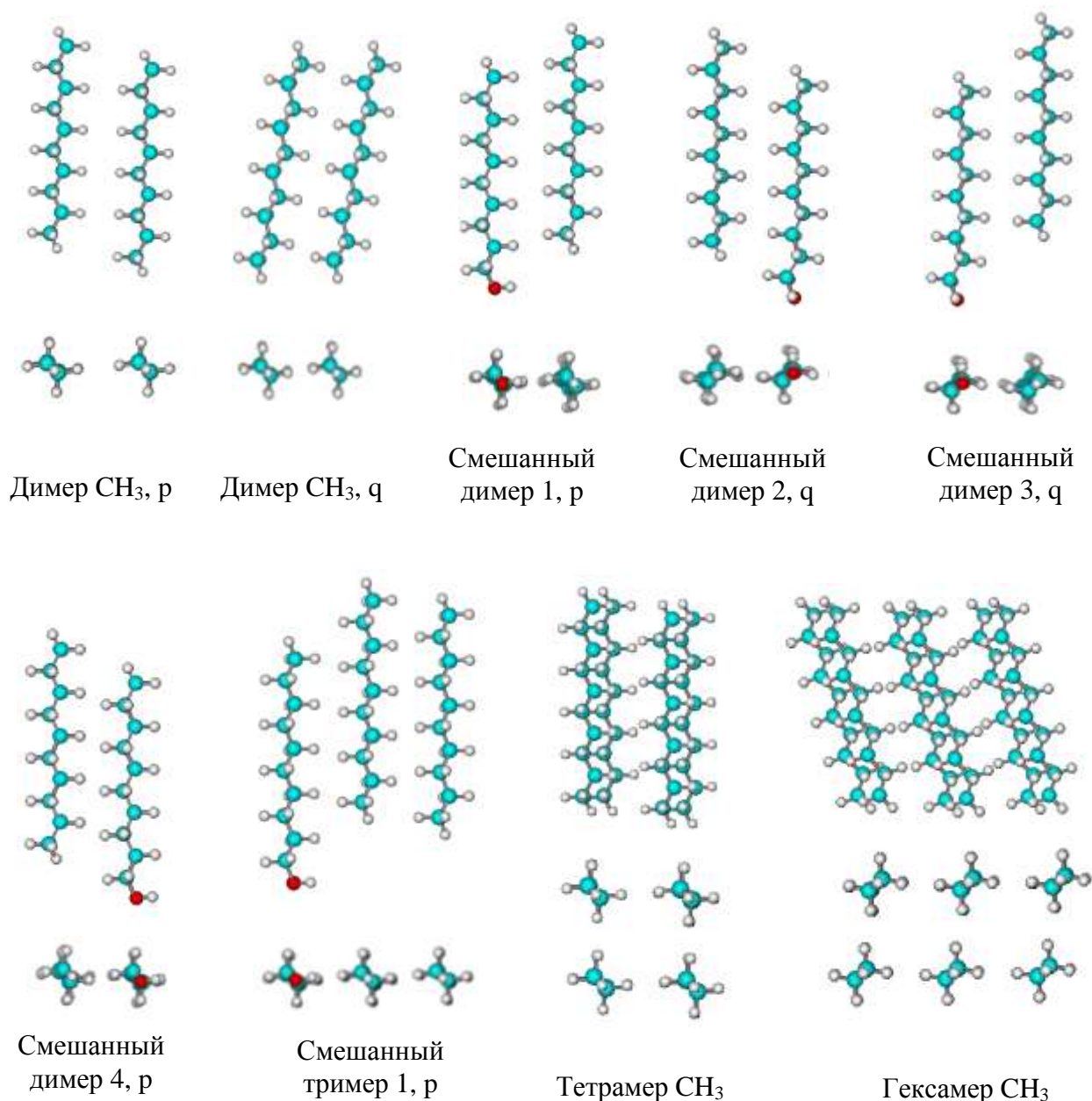


Рис. 7.3. Оптимизированные геометрические структуры ассоциатов спиртов и алканов для 2D-пленки 1 с нечетным $\Delta n=3$

выгодным [199, 202]. Отметим, что при образовании мономолекулярной пленки алканов в присутствии малых количеств спиртов каждая из молекул спирта взаимодействует с четырьмя молекулами алканов, то есть, возможно образование четырех пар смешанных димеров по два в p - и q -направлениях распространения монослоя соответственно. Данные типы смешанных димеров выделены на рис. 7.4 красным пунктиром и обозначены индексами p и q согласно тому направлению распространения монослоя, в котором данные смешанные димеры

являются базовыми единицами. Аналогично чистые димеры алканов были обозначены как Димер_СН₃,*p* и Димер_СН₃,*q* соответственно (на рис. 7.4 они обозначены синим пунктиром). При этом следует отметить, что структуры чистых димеров алканов различны в случае формирования пленки с нечетным значением Δn и одинаковы для пленки с четным значением Δn (см рис. 7.2 и 7.3). В силу структурных особенностей смешанных димеров для монослоя с четным значением Δn , обуславливающих одинаковое число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий в парах димеров Димер 1, *p* и Димер 4, *p*, а также Димер 2, *q* и Димер 3, *q*, значения термодинамических параметров димеризации данных ассоциатов попарно одинаковы. Это было подтверждено в предыдущей главе, посвященной изучению возможностей внедрения алканов из газовой фазы в монослой ПАВ. Поэтому в качестве элементарных единиц смешанных малых кластеров алканов и спиртов в *p*- и *q*-направлениях распространения 2D-пленки с четным значением Δn были взяты Димер 1, *p* и Димер 2, *q*.

Для 2D-пленок 1 с $\Delta n=2$ и $\Delta n=3$ были построены димеры алканов, а также серии смешанных димеров алканов и спиртов, в которых длина гидрофобной цепи молекул спиртов варьировалась от 8 до 16 углеродных атомов, а длина цепи молекул алканов изменялась от 6 до 16 углеродных атомов. То есть, например, для спирта деканола ($n=10$) были построены ряды димеров с алканами разной длины от гексана ($n=6$) до гексадекана ($n=16$) и так далее вплоть до гексадеканола. Таким образом, для пленки с $\Delta n=2$ были получены по 99 структур смешанных димеров двух типов и 11 структур чистых димеров алканов (всего 209 структур), а для пленки с $\Delta n=3$ – в два раза больше структур димеров.

Оптимизированные структуры рассматриваемых димеров приведены на рис. 7.2 и 7.3 на примере ассоциатов спирта и алкана, содержащих 10 углеродных атомов в цепи. Для всех описанных выше структур димеров (а далее и более крупных ассоциатов) были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса кластеризации были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298}^0 -$

$H_{298,mon(OH)}^0 - (m-1)H_{298,mon(CH_3)}^0$; $\Delta S_{298,m}^{Cl} = \Delta S_{298}^0 - S_{298,mon(OH)}^0 - (m-1)S_{298,mon(CH_3)}^0$;
 $\Delta G_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298,m}^{Cl}$, где ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 – энтальпия и энтропия соответствующих кластеров при температуре 298 К; $H_{298,mon(OH)}^0$, $S_{298,mon(OH)}^0$ и $H_{298,mon(CH_3)}^0$, $S_{298,mon(CH_3)}^0$ – энтальпия и энтропия мономеров спиртов и алканов соответственно при 298 К, 1 и m – число молекул алканов и общее число мономеров в кластере соответственно. В табл. 7.1 в качестве иллюстрации приведены рассчитанные значения термодинамических параметров кластеризации чистых и смешанных кластеров алканов на примере кластеров с $\Delta n=2$, построенных на основе мономеров спиртов с $n_{OH}=12$ и алканов, содержащих от 6 до 16 углеродных атомов в цепи.

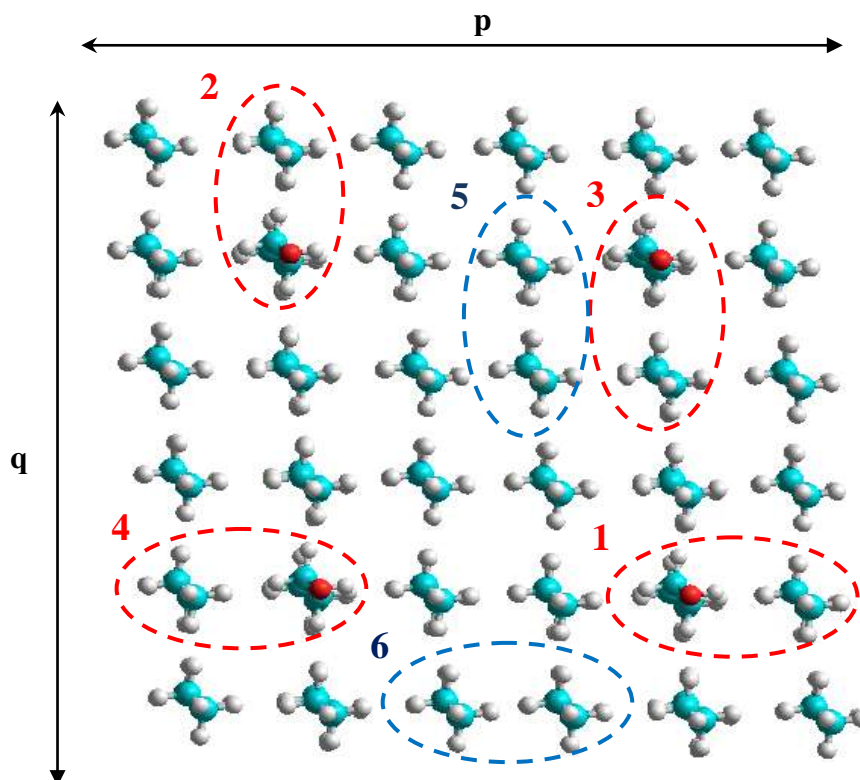


Рис.7.4. Схематическая структура смешанного монослоя 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов. Обозначения базовых димеров:

- 1 – Димер 1,p; 2 – Димер 2,q; 3 – Димер 3,q; 4 – Димер 4,p;
 5 – Димер CH_3,p ; 6 – Димер CH_3,q

Таблица 7.1

Стандартные термодинамические характеристики кластеризации чистых и смешанных ассоциатов алканов ($n_{CH_3}=6-16$) и спиртов ($n_{OH}=12$) в приближении метода РМЗ для структуры 2D-пленки 1 $\Delta n=2$

Алкан	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{Cl}$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7
Димер CH_3 , р (Димер CH_3 , q)			Тример CH_3 , р (Тример CH_3 , q)			
C_6H_{14}	-30,30	-145,25	12,99	-60,63	-292,34	26,49
C_7H_{16}	-32,71	-157,57	14,24	-65,16	-319,60	30,08
C_8H_{18}	-40,58	-173,16	11,02	-81,25	-347,11	22,19
C_9H_{20}	-43,11	-185,09	12,04	-85,98	-368,71	23,90
$C_{10}H_{22}$	-50,97	-200,93	8,90	-102,06	-402,00	17,73
$C_{11}H_{24}$	-53,50	-210,45	9,21	-106,80	-418,30	17,85
$C_{12}H_{26}$	-61,37	-228,42	6,70	-122,88	-459,43	14,03
$C_{13}H_{28}$	-63,91	-235,35	6,22	-127,64	-468,78	12,06
$C_{14}H_{30}$	-71,76	-254,69	4,13	-143,71	-510,62	8,45
$C_{15}H_{32}$	-74,30	-261,13	3,51	-148,44	-517,97	5,91
$C_{16}H_{34}$	-82,17	-279,63	1,16	-164,57	-556,94	1,40
Тетрамер CH_3			Гексамер CH_3			
C_6H_{14}	-121,56	-522,68	34,20	-212,97	-895,66	53,93
C_7H_{16}	-130,88	-558,53	35,56	-228,75	-972,29	60,99
C_8H_{18}	-162,93	-611,05	19,16	-285,55	-1049,64	27,25
C_9H_{20}	-172,66	-654,75	22,46	-302,05	-1128,58	34,27
$C_{10}H_{22}$	-204,69	-703,17	4,85	-358,79	-1212,34	2,48
$C_{11}H_{24}$	-214,44	-739,49	5,93	-375,36	-1275,86	4,85
$C_{12}H_{26}$	-246,47	-796,39	-9,15	-432,08	-1366,26	-24,94
$C_{13}H_{28}$	-256,26	-826,81	-9,87	-448,71	-1428,96	-22,88
$C_{14}H_{30}$	-288,27	-881,08	-25,71	-505,40	-1507,36	-56,21
$C_{15}H_{32}$	-298,10	-914,83	-25,48	-522,09	-1639,64	-33,47
$C_{16}H_{34}$	-330,09	-963,26	-43,04	-578,76	-1715,94	-67,41
Димер 1, р (смешанный)			Димер 2, q (смешанный)			
$C_6H_{14} (n_{OH}=12)$	-33,42	-141,20	8,65	-33,06	-146,96	10,73
$C_7H_{16} (n_{OH}=12)$	-41,99	-162,78	6,52	-34,68	-145,60	8,71
$C_8H_{18} (n_{OH}=12)$	-43,30	-163,82	5,52	-43,45	-168,09	6,64
$C_9H_{20} (n_{OH}=12)$	-51,96	-191,19	5,02	-44,78	-156,52	1,86
$C_{10}H_{22} (n_{OH}=12)$	-52,24	-188,95	4,07	-53,54	-186,57	2,05
$C_{11}H_{24} (n_{OH}=12)$	-53,49	-191,84	3,68	-53,84	-187,48	2,03
$C_{12}H_{26} (n_{OH}=12)$	-53,61	-190,17	3,06	-56,02	-182,43	-1,66
$C_{13}H_{28} (n_{OH}=12)$	-53,63	-194,66	4,38	-56,19	-191,28	0,81
$C_{14}H_{30} (n_{OH}=12)$	-53,63	-183,87	1,16	-56,48	-190,26	0,22
$C_{15}H_{32} (n_{OH}=12)$	-53,64	-193,38	3,99	-56,53	-174,67	-4,48
$C_{16}H_{34} (n_{OH}=12)$	-53,64	-188,60	2,56	-56,54	-184,56	-1,54
Тример 1, р (смешанный)			Тетрамер (смешанный)			
$C_6H_{14} (n_{OH}=12)$	-63,37	-284,23	21,33	-127,27	-503,72	22,84
$C_7H_{16} (n_{OH}=12)$	-74,84	-319,06	20,24	-142,68	-521,96	12,86
$C_8H_{18} (n_{OH}=12)$	-83,82	-327,53	13,78	-168,75	-574,31	2,40

Продолжение табл. 7.1

1	2	3	4	5	6	7
C ₉ H ₂₀ (n _{OH} =12)	-95,15	-361,34	12,53	-183,55	-589,05	-8,01
C ₁₀ H ₂₂ (n _{OH} =12)	-103,32	-367,02	6,05	-208,70	-649,99	-15,01
C ₁₁ H ₂₄ (n _{OH} =12)	-106,91	-370,19	3,40	-214,12	-656,50	-18,49
C ₁₂ H ₂₆ (n _{OH} =12)	-115,03	-400,03	4,18	-233,37	-694,12	-26,52
C ₁₃ H ₂₈ (n _{OH} =12)	-117,62	-389,09	-1,67	-237,89	-688,71	-32,66
C ₁₄ H ₃₀ (n _{OH} =12)	-125,48	-419,04	-0,60	-	-	-
C ₁₅ H ₃₂ (n _{OH} =12)	-128,06	-408,19	-6,42	-	-	-
C ₁₆ H ₃₄ (n _{OH} =12)	-135,90	-416,97	-11,64	-	-	-

Для всех серий структур димеров были построены корреляционные зависимости значений термодинамических характеристик димеризации от числа межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий (K_a), реализующихся в данных ассоциатах. Рассмотрим сначала димеры, которые являются базовыми единицами формирования 2D-пленки 1 с четным значением $\Delta n=2$. Значения вкладов межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий в энтальпию димеризации для всех рассмотренных чистых и смешанных димеров изменялись в пределах от -10,03 до -11,87 кДж/моль, для энтропии от -17,53 до -24,24 Дж/(моль·К) и для энергии Гиббса от -3,09 до -6,57 кДж/моль. Величина свободного члена, характеризующего вклады взаимодействий концевых метильных звеньев молекул алканов составила для энтальпии -0,85 кДж/моль, для энтропии -74,56 Дж/(моль·К), для энергии Гиббса 21,37 кДж/моль для обеих структур Димеров СН_{3,p} и Димеров СН_{3,q}. Следует также учесть вклады, обусловленные взаимодействием концевого фрагмента молекулы спирта, включающего несколько метиленовых фрагментов и функциональную группу, погруженные в водную фазу, и свободных метильных фрагментов углеводородных цепей. Для серий структур смешанных димеров значения этих вкладов варьировались в пределах от -3,86 до 1,44 кДж/моль для энтальпии, от -68,79 до -102,12 Дж/(моль·К) для энтропии и от 18,86 до 29,35 кДж/моль для энергии Гиббса. Отметим, что в случае димеров, формирующих структуру 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$, значения корреляционных параметров несколько отличаются от приведенных выше для с $\Delta n=2$, однако тенденция изменения носит аналогичный характер и поэтому здесь они не приводятся. При этом для построения корреляционных

зависимостей термодинамических параметров димеризации смешанных димеров с длинами цепей спиртов до 10 углеродных атомов имеются лишь 1-3 точки. Поэтому соответствующие параметры частных регрессионных зависимостей были приведены лишь для систем, включающих мономеры спиртов с длиной цепи не менее 10 углеродных атомов. Однако при построении общей корреляционной зависимости для всех рассмотренных ассоциатов кластеры, в структуру которых входят спирты с длиной 8 и 9 углеродных атомов, были учтены.

Как и ранее [305], частные корреляции были объединены в общую с целью выделить вклады межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, а также вклады от взаимодействий концевых фрагментов ПАВ и метильных групп молекул алканов:

- для димеров с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,10 \pm 0,07) \cdot K_a - (3,57 \pm 0,33) \cdot (n_{1,p} + n_{2,q}) - (1,71 \pm 0,54) \cdot (n_{\text{CH}_3,p} + n_{\text{CH}_3,q})$$

[N=209; R = 0.9997; S = 1,25 кДж/моль]; (7.1)

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(21,01 \pm 0,37) \cdot K_a - (83,35 \pm 1,70) \cdot (n_{1,p} + n_{2,q}) - (101,15 \pm 2,77) \cdot (n_{\text{CH}_3,p} + n_{\text{CH}_3,q})$$

[N=209; R = 0,9993; S = 6,49 Дж/(моль·К)]; (7.2)

$$\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -(3,84 \pm 0,12) \cdot K_a + (21,27 \pm 0,52) \cdot (n_{1,p} + n_{2,q}) + (28,44 \pm 0,86) \cdot (n_{\text{CH}_3,p} + n_{\text{CH}_3,q})$$

[N=209; R = 0.9575; S = 2,01 кДж/моль], (7.3)

- для димеров с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,11 \pm 0,04) \cdot K_a - (3,04 \pm 0,21) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q}) - (4,12 \pm 0,22) \cdot (n_{2,q} + n_{4,p} + n_{\text{CH}_3,p}) -$$

$$- (1,64 \pm 0,42) \cdot n_{\text{CH}_3,q}$$

[N=418; R = 0.9997; S = 1,13 кДж/моль]; (7.4)

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(20,97 \pm 0,37) \cdot K_a - (83,39 \pm 1,74) \cdot (n_{1,p} + n_{3,q}) - (70,74 \pm 1,77) \cdot (n_{2,q} + n_{4,p}) -$$

$$- (111,11 \pm 3,29) \cdot n_{\text{CH}_3,p} - (101,40 \pm 3,40) \cdot n_{\text{CH}_3,q}$$

[N=418; R = 0,9986; S = 9,20 Дж/(моль·К)]; (7.5)

$$\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -(3,49 \pm 0,08) \cdot K_a + (20,46 \pm 0,39) \cdot (n_{1,p} + n_{2,q} + n_{3,q} + n_{4,p}) +$$

$$+ (26,84 \pm 0,61) \cdot (n_{\text{CH}_3,p} + n_{\text{CH}_3,q})$$

[N=418; R = 0.9591; S = 2,07 кДж/моль], (7.6)

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом ассоциате, которое можно определить по следующим формулам:

-для димеров с четным $\Delta n=2$:

- для димеров алканов в p - и q -направлениях $K_a = \left\{ \frac{n_{\text{CH}_3}}{2} \right\}$ (7.7)

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, p (3, q) и 4, p (2, q) по формулам (6.4)

-для димеров с нечетным $\Delta n=3$:

- для чистых димеров алканов в p - и q -направлении распространения монослоя

$K_a = \left\{ \frac{n_{\text{CH}_3} - 1}{2} \right\}$ и $K_a = \left\{ \frac{n_{\text{CH}_3}}{2} \right\}$ соответственно, (7.8)

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, p (3, q) и 4, p (2, q) по формулам (6.8);

где n_{CH_3} и n_{OH} – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и спирта соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

$n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$, а также $n_{\text{CH}_3,p}$ и $n_{\text{CH}_3,q}$ – идентификаторы взаимодействий концевого фрагмента спирта и концевого метильного фрагмента алкана в структурах смешанных димеров, а также взаимодействий двух концевых метильных фрагментов алканов в структурах чистых димеров алканов соответственно. Если, например, $n_{1,p}=1$ то данное взаимодействие реализуется в рассматриваемом димере, если же значение соответствующего идентификатора равно нулю, то нет.

На рис. 7.5 и 7.6 продемонстрированы графики зависимостей энтальпии и энтропии димеризации для структур чистых димеров алканов и смешанных димеров 1, p (для структур димеров 2, q характер рассматриваемых зависимостей аналогичен) от длин углеводородных цепей соответствующих алканов и спиртов. Здесь сплошными линиями обозначены зависимости, рассчитанные по корреляционным уравнениям (7.1) и (7.2), а точками – результаты прямого расчета. На приведенных рисунках цвет точек прямого расчета соответствует

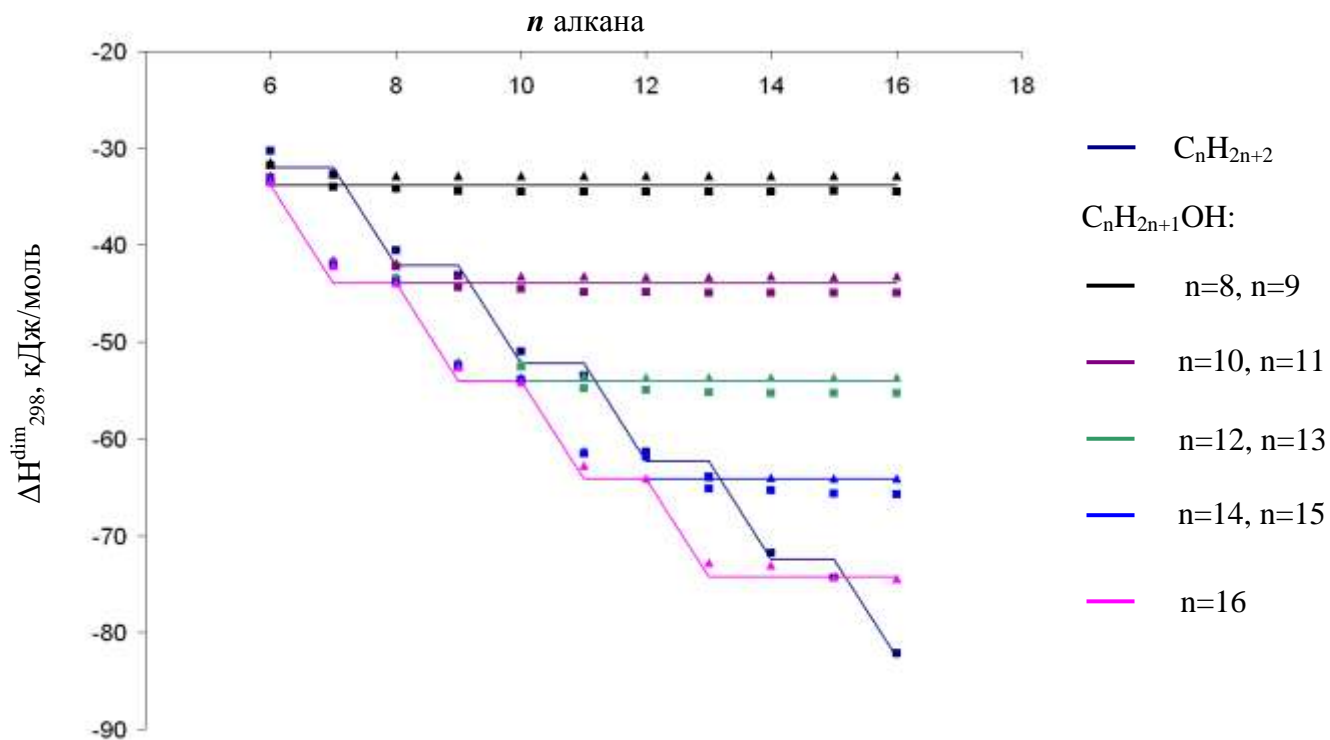


Рис. 7.5. Зависимость изменения энтальпии димеризации смешанных димеров 1,р (3,q) с $\Delta n=2$ от длины цепи алкана и спирта

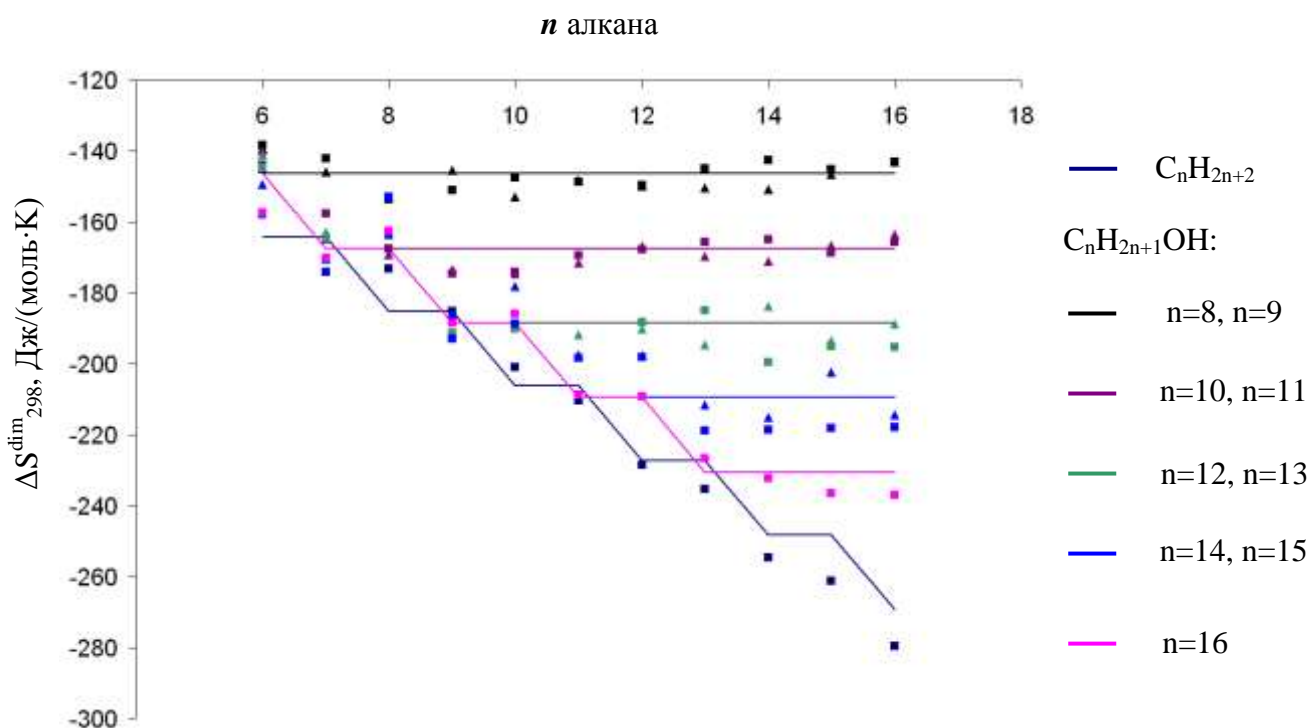


Рис. 7.6. Зависимость изменения энтропии димеризации смешанных димеров 1,р (3,q) с $\Delta n=2$ от длины цепи алкана и спирта

цвету линий, рассчитанных по корреляционным зависимостям, при этом треугольниками обозначены данные прямого расчета термодинамических параметров димеризации смешанных димеров, в состав которых входят алканы с четным числом углеродных атомов в цепи, а квадратами – для систем, включающих алканы с нечетным числом углеродных атомов в цепи. Видим, что данные, рассчитанные в рамках метода РМЗ, хорошо согласуются с предсказанными значениями.

Влияние длины цепи алканов и спиртов в смешанных димерах на значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации было рассмотрено в предыдущей главе в п. 6.2. Поэтому здесь проанализируем лишь графические зависимости, приведенные на рис. 7.5 и 7.6. Видно, что по энтальпии димеризации образование смешанных димеров алканов и спиртов более энергетически выгодно для структур смешанных димеров, в которых при фиксированной длине цепи молекул спиртов длина молекул алканов отвечает максимальному числу межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализуемых в между углеводородными цепями данных структур, по сравнению с образованием чистых димеров алканов с такой же длиной цепи. Для смешанных димеров спиртов и алканов характерны большие значения (по абсолютной величине) энтропии димеризации, по сравнению со структурами чистых димеров алканов той же длины углеводородной цепи для структур, формирующих 2D-пленку¹ с $\Delta n=2$. В то время как для димеров, формирующих 2D-пленку¹ с $\Delta n=3$, энтропия димеризации смешанных димеров ниже (по абсолютному значению) в сравнении с чистыми димерами алканов, образующимися в q -направлении монослоя, и выше по сравнению с чистыми димерами в r -направлении распространения монослоя. В результате по энергии Гиббса димеризации образование смешанных димеров предпочтительнее, чем димеризация чистых алканов в случае структур смешанных димеров, в которых длина алкильной цепи спирта равна или превышает длину цепи соответствующего алкана. Например, димеризация чистых димеров возможна по достижении их молекулами длины более 16 углеродных атомов, в то время как совместная димеризация алкана со

спиртом возможна при достижении их гидрофобными цепями длин в $n_{OH}=14$ и $n_{CH_3}=11$ углеродных атомов и $n_{OH}=12$ и $n_{CH_3}=13$ для димеров 1,р и димеров 2,q с $\Delta n=2$ соответственно.

7.3. Тримеры, тетрамеры и гексамеры

Так же как и в случае димеров, при построении более крупных ассоциатов (линейных тримеров и тетрамеров квадратной структуры) для 2D-пленки с одиночным распределением молекул спирта среди алканов руководствовались принципом, что в структурах смешанных кластеров присутствует лишь одна молекула спирта. Оптимизированные структуры чистых и смешанных малых кластеров приведены на рис. 7.2 и 7.3.

Для всех рассматриваемых ассоциатов были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации, которые приведены в табл. 7.1. Здесь, как и в случае смешанных димеров, для серий смешанных тримеров и тетрамеров алкан-спирт полученные расчетные данные проиллюстрированы лишь на примере кластеров, построенных на основе мономеров спирта с $n_{OH}=12$ и алканов, содержащих от 6 до 16 углеродных атомов в цепи. При этом в случае серии тетрамеров с $n_{OH}=12$ расчетные данные приведены лишь для структур, в которых длина цепей алканов не превышает $n_{CH_3}=13$, поскольку в структурах, содержащих более длинноцепочечные алканы при фиксированной длине молекулы спирта в оптимизированной структуре соответствующих тетрамеров возникают краевые эффекты, обусловленные появлением других типов, кроме «а»-типа, межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий между тремя цепями молекул алканов. Поэтому структуры смешанных ассоциатов алканов и спиртов, для которых характерно образование краевых эффектов, проявляющихся в образовании иных, кроме «а»-типа межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий, при построении частных и в дальнейшем общих корреляций учтены не были.

На основе полученных расчетных данных были построены корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации от числа реализуемых в структурах СН \cdots НС-взаимодействий (K_a). Так, для малых кластеров чистых алканов (формирующих 2D-пленку 1 с четным значением $\Delta n=2$) значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад СН \cdots НС-взаимодействий между цепями молекул, для энтальпии изменялись в пределах от $-10,27$ до $-10,35$ кДж/моль, для энтропии от $-21,71$ до $-25,64$ Дж/(моль \cdot К) и энергии Гиббса от $-2,65$ до $-3,85$ кДж/моль. Величина свободного члена, обусловленного взаимодействием концевых метильных звеньев молекул алканов, составляла для тримеров, тетраметров и гексамеров: $-1,41$, $-2,88$ и $-4,40$ кДж/моль для энтальпии соответственно. Для энтропии эти величины составили: $-153,43$, $-284,93$, $-457,23$ Дж/(моль \cdot К), а для энергии Гиббса: $44,31$, $82,03$, $131,87$ кДж/моль соответственно. Аналогичные корреляционные уравнения были получены и для структур смешанных малых кластеров алканов и спиртов, формирующих 2D-пленку 1 с $\Delta n=3$. Значения вкладов СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся между цепями молекул спиртов и алканов, сравнимы с приведенным выше для чистых алканов и варьировались для энтальпии в пределах от $-10,34$ до $-10,69$ кДж/моль, для энтропии от $-16,32$ до $-21,12$ Дж/(моль \cdot К) и энергии Гиббса от $-4,34$ до $-5,61$ кДж/моль. Величина свободного члена, характеризующего вклад взаимодействия концевых метильных групп алканов и погруженного в водную фазу фрагмента спирта в энтальпию кластеризации, изменялась для серии смешанных тримеров и тетраметров в пределах: от $-0,22$ до $-1,97$ и от $-1,18$ до $-6,05$ кДж/моль соответственно. Для энтропии кластеризации эти величины составили: от $-164,72$ до $-186,12$ и от $-276,20$ до $-320,19$ Дж/(моль \cdot К), а для энергии Гиббса: от $48,86$ до $54,69$ и от $81,33$ до $92,17$ кДж/моль для серий смешанных тримеров и тетрамеров соответственно. Отметим, что также как и в случае смешанных димеров (см. рис. 7.5, 7.6) для графиков корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации для смешанных кластеров спирт-алкан с длинами цепей спиртов до 10 углеродных атомов имеются лишь 1-3 точки. Поэтому соответствующие

частные регрессионные коэффициенты приведены лишь для систем, содержащих более длинноцепочечные спирты ($n_{OH}=10$), а в последующем построении общей корреляционной зависимости были учтены все рассматриваемые ассоциаты.

Для структур чистых и смешанных малых кластеров алканов и спиртов, являющихся фрагментами 2D-пленки¹ с нечетным значением $\Delta n=3$, характерны аналогичные зависимости термодинамических параметров кластеризации с незначительной разницей в абсолютных значениях регрессионных коэффициентов. Поэтому здесь мы их не приводим.

Следует отметить, что величины углового коэффициента корреляционных уравнений для энтальпий, энтропий и энергии Гиббса кластеризации описанных выше малых ассоциатов близки к аналогичным значениям для энтальпий, энтропий и энергии Гиббса димеризации алканов и спиртов и других исследованных ранее классов ПАВ [35-37, 55, 172, 173, 200-204, 243, 327]. В этой связи частные корреляции термодинамических параметров кластеризации были объединены в общую, содержащую вклады межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий, а также вклады от взаимодействий концевых фрагментов ПАВ и метильных групп молекул алканов:

-для ассоциатов с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{Cl} = - (10,45 \pm 0,01) \cdot K_a - (1,51 \pm 0,19) \cdot n_{1,p} - (2,64 \pm 0,22) \cdot n_{2,q}$$

[N=415; R = 0.9998; S = 2,39 кДж/моль]; (7.9)

$$\Delta S_{298}^{Cl} = - (19,97 \pm 0,44) \cdot K_a - (77,42 \pm 2,30) \cdot (n_{1,p} + n_{CH_3,p} + n_{CH_3,q}) - (58,96 \pm 3,09) \cdot n_{2,q}$$

[N=415; R = 0,9975; S = 30,54 Дж/(моль·K)]; (7.10)

-для ассоциатов с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{Cl} = - (10,45 \pm 0,01) \cdot K_a - (1,42 \pm 0,12) \cdot n_{1,p} - (3,26 \pm 0,12) \cdot n_{2,q} - (2,75 \pm 0,15) \cdot n_{CH_3,p}$$

[N=429; R = 0.9999; S = 1,35 кДж/моль]; (7.11)

$$\Delta S_{298}^{Cl} = - (21,02 \pm 0,43) \cdot K_a - (69,85 \pm 2,60) \cdot (n_{1,p} + n_{CH_3,p}) - (57,82 \pm 2,90) \cdot n_{2,q} - (83,50 \pm 3,13) \cdot n_{CH_3,q}$$

[N=429; R = 0,9976; S = 28,87 Дж/(моль·K)]; (7.12)

где K_a – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом ассоциате, которое можно определить по формулам (6.4), (6.8), (7.7) и (7.8);

$n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$, а также $n_{\text{CH}_3,p}$ и $n_{\text{CH}_3,q}$ – идентификаторы взаимодействий концевых фрагментов спирта и концевых метильных фрагментов алкана в структурах смешанных кластеров, а также взаимодействий двух концевых метильных фрагментов алканов в структурах чистых кластеров алканов соответственно. Если данные взаимодействия реализуются в структуре рассматриваемого ассоциата, то значение соответствующего идентификатора равно числу взаимодействий такого типа в кластере, если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего идентификатора равно нулю. В полученных корреляционных уравнениях стандартные отклонения описания энтальпии и энтропии кластеризации смешанных ассоциатов алканов и спиртов не превысили соответствующие отклонения термодинамических характеристик для ранее исследованных классов ПАВ [35-37, 55, 172, 173, 200-204, 243, 327].

7.4. Большие и бесконечные кластеры

Прежде чем приступить к построению аддитивной схемы, позволяющей рассчитывать значения термодинамических параметров кластеризации алканов, приходящиеся на один мономер 2D-пленок в присутствии спиртов, следует рассмотреть структурные параметры данных монослоев. На рис. 7.2 и 7.3 приведены оптимизированные структуры смешанных тетрамеров алканов со спиртами, которые можно рассматривать как элементарные ячейки соответствующих чистых и смешанных монослоев. Так, расчетные в рамках метода РМЗ данные показали, что как чистые тетрамеры алканов, так и смешанные со спиртом, имеют следующие параметры (см. рис. 7.7, с): для 2D-пленки с нечетным значением $\Delta n=3$: $a_1=4.20$ и $b_1=4.54 \text{ \AA}$, $\theta_1=86^\circ$, углы наклона молекул относительно нормалей к p - и q -направлениям распространения монослоя составили $\varphi_1=8^\circ$ и $\delta_1=12^\circ$ соответственно, а угол наклона молекул

относительно нормали к поверхности раздела фаз t_1 составляет 14° ; для 2D-пленки 1 с четным значением $\Delta n=2$: $a_2=4.47$ и $b_2=4.53 \text{ \AA}$, $\theta_2=88^\circ$, углы наклона молекул относительно нормалей к p- и q-направлениям распространения монослоя составили $\varphi_2=\delta_2=10^\circ$ соответственно, а t_2 составляет 16° . Аналогичные значения геометрических параметров элементарных ячеек будут характерны и для 2D-пленок 2 алкан-спирт доменной структуры. Полученные расчетные данные довольно хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями $a=4.26 \text{ \AA}$, $b=4.81 \text{ \AA}$, $\theta=86^\circ$ и $t=22^\circ$ для мультислоев алкана $C_{24}H_{50}$ [245], а также данными для алканов различной длины цепи [386-388]. Необходимо отметить, что авторы [245] зафиксировали образование мультислоев, содержащих от 2 до 20 монослоев, для алканов с длиной цепи от 20 до 30 углеродных атомов. При этом образование монослоя характерно лишь для алкана $C_{36}H_{74}$, но структурные параметры его элементарной ячейки уже иные, нежели приведенные выше и имеют следующие значения: $a=5.0 \text{ \AA}$, $b=7.4 \text{ \AA}$, $\theta=90^\circ$, $t=0^\circ$. То есть с увеличением длины цепи алканов их элементарные ячейки изменяются от косоугольной к прямоугольной центрированной, а угол наклона молекул алканов относительно межфазной поверхности приближается к прямому. Как было установлено в [245], при добавках алифатических спиртов к алканам, содержащим от 23-24 углеродных атомов в цепи и более, возможно образование как моно-, так и бислоев, которые различаются структурно. Так, для монослоев алканов в присутствии спиртов более энергетически предпочтительной является косоугольная структура элементарной ячейки, характерная для чистых мультислоев $C_{24}H_{50}$. В то время как для бислоя присуща прямоугольная центрированная ячейка.

7.4.1. 2D-пленки 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов

Между молекулами алканов и спиртов в смешанных 2D-пленках можно выделить следующие структурные фрагменты молекул, которые вносят вклад в значения термодинамических параметров кластеризации помимо $CH\cdots HC$ -

взаимодействий, реализующихся между углеводородными цепями. Как видно из рис. 7.4 в смешанном монослое алканов и спиртов можно выделить шесть типов взаимодействий: взаимодействия, реализующиеся между концевой частью молекулы спирта и концевым метильным фрагментом алкана, как в димерах 1,р и 4,р в р-направлении распространения монослоя и димерах 2,q и 3,q в q-направлении; а также взаимодействие между двумя концевыми метильными звеньями молекул алканов (эти взаимодействия выделены пунктирными линиями). Напомним, что термодинамические параметры димеризации пар димеров Димер 1, р и Димер 4, р, а также Димер 2, q и Димер 3, q практически одинаковы, поэтому далее при расчете значений термодинамических параметров кластеризации больших и бесконечных кластеров мы будем использовать значения вкладов взаимодействий, реализующихся между концевой частью молекулы спирта и концевым СН₃-звеном алкана, как в Димере 1,р и Димере 2,q. Число данных взаимодействий в р-направлении обозначили как $n_{1,p}$, а их число в q-направлении – как $n_{2,q}$. Число взаимодействий, реализующихся между двумя СН₃-звеньями молекул алканов обозначили как $n_{CH_3,p}$ и $n_{CH_3,q}$ в обоих направлениях распространения монослоя. Из рис. 7.4 несложно определить, что число всех описанных выше взаимодействий независимо от того, каким образом расположены молекулы спиртов в монослое алканов (при условии, что молекулы спиртов не расположены рядом и полностью окружены молекулами алканов), можно выразить формулами:

$$n_{1,p} = n_{2,q} = X \cdot pq, \quad n_{CH_3,p} = q(p-1) - 2X \cdot pq, \quad n_{CH_3,q} = p(q-1) - 2X \cdot pq, \quad (7.13)$$

где X – мольная доля алканов в смешанных ассоциатах;

p и q – числа молекул, формирующих кластер в соответствующих направлениях.

Число СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся в кластерах алканов, содержащих молекулы спиртов, зависит от длины цепи данных соединений и степени погружения молекул спиртов в водную фазу. Напомним, что число

СН \cdots НС-взаимодействий K_a в парах алкан-спирт растет ступенчато до достижения максимального значения с увеличением длины цепи рассматриваемых молекул, после чего рост длин цепей соединений не влияет на число СН \cdots НС-взаимодействий. Например, если при кластеризации длинноцепочечных алканов будет использоваться короткоцепочечный спирт, то в димере алкан-спирт максимальное значение K_a будет определяться длиной цепи спирта, и наоборот, в паре короткоцепочечный алкан-длинноцепочечный спирт – длина цепи алкана будет определяющей. Учитывая формулы (6.4) и (6.8), описывающие число СН \cdots НС-взаимодействий в смешанных димерах алкан-спирт, число СН \cdots НС-взаимодействий в больших кластерах алкан-спирт от длины углеводородного радикала описывается следующими выражениями:

- для кластеров с четным Δn :

$$K_a = \left\lfloor \frac{(p-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + \left\lfloor \frac{(q-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + 2X \cdot pq \cdot \left[\min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH}}{2} \right\rfloor - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3}}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\rfloor - \frac{\Delta n}{2} \right] \right], \quad (7.14)$$

- для кластеров с нечетным Δn :

$$K_a = \left\lfloor \frac{(p-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + \left\lfloor \frac{(q-1) - 2X \cdot pq}{2} \right\rfloor + 2X \cdot pq \cdot \left[\min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH}}{2} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{\Delta n}{2} \right\rfloor \right] + \min \left[\left\lfloor \frac{n_{CH_3}}{2} \right\rfloor; \left\lfloor \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{\Delta n + 1}{2} \right\rfloor \right] \right], \quad (7.15)$$

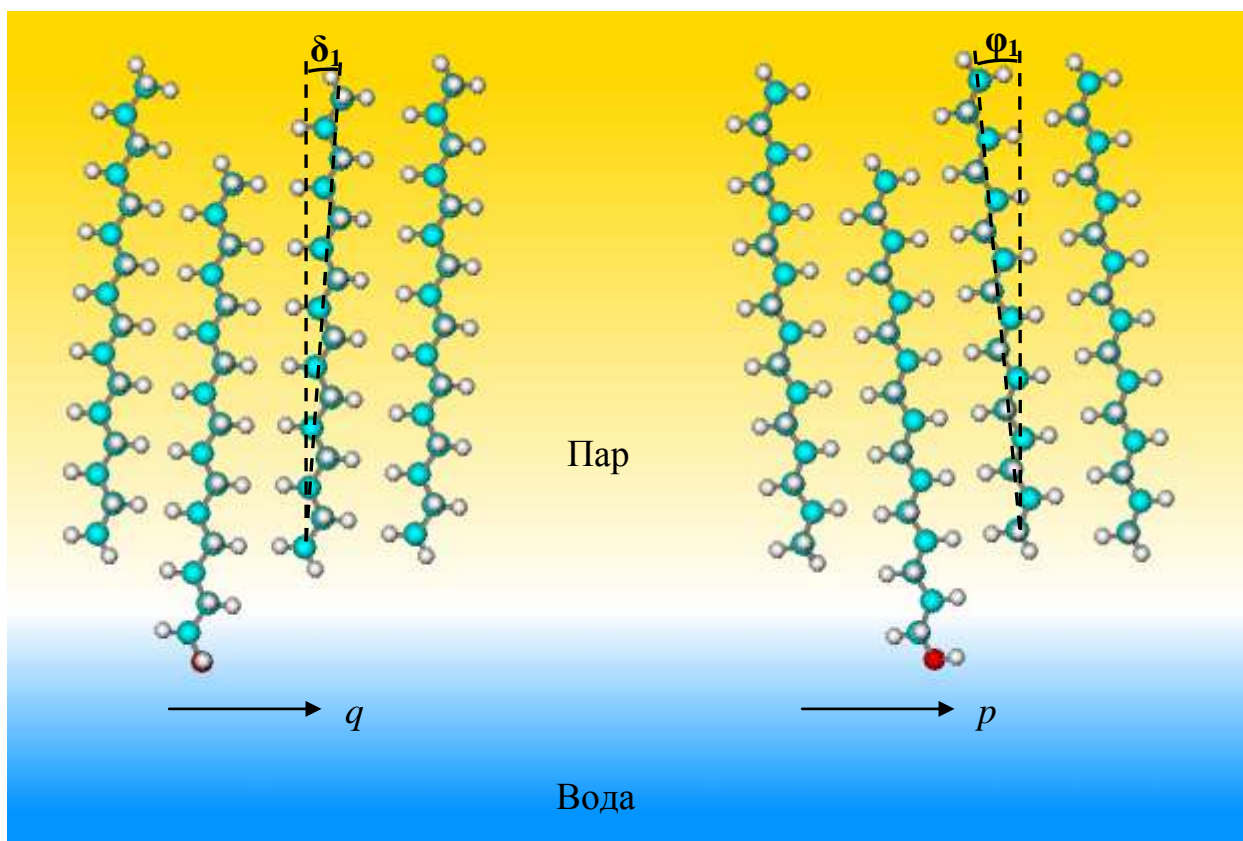
где n_{CH_3} и n_{OH} – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и спирта соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа;

Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы спирта в монослое (см. рис. 7.1).

Для перехода к параметрам 2D-пленки, приходящимся на одну молекулу мономера, необходимо разделить зависимости (7.13)-(7.15) на общее количество мономеров в кластере ($m=p \cdot q$) и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Тогда для бесконечного 2D-кластера ($p=\infty$, $q=\infty$), содержащего все описанные выше типы взаимодействий между метильными группами алканов и концевыми фрагментами спиртов, зависимости (7.13)-(7.15) приобретают следующий вид:

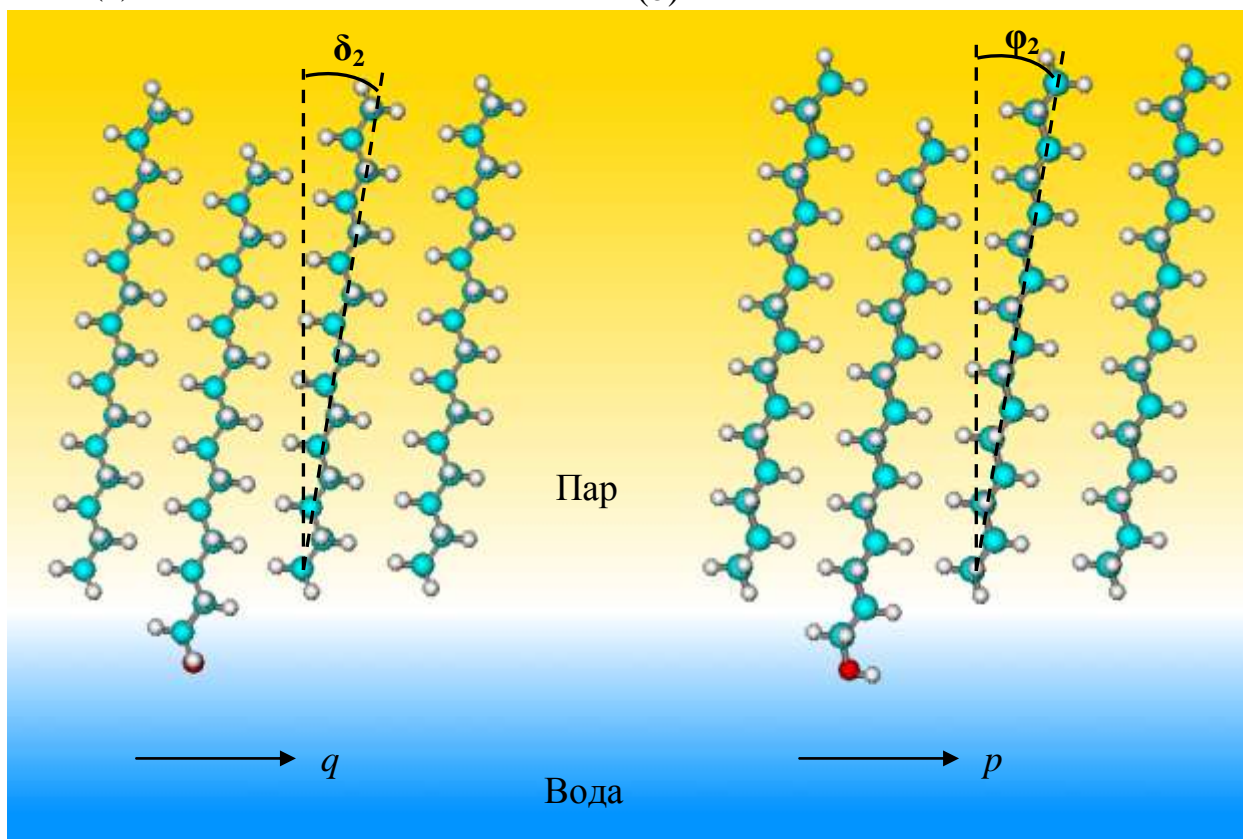
I (a)

(b)



II (a)

(b)



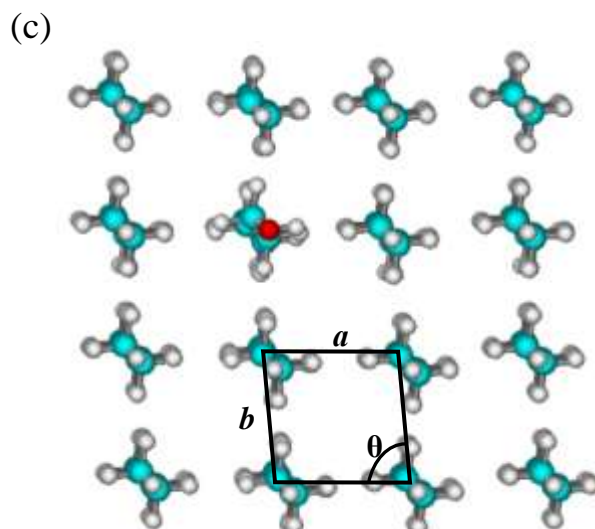


Рис. 7.7. Схематическая структура смешанного бесконечного 2D-кластера: I) с нечетным Δn и II) четным Δn ; (a) вид вдоль q -направления; (b) вид вдоль p -направления; (c) вид вдоль оси углеводородной цепи молекул

$$n_{1,p}^{\infty}/m = n_{2,q}^{\infty}/m = X, \quad n_{CH_3,p}^{\infty}/m = n_{CH_3,q}^{\infty}/m = 1 - 2X, \quad (7.16)$$

- для 2D-пленки 1 с нечетным Δn :

$$K_a^{\infty}/m = (1 - 2X) \cdot \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + 2X \cdot \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right], \quad (7.17)$$

- для 2D-пленки 1 с четным Δn :

$$K_a^{\infty}/m = 2 \cdot \left((1 - 2X) \cdot \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} + X \cdot \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right), \quad (7.18)$$

где n_{CH_3} и n_{OH} – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и спирта соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа; Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы спирта в монослое (см. рис. 7.1); X – мольная доля спиртов в монослое.

После подстановки (7.16)-(7.18) в корреляционные уравнения для расчета энтальпии и энтропии кластеризации (7.11), (7.12) получим выражения для расчета термодинамических характеристик кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономера, для бесконечных смешанных 2D-пленок алканов и спиртов, в зависимости от их длины цепи и содержания добавок спиртов в смеси.

Полученные выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

- для 2D-пленки 1 с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty} / m = -10.45 \cdot K_a^\infty / m - 8.24 \cdot X, \quad (7.19)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty} / m = -19.97 \cdot K_a^\infty / m + 36.92 \cdot X - 154.84, \quad (7.20)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m = -4.50 \cdot K_a^\infty / m - 19.24 \cdot X + 46.14, \quad (7.21)$$

- для 2D-пленки 1 с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty} / m = -10.45 \cdot K_a^\infty / m - 3.88 \cdot X - 2.75, \quad (7.22)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty} / m = -21.01 \cdot K_a^\infty / m + 51.36 \cdot X - 153.35, \quad (7.23)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m = -4.20 \cdot K_a^\infty / m - 19.19 \cdot X + 42.95, \quad (7.24)$$

где K_a^∞ / m – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , которое определяется по формулам (7.17) и (7.18) соответственно.

Зависимости изменения термодинамических характеристик кластеризации, приходящихся на одну молекулу мономеров пленки алканов, от длины их углеводородной цепи и входящих в них спиртов при 298 К проиллюстрированы на примере энергии Гиббса для монослоя алканов, содержащих $X=2, 8$ и 10 мольных % спиртов и представлены на рис. 7.8 и 7.9 для двух рассматриваемых типов структур пленок с $\Delta n=2$ и 3 соответственно. На данных рисунках приведены семейства цветных линий, представляющих зависимость энергии Гиббса кластеризации алканов в присутствии алифатических спиртов с различной длиной цепи, а также зависимости (черная сплошная и пунктирная линия), отвечающая изменению энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер пленки, для чистых монослоев алканов. Как можно видеть из данных, приведенных на рис. 7.8 и 7.9, с ростом концентрации спирта происходит расширение диапазона значений энергии Гиббса кластеризации для семейства цветных линий. Однако, в целом, влияние мольной доли спирта в рассматриваемом пределе $X=0-10\%$ слабо сказывается на процессе кластеризации алканов.

Напомним, что адсорбция алканов из паровой фазы на водной поверхности носит барьерный характер ввиду полной гидрофобности данных соединений, т.е. не каждое взаимодействие водородов метильных групп молекул алканов с поверхностными молекулами воды результативно и приводит к образованию адсорбционного слоя. Из имеющихся экспериментальных данных [245], полученных в результате рентгеноструктурного анализа, можно судить о том, что алканы с длиной цепи не менее 23-24 углеродных атомов способны к образованию моно- и мультимолекулярных пленок на поверхности воды. Такому барьерному механизму образования монослоя алканов на рис. 7.8,*a* и 7.9,*a* отвечает сплошная черная линия, характеризующая зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу алкана. Отметим, что данная зависимость проиллюстрирована лишь на одном из трех приведенных на рис. 7.8 и 7.9 графиках во избежание их загромождения.

В случае если бы адсорбция алканов протекала безбарьерно, то образование кристаллических пленок алканов на водной поверхности было бы возможно уже для соединений с длиной цепи в 12 углеродных атомов, что описывается черной пунктирной линией на рис. 7.8 и 7.9. Работы [221-228, 384] показали, что возможно протекание адсорбции гексана из паровой фазы на поверхности воды даже в отсутствие сколько-нибудь заметного количества ПАВ. При этом адсорбционное равновесие достигается в пределах 5000-8000 с. Однако судить о том, является ли полученная адсорбционная пленка мономолекулярной и конденсированной, не представляется возможным. Исследования [366] показали, что адсорбционная пленка октана на водной поверхности составляет 21 Å, что соответствует бислою молекул, расположенных вертикально относительно межфазной поверхности. Weinbach и соавт. [245] установили, что образование кристаллических моно- и мультислоев алканов характерно для соединений с длиной цепи не менее 23-24 углеродных атомов.

Роль добавок ПАВ при протекании кластеризации алканов заключается в том, что их присутствие на межфазной поверхности вода/пар алканов изменяет механизм адсорбции последних с барьерного на безбарьерный. Такая смена

механизмов объясняется следующим. Дифильность молекул ПАВ обуславливает возможность их нахождения на межфазной границе вода/пар алкана таким образом, что функциональная группа молекулы и 2-4 примыкающих к ней метиленовых фрагмента находятся в водной фазе, в то время как углеводородный радикал отталкивается от водной поверхности и находится в паровой фазе. Таким образом, молекула ПАВ служит «поплавком» для молекул алканов из паровой фазы, которые за счет образования межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между их гидрофобными цепями адсорбируются на водной поверхности. В результате каждое такое взаимодействие становится результативным, а, значит, механизм адсорбции становится безбарьерным. Такой подход согласуется с результатами экспериментальных исследований [222, 223] адсорбции гексана на поверхности водной капли в присутствии как ионогенных, так и неионогенных ПАВ разной концентрации.

Оценить величину энергетического барьера при протекании самопроизвольной кластеризации алканов можно, используя значения пороговых длин цепей алканов при их кластеризации по барьерному ($n_{\text{CH}_3}=24$) и безбарьерному ($n_{\text{CH}_3}=12$) механизму по формуле:

$$\Delta\Delta G_{298,\infty}^{Cl,barr}/m = U_i \cdot \Delta K_a^\infty/m, \quad (7.25)$$

где $\Delta K_a^\infty/m$ – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, обусловленное разницей пороговых длин цепей алканов при протекании их кластеризации по барьерному и безбарьерному механизму; U_i – вклад одного межмолекулярного $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия «а»-типа, приходящихся на одну молекулу мономера рассматриваемых 2D-пленок 1 с четным и нечетным Δn ($U_1^{odd} = -4.20$ и $U_1^{even} = -4.50$ кДж/моль).

Рассчитать $\Delta K_a^\infty/m$ для чистых монослоев алканов можно, используя формулы (7.17) и (7.18), учитывая, что мольная доля спиртов в рассматриваемых структурах 2D-кластеров 1 $X=0$. Тогда величины энергетических барьеров для

образования 2D-пленок алканов с четным и нечетным значением Δn составит 50,4 и 54,0 кДж/моль.

Как можно видеть из данных приведенных на рис. 7.8 и 7.9, энергия Гиббса кластеризации алканов, приходящаяся на одну молекулу мономера рассматриваемых 2D-пленок¹, уменьшается с ростом цепей соответствующих алканов и спиртов. При этом кластеризация алканов в структуру 2D-пленки 1 с четным $\Delta n=2$ более энергетически предпочтительна, чем в случае с нечетным значением $\Delta n=3$, поскольку в первой пленке реализуется большее число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера кластера, нежели для структуры второй пленки. Это обусловлено некоторыми различиями в структуре чистых димеров алканов, являющихся базовыми единицами монослоя, что в свою очередь сказывается на зависимостях числа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся в них (см. формулы (7.7) и (7.8)) и приходящихся на одну молекулу мономера пленки (см. формулы (7.17) и (7.18)). Поэтому зависимости термодинамических параметров кластеризации алканов носят линейный характер для структуры 2D-пленки¹ с нечетным значением Δn и ступенчатый – для пленки с четным значением Δn .

Отметим, что описанные выше закономерности изменения термодинамических параметров кластеризации алканов для рассматриваемого типа пленок с $\Delta n=2$ и 3 будут присущи и для аналогичных пленок с иным значением Δn . Т.е. зависимости термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на один мономер монослоя с четным Δn будут носить ступенчатый характер, а с нечетным Δn – линейный. При этом с ростом Δn соответствующие зависимости для пленок алканов, полученных в присутствии спиртов, будут смещаться вдоль оси абсцисс в сторону больших значений длин углеводородных цепей алканов (см. рис. 7.8, 7.9).

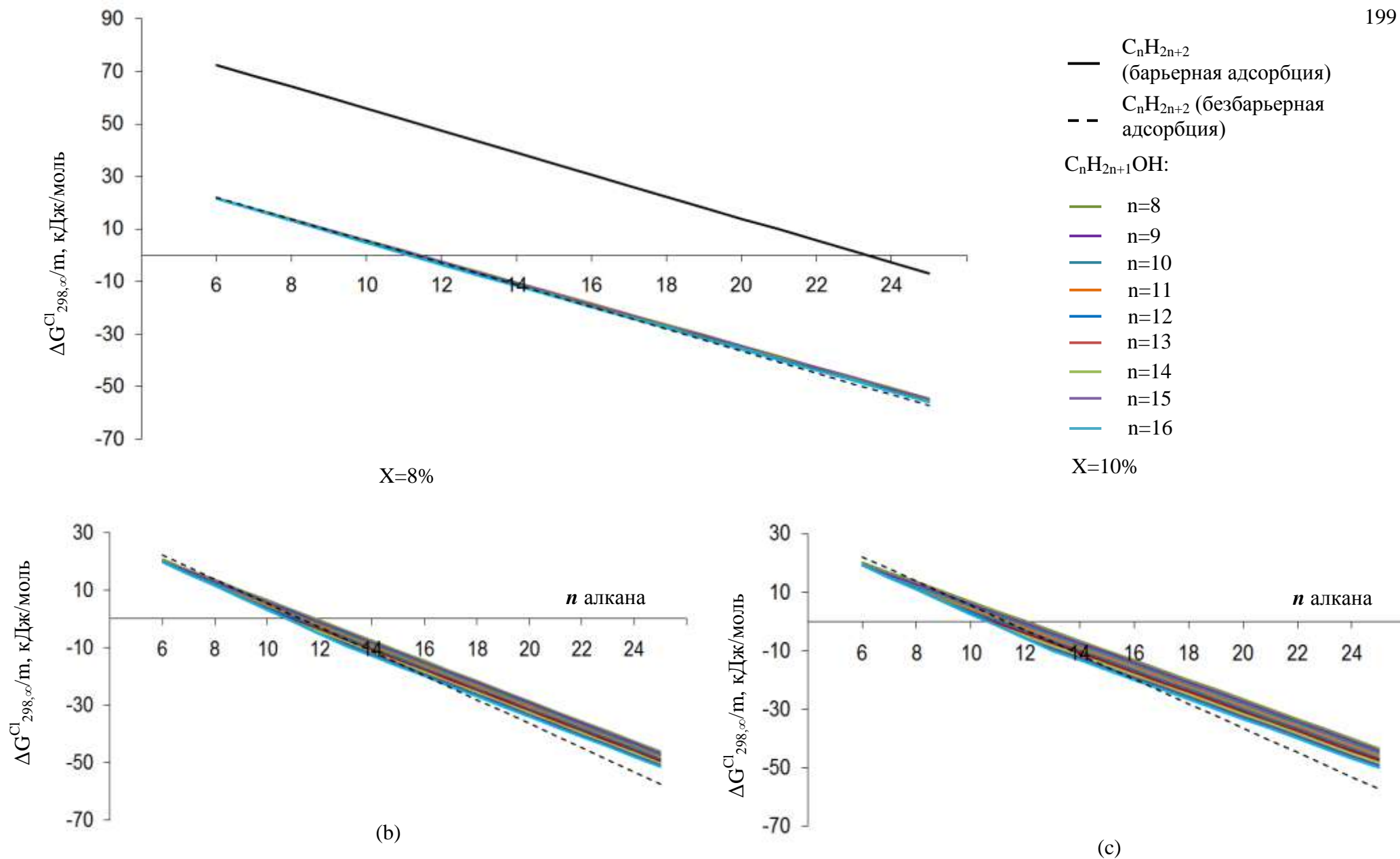


Рис. 7.8. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алканов, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания добавок спиртов и длины цепи мономеров алканов и спиртов для структуры 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$

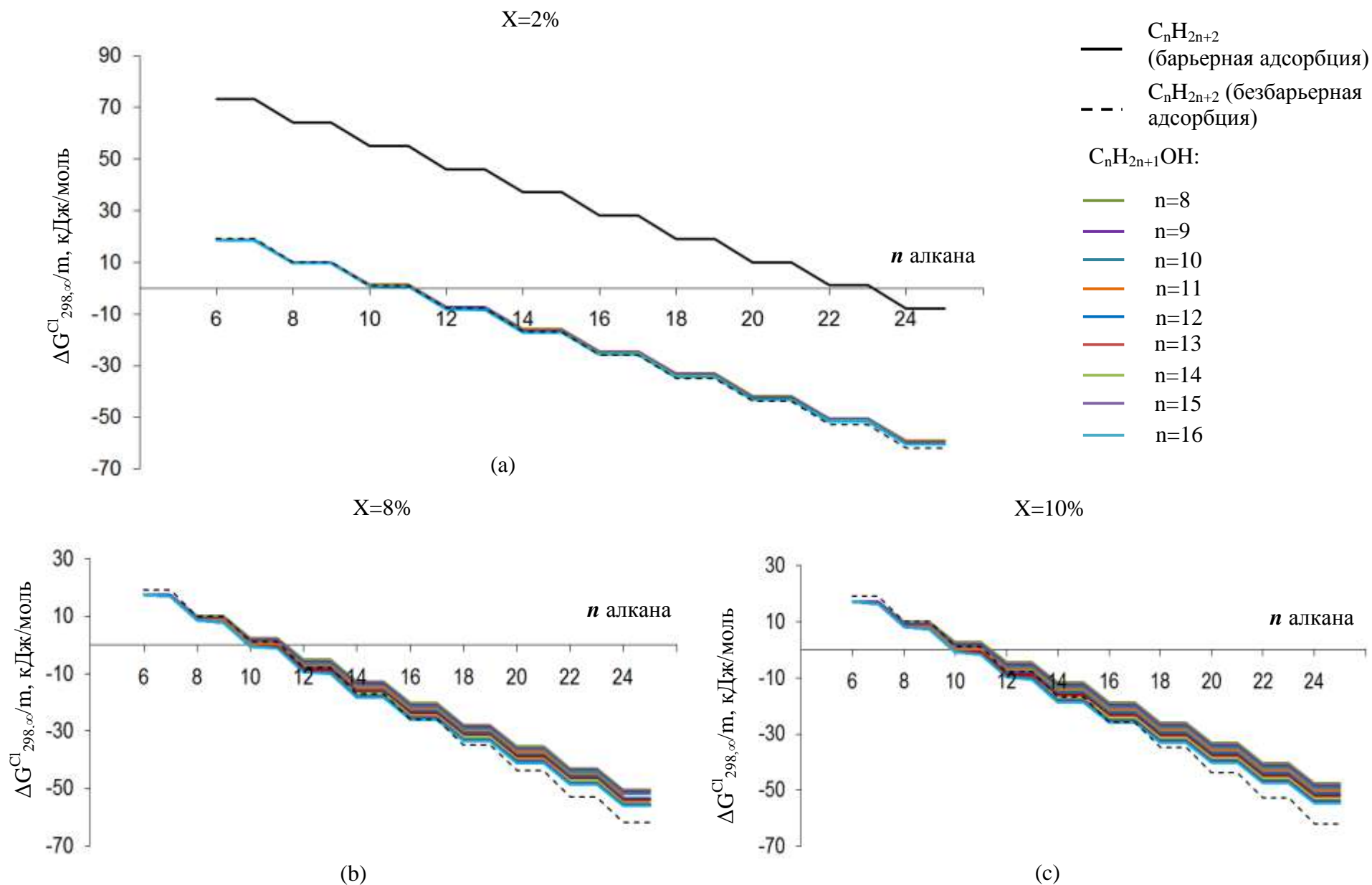


Рис. 7.9. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алканов, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания добавок спиртов и длины цепи мономеров алканов и спиртов для структуры 2D-пленки 1 с $\Delta n=2$

Описанное выше действие спиртов на протекание кластеризации алканов можно проиллюстрировать на примере гексадекана. На рис. 7.10 приведены графики зависимостей энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера 2D-пленки гексадекана с $\Delta n=2$. Видно, что протеканию кластеризации гексадекана на межфазной поверхности вода/пар способствуют спирты с длиной цепи $n_{OH} \geq 16$ углеродных атомов, причем, влияние добавок спиртов, начиная с октадеканола и далее до пентакозанола, идентично. Это связано с тем, что в смешанных димерах гексадекана и описанных выше спиртов реализуется одинаковое число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, что приводит к изоэнергетичности образования данных структур димеров, а впоследствии и более крупных кластеров вплоть до монослоя. При этом следует иметь ввиду, что с удлинением цепи алканов и укорочением длины цепи спиртов, способствующих их кластеризации, эффективность действия спиртов снижается. Это связано с тем, что в смешанных димерах реализуется меньшее число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, чем в чистых димерах алканов. При этом, чем больше разница в длинах цепей рассматриваемого спирта и алкана, а также чем более молекула спирта погружена в водную фазу, тем меньше реализуется между ними межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий.

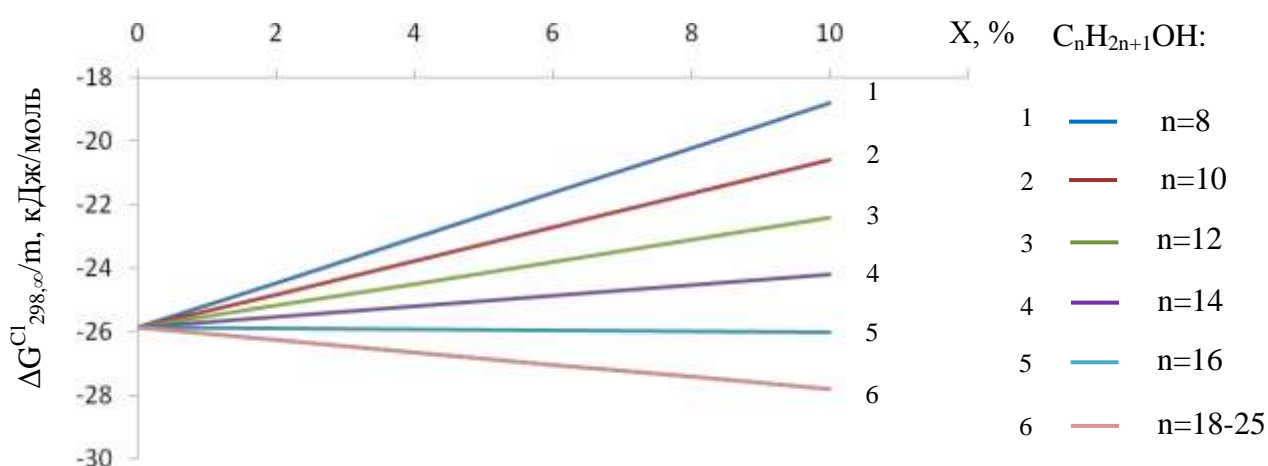


Рис. 7.10. Зависимость энергии Гиббса кластеризации гексадекана, приходящейся на одну молекулу мономера, от мольного содержания спиртов 2D-пленки 1 с $\Delta n=2$

Логично предположить, что с ростом концентрации спиртов (выше ККМ) на межфазной поверхности вода/пар алканов с формированием смешанных монослоев алкан-спирт будет конкурировать процесс кластеризации собственно спиртов. Как можно видеть на рис. 7.11, иллюстрирующего зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер 2D-пленок¹ с $\Delta n=2$ чистых спиртов и смешанных пленок спирт-алкан с мольной долей спирта $X=2\%$, уменьшение длины цепи алкана и рост длины цепи спирта приводит к тому, что более энергетически предпочтительным становится образование чистых монослоев спиртов, нежели смешанных. Это не противоречит данным [222, 223], где показано, что наиболее эффективное покрытие межфазной поверхности слоем алканов из паровой фазы характерно при средних концентрациях ПАВ порядка 0,1-1 ммоль/л, поскольку дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к формированию собственного монослоя ПАВ и уменьшению площади свободной межфазной поверхности для адсорбции алканов.

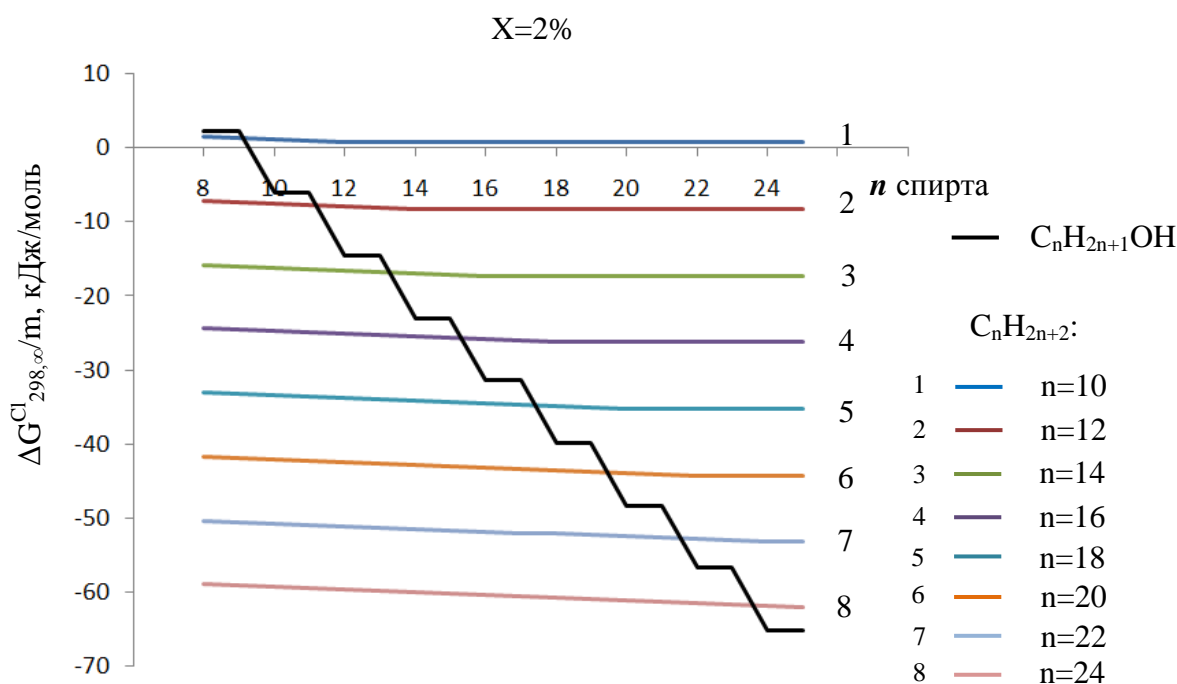


Рис. 7.11. Зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера 2D-пленки 1 с $\Delta n=2$ для чистых спиртов и алканов в их присутствии, от длины цепи соответствующих спиртов

7.4.2 2D-пленки 2 с доменным распределением спиртов среди алканов

В таких пленках дифильные молекулы образуют кластеры, окруженные молекулами алканов. При этом взаимодействия между гидрофильными частями ПАВ должны быть взяты в расчет наряду с взаимодействиями, реализующимися между метильными группами алканов. Следует отметить, что при переходе к термодинамическим параметрам кластеризации, приходящимся на один мономер таких пленок, число взаимодействий между молекулами спиртов и алканов, реализующиеся на границе доменов спирта с алканами, в пределе стремится к нулю. Поэтому термодинамические параметры кластеризации таких пленок $A_{298,\infty}^{Cl,\infty,dom}/m$ могут быть рассчитаны как средневзвешенная сумма соответствующих параметров кластеризации чистых монослоев спирта $A_{298,\infty}^{Cl,\infty,OH}/m$ и алкана $A_{298,\infty}^{Cl,\infty,CH_3}/m$. Т.е. $A_{298,\infty}^{Cl,\infty,dom}/m = X \cdot A_{298,\infty}^{Cl,\infty,OH}/m + (1-X) \cdot A_{298,\infty}^{Cl,\infty,CH_3}/m$, где X – мольная доля спирта в монослое алканов. Вклады взаимодействий, реализующихся между гидрофильными частями спиртов, в термодинамические параметры их кластеризации были оценены в нашей предыдущей работе [305]. Для энтальпии кластеризации они составили -3,12 и -7,71 кДж/моль, для энтропии -131,44 и -150,27 Дж/(моль·К) и для энергии Гиббса 36,50 и 37,07 кДж/моль для чистых пленок спиртов с четным и нечетным Δn соответственно. Тогда для смешанных доменных 2D-пленок 2 алкан-спирт с четным и нечетным значением Δn выражения для расчета энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации имеют вид:

- для 2D-пленки 2 с четным $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -10.45 \cdot K_a^\infty/m - 3.12 \cdot X, \quad (7.26)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -19.97 \cdot K_a^\infty/m + 23.4 \cdot X - 154.84, \quad (7.27)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -4.50 \cdot K_a^\infty/m - 10.09 \cdot X + 46.14, \quad (7.28)$$

- для 2D-пленки 2 с нечетным $\Delta n=3$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty,dom} / m = -10.45 \cdot K_a^\infty / m - 4.96 \cdot X - 2.75, \quad (7.29)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty,dom} / m = -21.01 \cdot K_a^\infty / m + 3.08 \cdot X - 153.35, \quad (7.30)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty,dom} / m = -4.20 \cdot K_a^\infty / m - 5.88 \cdot X + 42.95, \quad (7.31)$$

где X – мольная доля спиртов;

K_a^∞ / m – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , которое определяется как $2 \cdot \left\{ \frac{n_{\text{CH}_3}}{2} \right\}$ и $(n_{\text{CH}_3} - 1)$ соответственно.

Из анализа формул (7.19)-(7.24) и (7.26)-(7.29) можно видеть, что с одной стороны наличие молекул спиртов является более энергетически выгодным при формировании 2D-пленки 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов, нежели при формировании 2D-пленки 2 доменной структуры. Однако, с другой стороны при формировании 2D-пленки 1 реализуется меньшее число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера пленки, за счет частичной потери этих взаимодействий между молекулами спирта и алкана за счет их разной длины и смещения молекулы алкана относительно молекулы спирта на величину Δn . В то время как для 2D-пленки 2 доменной структуры число $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий K_a^∞ / m является максимально возможным для участвующих в кластеризации соединений.

Графическая зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящаяся на один мономер 2D-пленки 2 доменной структуры, проиллюстрирована на рис. 7.12 на примере более энергетически выгодного монослоя с четным $\Delta n=2$. Здесь, как и на рис. 7.9 для 2D-пленки 1 с одиночным распределением молекул спиртов среди алканов, пунктиром обозначена зависимость $\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m$ для чистых алканов в предположении, что их адсорбция протекает безбарьерно. Сравним полученные зависимости энергии Гиббса кластеризации пленок 1 и 2 с одиночным и доменным распределением спиртов среди алканов и учитывая вышеобозначенные

различия в зависимостях (7.19)-(7.24) и (7.26)-(7.29), можно сказать, что образование этих пленок является конкурирующим. Предпочтительность образования той или иной структуры 2D-пленки будет зависеть от соотношения длин цепей алканов и спиртов, участвующих в кластеризации.

7.5. Условия конкурирующей кластеризации алканов из газовой фазы на поверхности воды в присутствии неионогенных ПАВ

Термодинамическим условием протекания кластеризации алканов из паровой фазы на водной поверхности в присутствии ПАВ является то, что энергия Гиббса кластеризации пленки с одиночно внедренными в нее молекулами ПАВ $\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m$ должна быть меньше, чем энергия Гиббса кластеризации чистого алкана $\Delta G_{298,\infty}^{Cl,CH_3}/m$ в предположении, что образование пленки протекает безбарьерно. Т.е.

$$\Delta\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = \Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m - \Delta G_{298,\infty}^{Cl,CH_3}/m \leq 0. \quad (7.32)$$

X=10%

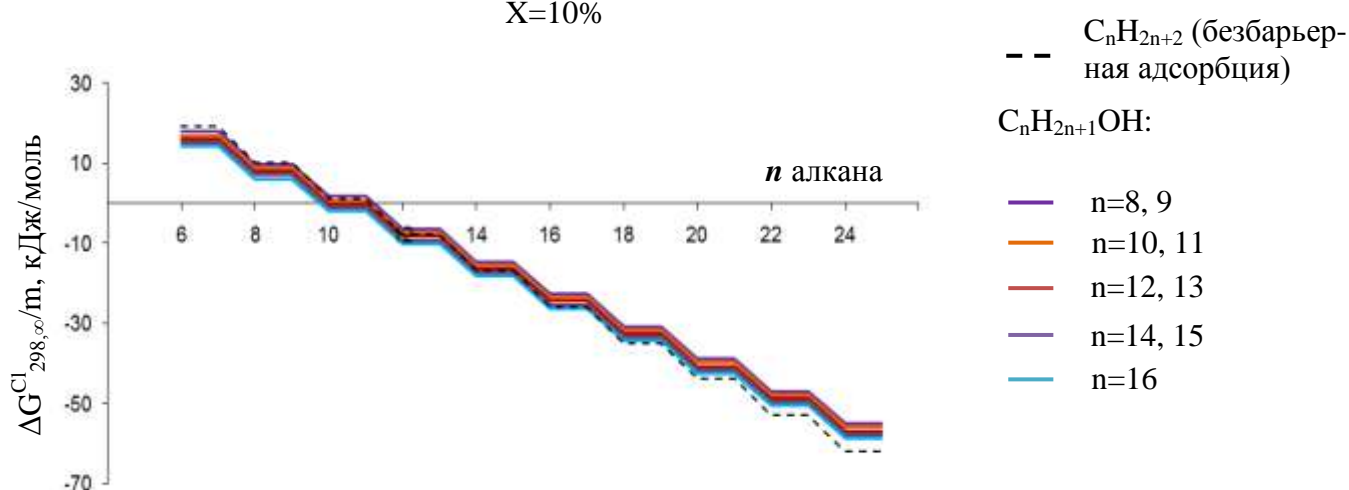


Рис. 7.12. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алканов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины цепи мономеров алканов и спиртов для 2D-пленки 2 доменной структуры с Δn=2

Очевидно, что при $X=1$, образующийся монослой будет полностью сформирован молекулами спиртов. Как уже было сказано ранее, согласно применяемой в настоящей работе схеме описания термодинамических параметров кластеризации алканов и ПАВ, мы выделяем взаимодействия концевых CH_3 -фрагментов углеводородных цепей алканов между собой и концевыми фрагментами ПАВ, погруженными в водную фазу. Тогда, используя формулы (7.21) и (7.25), полученные для 2D-пленок¹ алканов в присутствии спиртов, нетрудно получить выражения $\Delta\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m$ для аналогичных монослоев, сформированных с участием любого ПАВ:

$$\Delta\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = U_i \cdot \Delta K_a^\infty / m - 2 \cdot V_i \cdot X + 2 \cdot A_i \cdot X \leq 0, \quad (7.33)$$

где X – мольная доля ПАВ в монослое алканов;

V_i – вклады взаимодействий концевых метильных групп алканов (для 2D-пленок¹ алканов с нечетным и четным Δn , как это следует из (7.21) и (7.24), $V^{odd} = 42,95$ и $V^{even} = 46,14$ кДж/моль) в энергию Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер пленки;

U_i – вклад одного межмолекулярного $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия «а»-типа, приходящихся на одну молекулу мономера рассматриваемых 2D-пленок 1 и 2 ($U^{odd} = -4,20$ и $U^{even} = -4,50$ кДж/моль);

A_i – вклады взаимодействий концевого метильного фрагмента алкана с гидрофобной цепью молекулы ПАВ (для 2D-пленок¹ алканов с нечетным и четным Δn , как это следует из (7.21) и (7.24), $A^{odd} = 33,35$ и $A^{even} = 36,50$ кДж/моль) в энергию Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер кластера;

а $\Delta K_a^\infty / m$ – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , потерянных вследствие присутствия молекул ПАВ в монослое алканов. Значение $\Delta K_a^\infty / m$ зависит от длин цепей соответствующих алканов и ПАВ, формирующих монослой, а также мольной доли последних в смешанных 2D-пленке¹ с нечетным

и четным Δn . Рассчитать его для монослоев алканов, образованных в присутствии любого ПАВ, можно из формул (7.17) и (7.18):

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$\Delta K_a^\infty / m = 2X \cdot \left(\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_S + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right] \right) - n_{CH_3} - 1, \quad (7.34)$$

- для 2D-пленки1 с четным Δn :

$$\Delta K_a^\infty / m = 2X \cdot \left(\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_S}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_S + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right) - 2 \cdot \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}, \quad (7.35)$$

где n_{CH_3} и n_S – число углеродных атомов в углеводородной цепи алкана и ПАВ соответственно, фигурные скобки обозначают целую часть числа; Δn – число метиленовых фрагментов, на которые смещена молекула алкана относительно молекулы ПАВ в монослое (см. рис. 7.1).

В формуле (7.33) для расчета изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера пленок, при образовании смешанных монослоев алканов с одиночно распределенными в них молекулами спиртов первое слагаемое характеризует положительный вклад от уменьшения числа межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий между молекулами спиртов и алканов. Это связано с тем, что значение $\Delta K_a^\infty / m$ всегда отрицательно, поскольку молекулы алканов смещены относительно молекулы ПАВ, служащей «поплавком» при безбарьерной адсорбции их из газовой фазы. Второе слагаемое характеризует отрицательный вклад от уменьшения числа взаимодействий между концевыми метильными группами алканов в монослое. Третье – положительный вклад от взаимодействий гидрофобных цепей дифильных молекул ПАВ с концевыми метильными фрагментами алканов.

Формула (3.33) позволяет определить соотношение длин цепей спиртов и алканов, способных образовывать смешанные 2D-пленки1 при высокой поверхностной концентрации спиртов (выше ККМ) на межфазной поверхности вода/пар алканов:

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$n_{CH_3} - n_{OH} > \frac{V_{OH}^{odd} - V_{CH_3}^{odd} + 2X \cdot (V_{CH_3}^{odd} - A^{odd}) + 2X \cdot U^{odd} (\Delta n - 1)}{U^{odd} \cdot (1 - 2X)}, \quad (7.36)$$

- для 2D-пленки1 с четным Δn :

$$\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} - 2X \cdot \left[\left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - X \cdot n_{OH} \right] > \frac{V_{OH}^{even} - V_{CH_3}^{even} + 2X \cdot (V_{CH_3}^{even} - A^{even}) + 2XU^{even} \cdot \Delta n}{2U^{even}}. \quad (7.37)$$

Очевидно, что разница в длинах цепей рассматриваемых соединений может быть только целым числом, поэтому значения, полученные по формулам (7.36), (7.37) следует округлить до целого числа. Тогда, подставив в (7.36) и (7.37) все значения требуемых коэффициентов, получим, что разница в длинах цепей спиртов и алканов, при которых предпочтительное образование смешанных 2D-пленок по сравнению с чистыми пленками спиртов, увеличивается с ростом мольной доли спиртов в смешанном монослое тем быстрее, чем больше мольная доля спиртов. Для предпочтительного образования смешанных 2D-пленок1 с одиночными молекулами спиртов среди молекул алканов по сравнению с образованием чистых монослоев спиртов необходимо, чтобы длина цепей алканов превышала длину цепи спиртов более чем на 2-3 углеродных атома в рассматриваемом диапазоне мольных долей спиртов $X=0-10\%$.

Следует также рассмотреть еще одну возможность протекания совместной кластеризации алканов из паровой фазы со спиртами на водной поверхности при невысокой поверхностной концентрации спиртов. В данном случае возможно протекание двух конкурирующих процессов: образование монослоев спирт-алкан, в котором молекулы спиртов одиночно распределены и окружены молекулами алканов (2D-пленка 1), и образование монослоя, состоящего из отдельных доменов алканов и примыкающих к ним доменов спиртов (2D-пленка 2). В данном случае термодинамическим условием образования смешанного 2D-монослоя1 алканов с одиночно распределенными в нем молекулами спиртов является то, что энергия Гиббса кластеризации такой пленки $\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m$ (первое слагаемое в формуле (7.38)) должна быть меньше, чем энергия Гиббса

кластеризации 2D-монослоя2 с той же мольной долей спиртов X (второе и третье слагаемое в формуле (7.38)):

$$\Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m = \Delta G_{298,\infty}^{Cl}/m - X \cdot \Delta G_{298,\infty}^{Cl,OH}/m - (1-X) \cdot \Delta G_{298,\infty}^{Cl,CH_3}/m \leq 0. \quad (7.38)$$

Учитывая формулу (7.33):

$$\Delta K_a^\infty/m - X \cdot n_{OH} - n_{CH_3} \leq X \frac{V_i^{OH} + V_i^{CH_3} - 2A_i}{U_i}, \quad (7.39)$$

где $\Delta K_a^\infty/m$ - число межмолекулярных СН...НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленки, потерянных при ориентировании молекул алканов относительно спиртов и межфазной поверхности (см. формулы (7.34) и (7.35)).

Поскольку все члены неравенства (7.39) пропорциональны X, а также учитывая формулы для расчета $\Delta K_a^\infty/m$ (7.34) и (7.35), предыдущее неравенство может быть преобразовано в следующие неравенства:

-для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$\frac{V_{OH}^{odd} + V_{CH_3}^{odd} - 2A^{odd}}{2U^{odd}} + \Delta n - 1 \leq n_{OH} - n_{CH_3} \leq 2 - \frac{V_{OH}^{odd} + V_{CH_3}^{odd} - 2A^{odd}}{U^{odd}}; \quad (7.40)$$

-для 2D-пленки1 с четным Δn :

$$\frac{V_{OH}^{even} + V_{CH_3}^{even} - 2A^{even}}{2U^{even}} - \Delta n \leq \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} \leq \frac{V_{OH}^{even} + V_{CH_3}^{even} - 2A^{even}}{2U^{even}}. \quad (7.41)$$

Также как и в случае использования формул (7.36) и (7.37), результаты, полученные по формулам (7.40), (7.41) следует округлить до целого числа. Тогда образование 2D-пленки1 с $\Delta n=3$, в которой молекулы спирта одиночно распределены между молекулами алканов, будет характерно в случае, когда

разница в длинах цепей спирта и алкана составляет от 1 до 5 углеродных атомов. Для смешанной 2D-пленки¹ с $\Delta n=2$ эта разница длин цепей ПАВ и алканов должна быть в пределах 1-3 и 0-4 углеродных атомов для ПАВ с четным и нечетным числом углеродных атомов в цепи соответственно (см. рис. 7.13). На данном рисунке отсутствуют точки для $n_{OH} = 8-11$ и $n_{CH_3} = 10-11$, поскольку энергия Гиббса кластеризация смешанных пленок для соединений с такими длинами цепей положительна, т.е. такие монослои не образуются.

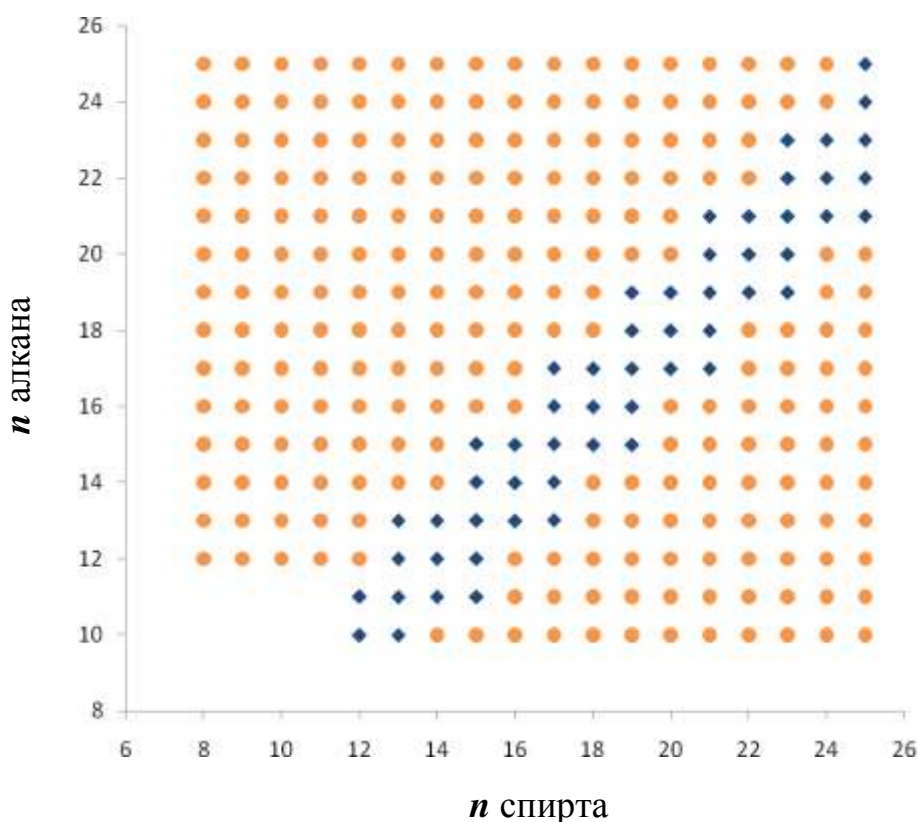


Рис. 7.13. Диаграмма состояния смешанных монослоев алканов и спиртов в зависимости от длин их цепей и мольной долей спиртов $X=8\%$:

(●) 2D-пленка 2 доменной структуры; (◆) 2D-пленка 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов

Образование смешанных 2D-пленок² спиртов и алканов, для которых характерна доменная структура, предпочтительно для соединений длинноцепочечный алкан-короткоцепочечный спирт и наоборот, поскольку в этих случаях число межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся

между молекулами соединений одного класса, будет больше, чем число этих взаимодействий между разноименными молекулами. В итоге полученный выигрыш в числе межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий будет перекрывать дестабилизирующий вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул спиртов в энергию Гиббса их кластеризации. Например, использовать додеканол для получения монослоев с одиночно распределенными молекулами спиртов среди алканов возможно лишь для декана и ундекана, тридеканол – для ряда алканов от декана до тридекана и т.д. Т.е. предпочтительное образование смешанных 2D-монослоев¹ спирт-алкан возможно в узком диапазоне длин цепей этих соединений, когда длина цепи алкана практически равна или чуть короче длины цепи соответствующего спирта. Для 2D-пленки 1 с нечетным значением $\Delta n=3$ будет характерна аналогичная картина с той лишь разницей, что область предпочтительности формирования смешанных монослоев будет иметь монотонный линейный, а не ступенчатый характер. *В итоге, образование 2D-монослоев¹ алканов в присутствии спиртов с одиночным распределением спиртов среди алканов будет протекать в случае, когда разница длин цепей алкана и соответствующего спирта не превышает 4 или 5 метиленовых фрагмента для $\Delta n=2$ и 3 соответственно. При иной разнице длин цепей рассматриваемых соединений кластеризация алканов в присутствии спиртов будет протекать через преимущественное образование смешанных 2D-пленок², содержащих смесь доменов спиртов, окруженных молекулами алканов.*

Интересным представляется выявить влияние взаимодействий между функциональными группами различных классов ПАВ на предпочтительность формирования 2D-пленок 1 и 2. Как можно видеть из анализа формул (7.40) и (7.41), чем более положительный вклад вносят взаимодействия между гидрофильными частями ПАВ в энергии Гиббса кластеризации, тем большим является интервал значений для разницы длин цепей соответствующих ПАВ и алканов для формирования 2D-пленок 1 с одиночным распределением молекул ПАВ среди алканов. Или иными словами, узкая область предпочтительности 2D-пленок 1 на рис. 7.13 (синие ромбы) будет расширяться. Например, при

использовании алифатических амидов карбоновых кислот для улучшения протекания кластеризации алканов на водной поверхности образование 2D-пленки 1 ($\Delta n=2$) с одиночным распределением ПАВ среди алканов возможно, когда $\left\{ \frac{n_s + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} \geq 5$ или $\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} - \left\{ \frac{n_s + 1}{2} \right\} \geq 3$. Еще раз отметим, что, поскольку все члены в неравенстве (7.39) пропорциональны мольной доле ПАВ, то согласно формул (7.40) и (7.41), предпочтительность образования того или иного типа пленок от нее не зависит.

ВЫВОДЫ

1. В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ установлено, что спирты способствуют самопроизвольной кластеризации алканов из паровой фазы на водной поверхности за счет смены механизма адсорбции с барьерного на безбарьерный.

2. Разработана теоретическая модель безбарьерного механизма пленкообразования, в рамках которой роль спиртов (или любых других ПАВ) заключается в том, что они действуют в качестве «поплавков», которые своей гидрофильной частью находятся в водной фазе, а гидрофобной – участвуют во взаимодействиях с молекулами алканов паровой фазы, что приводит к существенному повышению результативности соприкосновения алканов с межфазной поверхностью при адсорбции и пленкообразовании.

3. Для апробирования модели рассчитаны термодинамические и структурные параметры образования и кластеризации алканов C_nH_{2n+2} ($n_{CH_3}=6-16$) из паровой фазы на поверхности воды в присутствии алифатических спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ ($n_{OH}=8-16$) при 298 К. Показано, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на один мономер кластера, зависят от длины цепи соответствующих спиртов и алканов, мольной доли спиртов в образующихся монослоях, а также степени смещения молекул алканов относительно спиртов Δn и могут носить линейный или ступенчатый характер.

4. Рассмотрены две возможные конкурентные структуры смешанных 2D-пленок алкан-спирт: 2D-пленки 1 с одиночными молекулами спиртов, окруженными молекулами алканов (при этом агрегаты спиртов не образуются), и 2D-пленки 2, содержащие домены спиртов, окруженные молекулами алканов. Показано, что образование первого типа пленок алканов практически не зависит от того, какой из классов ПАВ присутствует на межфазной поверхности, а зависит от их мольной доли в образующемся монослое и длин цепей соединений, участвующих в кластеризации. В то время как при образовании второго типа пленок взаимодействия между гидрофильными частями молекул ПАВ

существенны и различаются для разных классов дифильных соединений. Энергетическая предпочтительность образования обоих типов пленок существенно зависит от длины цепи соединений, участвующих в кластеризации: чем длиннее углеводородная цепь соответствующих спиртов и алканов, тем ниже энергия Гиббса кластеризации образующихся монослоев, и, если длина цепи алканов мала, то пленка не образуется. В то время как концентрация ПАВ (в пределах $X=0-10\%$) слабо влияет на процесс пленкообразования.

5. Показано, что формирование описанных типов 2D-пленок является конкурентным, зависит от длин цепей ПАВ и алканов. В случае низких поверхностных концентраций спиртов образование 2D-пленок 1 алканов с одиночно распределенными молекулами ПАВ среди молекул алканов является более энергетически выгодным по сравнению с 2D-пленками 2, когда разница длин цепей алкана и соответствующего спирта не превышает 5 углеродных атомов. При этом пленкообразование алканов в присутствии спиртов возможно для алканов с длиной цепи более 10-12 углеродных атомов. При иной разнице длин цепей рассматриваемых соединений кластеризация алканов в присутствии спиртов будет протекать через преимущественное образование смешанных 2D-пленок 2, содержащих смесь доменов спиртов, окруженных молекулами алканов.

6. Чем более дестабилизирующий вклад вносят взаимодействия между гидрофильными частями ПАВ в энергию Гиббса кластеризации, тем шире диапазон разницы в длинах цепей алканов и ПАВ, когда более предпочтительным является образование 2D-пленок 1 по сравнению с 2D-пленками 2. Условия конкурентной кластеризации не зависят от мольной доли ПАВ на межфазной поверхности.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе квантово-химического подхода в рамках полуэмпирического метода РМЗ описаны термодинамические, структурные и морфологические параметры кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов.
2. Показано, что пленкообразование на поверхности раздела фаз вода/воздух является квантово-механическим эффектом. Наличие пороговой длины цепи ПАВ, обуславливающей пленкообразование, определяется энтропийным вкладом в энергию Гиббса. Величина порога пленкообразования обусловлена электронодонорными и электроноакцепторными свойствами функциональных групп, которые в свою очередь оказывают влияние на величину порога растворимости ПАВ. При этом пороговая длина углеводородной цепи для протекания кластеризации квадратично зависит от констант заместителей и величины порога растворимости.
3. Показано, что значение угла наклона молекул ПАВ в кристаллических монослоях не изменяется непрерывно, а происходит его квантование в зависимости от числа потерянных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, которое, в свою очередь, обуславливается размерами гидрофильных частей молекул, участвующих в агрегации.
4. Установлено, что с ростом температуры и уменьшением длины углеводородной цепи ПАВ усиливается дендритный рост 2D-монослоев на основе «линейных» 1D-кластеров. Формирование «линейных» 1D-кластеров связано с большим дестабилизирующим вкладом «последовательных» взаимодействий «голов» ПАВ в энергию Гиббса кластеризации, а также с потерей $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий при «последовательном» ориентировании молекул с объемными гидрофильными частями.
5. Выявлено, что регрессионные зависимости термодинамических параметров кластеризации алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/пар

алканов, приходящиеся на один мономер кластера, зависят от длины цепи соответствующих спиртов и алканов, мольной доли алканов в образующихся монослоях.

6. Установлено, что внедрение молекул алканов в монослой ПАВ на поверхности раздела фаз вода/пар алканов возможно для таких дифильных соединений, порог самопроизвольной кластеризации которых на межфазной поверхности вода/воздух составляет не менее 16 метиленовых фрагментов в цепи при формировании 2D-пленок при сдвиге молекул алканов относительно молекул ПАВ (Δn), равной 2 и 3 метиленовых звена. При этом необходимо, чтобы разность в длинах цепей ПАВ и алканов не превышала $n_s^0 - 14$ и $n_s^0 - 15$ для пленок с $\Delta n = 2$ и 3 соответственно.
7. Предложена теоретическая модель безбарьерного механизма пленкообразования алканов в присутствии алифатических спиртов (или любых других ПАВ). Суть модели заключается в том, что дифильные вещества действуют в качестве «поплавков», которые своей гидрофильной частью находятся в водной фазе, а гидрофобной – участвуют во взаимодействиях с молекулами алканов паровой фазы, что приводит к существенному повышению результативности соприкосновения алканов с межфазной поверхностью при адсорбции и пленкообразовании.
8. Рассмотрены две возможные конкурентные структуры смешанных 2D-пленок алкан-спирт: 2D-пленки 1 с одиночными молекулами спиртов, окруженными молекулами алканов (при этом агрегаты спиртов не образуются), и 2D-пленки 2, содержащие домены спиртов, окруженные молекулами алканов. Показано, что образование первого типа пленок алканов практически не зависит от того, какой из классов ПАВ присутствует на межфазной поверхности, а зависит от их мольной доли в образующемся монослое и длин цепей соединений, участвующих в кластеризации. В то время как при образовании второго типа пленок взаимодействия между гидрофильными частями молекул ПАВ существенны и различаются для разных классов дифильных соединений.

9. В случае низких поверхностных концентраций спиртов образование 2D-пленок 1 алканов является более энергетически выгодным по сравнению с 2D-пленками 2, когда разница длин цепей алкана и соответствующего спирта не превышает 5 углеродных атомов. При этом пленкообразование алканов в присутствии спиртов возможно для алканов с длиной цепи более 10-12 углеродных атомов. При иной разнице длин цепей рассматриваемых соединений кластеризация алканов в присутствии спиртов будет протекать через преимущественное образование смешанных 2D-пленок², содержащих смесь доменов спиртов, окруженных молекулами алканов. Чем более дестабилизирующий вклад вносят взаимодействия между гидрофильными частями ПАВ в энергию Гиббса кластеризации, тем шире диапазон разницы в длинах цепей алканов и ПАВ, когда более предпочтительным является образование 2D-пленок¹ по сравнению с 2D-пленками². Условия конкурентной кластеризации не зависят от мольной доли ПАВ на межфазной поверхности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stefaniu, C. X-ray investigation of monolayers formed at the soft air/water interface / Stefaniu, C.; Brezesinski, G. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 19. – P. 216-227.
2. Penfold, J. Neutron reflectivity and small angle neutron scattering: An introduction and perspective on recent progress / Penfold, J.; Thomas, R.K. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 19. – P. 198-206.
3. Jacquemain, D. Two-dimensional crystallography of amphiphilic molecules at the air-water interface / Jacquemain, D.; Wolf, S.G.; Leveiller, F. [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31. – P. 130-152.
4. Vollhardt, D. Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 19. – P. 183-197.
5. Cohen, S. H. Atomic Force Microscopy. Scanning Tunneling Microscopy / Cohen, S. H., Bray, M. T., Lightbody, M. L. – New-York: Plenum Press, 1994. – 468 p.
6. Tolstoy, V.P.; Chernyshova, I.V.; Skryshevsky, V.A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films / Tolstoy, V.P.; Chernyshova, I.V.; Skryshevsky, V.A. – New Jersey: Willey-Interscience, 2003. – 739 p.
7. Giner-Casares, J.J. Langmuir monolayers as unic physical models / Giner-Casares, J.J.; Brezesinski, G.; Möhwald, H. // *Curr. Oppin. Colloid Int. Sci.* – 2014. – V. 19. – P. 176-182.
8. Hiemenz, P.C. Principles of colloid and surface chemistry / Hiemenz, P.C. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. – 639 p.
9. Olivera, Jr., O.N. langmuir-Blodgett films – properties and possible applications / Olivera, Jr., O.N. // *Brasilian J. Phys.* – 1992. – V. 2. – P. 60-69.
10. Ramsden, J.J. Optical biosensors / Ramsden, J.J. // *J. Mol. Rec.* – 1997. – V. 10. – P. 109-120.

11. Samoylov, A.M. Peptide biosensor for recognition of cross-species cell surface markers / [Samoylov, A.M.; Samoylova, T.I.; Pathirana, S.T.; Globa, L.P.]. // *J. Mol. Rec.* – 2002. – V. 15. – P. 197-203.
12. Handbook of surface and colloid chemistry / Ed. Holmberg, K.; Shah, D.O.; Schwuger, M.J. – New-York: Willey, 2002.
 1. T. 2. – 2002. – 485 p.
13. Maran, M.C. "Green" amino acid-based surfactants / Maran, M.C.; Pinazo, A.; Perez, L.; [et al.]. // *Green Chem.* – 2004. – V. 6. – P. 233-240.
14. Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers / Schreiber, F. // *Prog. Surf. Sci.* – 2000. – V. 65. – P. 151-256.
15. Lee, K.J. Direct synthesis and bonding origins of monolayer-protected silver nanocrystals from silver nitrate through in situ ligand exchange / Lee, K.J.; Lee, Y.; Shim, I.-K.; [et al.]. // *J. Colloid Int. Sci.* - 2006. – V. 304. – P. 92-97.
16. Popescu, D.C. Template adaptability is key in the oriented crystallization of CaCO_3 / Popescu, D.C.; Smulders, M.M.J.; Pichon, B.P.; [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 14058-14067.
17. Qin, D. Fabrication of ordered two-dimensional arrays of micro- and nanoparticles using patterned self-assembled monolayers as templates / Qin, D.; Xia, Y.; Xu, B.; [et al.]. // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11 – P. 1433-1437.
18. Kumar, A. Patterning self-assembled monolayers: application in material science / Kumar, A.; Biebuyk, H.A.; Whitesides, G.M. // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 1498-1511.
19. Smith, R.K. Patterning self-assembled monolayers / Smith, R.K.; Lewis, P.A.; Weiss, P.S. // *Progr. Surf. Sci.* – 2004. – V. 75. – P. 1-68.
20. Ramanathan, M. Amphiphile nanoarchitectonics: from basic physical chemistry to advanced applications / Ramanathan, M.; Shrestha, L.K.; Mori, T.; [et al.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 10580-10611.
21. Kaplan, I.G. Intermolecular interactions / Kaplan, I.G.; Rodimova, O.V. // *Sov. Phys. Usp.* – 1978. – V. 21. – P. 918-944.

22. Tsuzuki, S. Basis set effects on the intermolecular interaction energies of methane dimers obtained by the Moeller-Plesset perturbation theory calculation / Tsuzuki, S.; Tanabe, K. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 2272-2278.
23. Williams, D. E. On the basis set superposition error in the evaluation of water dimer interactions / Williams, D. E.; Craycroft, D. J. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 6365-6366.
24. Müller-Dethlefs, K. Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory. / Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 143-167.
25. Tsuzuki, S. Estimated MP2 and CCSD(T) interaction energies of n-alkane dimers at the basis set limit: Comparison of the methods of Helgaker et al. and Feller / [Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.]. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 114304.
26. Hobza, P. Density functional theory and molecular clusters / Hobza, P.; Sýpöner, J.; Reschel, T. // *J. Comput. Chem.* - 1995. – V. 11. – P. 1315-1325.
27. Sim, F. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems / [Sim, F.; St-Amant, A.; Papoi, I.; Salahub, D. R.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 4391-4400.
28. Laasonen, K. Structures of small water clusters using gradient-corrected density functional theory / Laasonen, K.; Parinelo, M.; Car, R. [et al]. // *Phys. Lett.* – 1993. – V. 207 – P. 208-213.
29. Novoa, J. J. Evaluation of the Density Functional Approximation on the Computation of Hydrogen Bond Interactions / Novoa, J. J.; Sosa, C. // *J. Chem. Phys.* - 1995. – V. 99 – P. 15837-15845.
30. Simeon, T.M. Nature of noncovalent interactions in catenane supramolecular complexes: calibrating the MM3 force field with ab initio, DFT, and SAPT methods / Simeon, T.M.; Ratner, M.A.; Schatz, G.C. // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – P. 7918-7927.
31. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction / Grimme, S. // *J. Comput. Chem.* – 2006. – T. – V. 1787-1799.

32. Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. V. Systematic Optimization of Exchange-Correlation Functionals / Becke, A. D. // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 8554 – 8560.
33. Monteiro, N.K.V. Hydrogen – Hydrogen Bonds in Highly Branched Alkanes and in Alkane Complexes: A DFT, ab initio, QTAIM, and ELF Study / Monteiro, N.K.V.; Firme, C.L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. – 118. – P. 1730–1740.
34. Steffens, S. Temperature-dependent phase behavior and the crystal-forming nucleation process of ethyl 4-fluoro-2,3-dihydroxylate monolayers / Steffens, S.; Howeler, H.; Jodicke, T.; [et al.]. // *Langmuir.* – 2007. – V. 23 – P. 1880-1887.
35. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Aliphatic Amides at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 26358-26376.
36. Fomina, E.S. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu. B.; Vollhardt, D. [et al.]. // *Soft Matter.* – 2013. – V. 9. – P. 7601-7616.
37. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of α -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.
38. Pecul, M. Vibrational Raman and Raman Optical Activity Spectra of d-Lactic Acid, d-Lactate, and d-Glyceraldehyde: Ab Initio Calculations / Pecul, M., Rizzo, A., Leszczynski. // *J. Phys Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 11008-11016.
39. Dobbs, K. D. Reliable Reaction Enthalpies for Neutral Amide Hydrolysis and the Heat of Formation for Formamide / Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100 – P. 3965-3975.
40. Kitano, M. Molecular Structure of Acetamide as Studied by Gas Electron Diffraction / Kitano, M.; Kuchitsu, K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 46. – P. 3048-3051.
41. Godfrey, P. D. Millimeter-wave spectroscopy of biomolecules: alanine. / Godfrey, P. D.; Firth, S.; Hatherley, L. D. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 9684-9691.

42. Csaszar, A. G. Conformers of gaseous α -alanine / Csaszar, A. G. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 3541-3551.
43. Blanco, S. Gas-phase structure of alanine / [Blanco, S.; Lesarri, A.; Lopez, J. C.; Alonso, J.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 11675-11683.
44. Stepanian, S. G. Conformational behavior of α -alanine. Matrix-isolation infrared and theoretical DFT and ab initio study / [Stepanian, S. G., Reva, I. D., Radchenko, A. D., Adamowicz, L.]. // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 4623-4629.
45. Preservation of surfactant formulation / Ed. Morpeth, F. F. – New-York: Blackie Academic&Professional, 1995. – 367 p.
46. Danovich, D. Understanding the nature of the CH \cdots HC interactions in alkanes. / [Danovich, D.; Shaik, S.; Neese, F.; Echeveria, J.; Aullon, G.] // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 1977-1991.
47. Reid, B. P. Methane–methane isotropic interaction potential from total differential cross sections / Reid, B. P.; O’Loughlin, M. J.; Sparks, R. K. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P. 5656-5662.
48. Novoa, J. J. Interactions energies associated with short intermolecular contacts of C–H bonds. II. Ab initio computational study of the C–H \cdots H–C interactions in methane dime / Novoa, J. J.; Whangboo, M. H.; Williams, J. M. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – P. 4835-4841.
49. Paton, R.S. Hydrogene bonding and pi-pi stacking: how relative are force fields? A critical evaluation of force field descriptions of nonbonded interactions / Paton, R.S.; Goodman, J.M. // *J. Chem. Inf. Model.* – 2009. – V. 49. – P. 944-955.
50. Dubecky, M. Quantum Monte Carlo methods describe noncovalent interactions with subchemical accuracy / Dubecky, M.; Jurecka, P.; Derrian, R. [et al.]. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. - P. 4287-4292.
51. Wolstenholme, D. J. Comparative Study of Weak Interactions in Molecular Crystals: H-H Bonds vs Hydrogen Bonds / Wolstenholme, D. J.; Cameron, T. S. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 8970-8978.

52. Matta, C. F. Hydrogen-hydrogen bonding: A stabilizing interaction in molecules and crystals / [Matta, C. F.; Hernandez-Trujillo, J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W.]. // *Chem Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 1940-1951.
53. Vysotsky, Yu. B. Temperature Effect on the Monolayer Formation of Substituted Alkanes at the Air/Water Interface: A Quantum Chemical Approach / Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 8996 – 9006.
54. Wolstenholme, D. J. Experimental and theoretical electron density study of a highly twisted polycyclic aromatic hydrocarbon: 4-methyl-[4]helicene / Wolstenholme, D. J.; Matta, C. F.; Cameron, T. S. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 8803-8813.
55. Vysotsky, Yu. B. Transition State for Aggregation and Reorganization of Normal Fatty Alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Bryantsev, V. S.; Fainerman, V. B. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. – V. 108. – P. 8330-8337.
56. Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering interactions without borders / Desiraju, G. R. // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – V. 35. – P. 565-573.
57. Marion, A. Water interactions with hydrophobic groups: assessment and recalibration of semiempirical molecular orbital methods / Marion, A.; Monard, G.; Ruiz-Lopez, M.F. // *J. Chem. Phys.* - 2014. – V. 141. – P. 034106.
58. Tong, X. Effect of Noncovalent Interactions on Conformers of the n-Butylbenzene Monomer Studied by Mass Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy and Basis-set Convergent ab initio Computations / [Tong, X.; Cerny, J.; Muller-Dethlefs, K.; Dessent, C.E.H.]. // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. – V. 112. – P. 5866–5871.
59. Goursot, A. Interaction between n-alkane chains: applicability of the empirically corrected density functional theory for van der Waals complexes / [Goursot, A.; Mineva, T.; Kevorkyantz, R.; Talbi, D.]. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – V. 3. – P. 755-763.
60. Csonka, G.I. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function / Csonka, G.I.; Angyan, J.C. // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. – 1997. – V. 393. – P. 31-38.

61. Metzger, T.G. A computational analysis of interaction energies in methane and neopentane dimer system. / Metzger, T.G.; Ferguson, D.M. // *J. Comput. Chem.* – 1997. – V. 18. – P. 70-79.
62. Echeverria, J. Intermolecular interactions in group 14 hydrides: Beyond C - H \cdots H - C contacts. / Echeverria, J.; Aullon, G.; Alvarez, S. // *Int. J. Quantum Chem.* - 2017. - e25432.
63. Echeverria, J. Dihydrogen contacts in alkanes are subtle but not faint. / [Echeverria, J.; Aullon, G.; Danovich, D.; Shaik, S.; Alvarez, S.] // *Nature Chemistry.* – 2011. – V. 3. – P. 323-330.
64. Firouzi, R. Seeking Extremes in Molecular Design: To What Extent May Two “Non-Bonded” Hydrogen Atoms be Squeezed in a Hydrocarbon? / Firouzi, R.; Shahbazian, S. // *ChemPhysChem.* – 2016. – V. 17. – P. 51 – 54.
65. Rosel, S. London dispersion enables the shortest intermolecular hydrocarbon H \cdots H contact. / Rosel, S.; Quanz, H.; Longemann, C. [et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 7428-7431.
66. Johnson, E. R. Revealing Noncovalent Interactions. / Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sanchez, P. [et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 6498–6506.
67. Mahlanen, R. Potential energy studies on silane dimers / Mahlanen, R.; Pakkanen, T.A. // *Chem. Phys.* – 2011. – V. 382. – P. 121-126.
68. Matta, C. F. Characterization of a Closed-Shell Fluorine-Fluorine Bonding Interaction in Aromatic Compounds on the Basis of the Electron Density / Matta, C. F.; Castillo, N.; Boyd, R. J. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 3669-3681.
69. Watkins, E. K. Perfluoroalkanes: Conformational Analysis and Liquid-State Properties from ab Initio and Monte Carlo Calculations / Watkins, E. K.; Jorgensen, W. L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 4118-4125.
70. Holt, D.B. Fluoropolymer force derived from semiempirical molecular orbital calculations / [Holt, D.B.; Farmer, B.L.; Macturk, K.S.; Eby, R.K.]. // *Polymer.* – 1996. – V. 37. – P. 1847-1855.

71. Biller, M.J. A high level computational study of the CH₄/CF₄ dimer: how does it compare with the CH₄/CH₄ and CF₄/CF₄ dimers? / Biller, M.J.; Mecozzi, S. // *Molecular Physics*. – 2012. – V. 110. – P. 377–387.
72. Baba, T. Effect of perfluoroalkyl chain length on monolayer behavior of partially fluorinated oleic acid molecules at the air-water interface / [Baba, T.; Takai, K.; Takagi, T.; Kanamori, T.]. // *Chem. Phys. Lipids*. – 2013. – V. 172-173. – P. 31-39.
73. Eaton, D. F. Are fluorocarbon chains “stiffer” than hydrocarbon chains? Dynamics of end-to-end cyclization in a C₈F₁₆ segment monitored by fluorescence / Eaton, D. F.; Smart, B. E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 2821-2823.
74. Sowah-Kuma, D. Molecular-level Structure and Packing in Phase-Separated Arachidic Acid-Perfluorotetradecanoic Acid Monolayer Films. / Sowah-Kuma, D.; Fransishyn, K. M.; Cayabyab, C. [et al.] // *Langmuir*. – 2018. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02291.
75. Zhao, Y. Assessment of Model Chemistries for Noncovalent Interactions / Zhao, Y.; Truhlar, D.G. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2006. – V. 2. – P. 1009-1018.
76. Mardirossian, N. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. / Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. // *Molecular Phys.* – 2017. – V. 115. – P. 2315-2372.
77. Zhang, X. High-throughput computational screening of layered and two-dimensional materials. / Zhang, X.; Chen, A.; Zhou, Z. // *WIREs Comput Mol. Sci.* – 2018. – P. e1385.
78. Buchner, F. Experimental and Computational Study on the Interaction of an Ionic Liquid Monolayer with Lithium on Pristine and Lithiated Graphite. / Buchner, F.; Forster-Tonigold, K.; Kim, J. [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. - DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04660.
79. Robinson, B. J. / Formation of Two-Dimensional Micelles on Graphene: Multi-Scale Theoretical and Experimental Study. // Robinson, B. J.; Bailey, S.W. D.; O’Driscoll, L. J. [et al.] // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – P. 3404–3412.

80. Sedlak, R. Accuracy of quantum chemical methods for large noncovalent complexes / Sedlak, R.; Janowski, T.; Pitonak, M. [et al.]. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 3364-3374.
81. Rezac, J. Ab initio quantum mechanical description of noncovalent interactions at its limits: approaching the experimental dissociation energy of the HF dimer / Rezac, J.; Hobza, P. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – V. 10. – P. 3066-3073.
82. Grantier, J. Accuracy of several wave function and density functional theory methods for description of noncovalent interaction of saturated and unsaturated hydrocarbon dimers / Grantier, J.; Pitonak, M.; Hobza, P. // *J. Chem. Theory Comput.* - 2012. – V. 8. – P. 2282-2292.
83. Eshuis, H. A Parameter-Free Density Functional That Works for Noncovalent Interactions / Eshuis, H.; Furche, F. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 983–989.
84. Wang, L. Accurate and efficient quantum chemistry by locality of chemical interactions / Wang, L.; Prezhdo, O.V. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V. 5. – P. 4317-4317.
85. Riley, K.E. Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories / [Riley, K.E.; Pitonak, M.; Jurecka, P.; Hobza, P.]. / *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 5023-5063.
86. Brandenburg, J.G. Low-cost quantum chemical methods for noncovalent interactions / [Brandenburg, J.G.; Hochheim, M.; Bredow, T.; Grimme, S.]. // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2014. – V. 5. – P. 4275-4284.
87. Hechinger, M. What is wrong with quantitative structure-property relations mode based on three-dimensional descriptors? / Hechinger, M.; Leonard, K.; Marquardt, W. // *J. Chem. Inf. Model.* – 2012. – V. 52. – P. 1984-1993.
88. Benjamin, L. Theoretical study of the water/1,2-dichloroethane interface: structure, dynamics, and conformational equilibria at the liquid-liquid interface / Benjamin, L. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 97. – P. 1432-1445.

89. Shushkov, P.G. Dielectric properties tangential to the interface in model insoluble monolayers; theoretical assessment / [Shushkov, P.G.; Tzvetanov, S.A.; Ivanova, A.N.; Tadjer, A.V.]. // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 4615-4624.
90. Alder, B. J. Phase Transition for a Hard Sphere System / Alder, B. J.; Wainwright, T. E. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – P. 1208-1209.
91. Rapaport, D.C. Molecular-dynamics study of rayleigh-Benard convection / Rapaport, D.C. // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 24. – P. 2480-2483.
92. Mareschal, M. Molecular dynamics versus hydrodynamics in two-dimensional Rayleigh-Benard system / Mareschal, M.; Mansour, M.; Puhl, A.; Kestemont, E. // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61. – P. 2550-2553.
93. Rapaport, D.C. Eddy formation in obstructed fluid flow: A molecular-Dynamics study / Rapaport, D.C.; Clementi, E. // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57. – P. 695-698.
94. Levesque, D. Computer "experiments" on classical fluids. III. Time-dependent self-correlation functions / Levesque, D.; Verlet, L. // *Phys. Rev. A*. – 1970. – V. 2. – P. 2514-2528.
95. Alley, W.E. Generalized transport coefficients for hard spheres / Alley, W.E.; Alder, B.J. // *Phys. Rev. A*. – 1983. – V. 27. – P. 3158-3173.
96. Bareman, J.P. Collective tilt behavior in dense substrate-supported monolayers of long-chain molecules. A molecular dynamics study / Bareman, J.P.; Klein, M.L. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5202-5205.
97. Bresme, F. Computer simulation studies of Newton black films // Bresme, F.; Farauo, J. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 5127-5137.
98. Tran, D.N.H. Molecular interactions behind the synergistic effect in mixed monolayers of 1-octadecanol and ethylene glycol mono-octadecyl ether / Tran, D.N.H.; Prime, E.L.; Plazzer, M. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. – V. 117. – P. 3603-3612.
99. Tarek, M. Molecular dynamics studies of aqueous surfactants systems / Tarek, M.; Bandyopadhyay, S.; Klein, M. L. // *J. Mol. Liq.* – 1998. – V. 78. – P. 1-6.
100. Ghatee, M.H. Molecular Dynamics Simulation and Experimental Approach to the Temperature Dependent Surface and Bulk Properties of Hexanoic Acid / [Ghatee,

- M.H.; Ghanavati, F.; Bahrami, M.; Zolghadr, A.R.]. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – P. 3334–3341.
101. Urbina-Villalba, G. Molecular Dynamics Simulation of the Interfacial Behavior of a Heptane/Water System in the Presence of Nonylphenol Triethoxylated Surfactants. 1. Surface Energy, Surface Entropy, and Interaction Energies as a Function of Temperature and Surfactant Concentration / Urbina-Villalba, G.; Landrove, R.M.; Guaregua, J.A. // *Langmuir.* – 1997. – V. 13. – P. 1644 - 1652.
102. Siepmann, J.I. Domain formation and system-size dependence in simulations of self-assembled monolayers / Siepmann, J.I.; McDonald, I.R. // *Langmuir.* – 1993. – V. 9. – P. 2351-2355.
103. Jurecka, P. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs / [Jurecka, P.; Spöner, J.; Cerny, J.; Hobza, P.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 1985–1993.
104. Jalkanen, J.-P. Interaction energy surfaces of small hydrocarbon molecules / [Jalkanen, J.-P.; Pakkanen, T.A.; Yang, Y.; Rowley, R.L.]. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 5474-5483.
105. Yang, C. Surface-bulk partition of surfactants predicted by molecular dynamics simulations / Yang, C.; Sun, H. // *J. Phys. Chem. B.* - 2014. – V. 118. – P. 10695-10703.
106. LeBard, D.N. Self-assembly of coarse-grained ionic surfactants accelerated by graphic processing units / LeBard, D.N.; Levine, B.G.; Mertmann, P. [et al.]. // *Soft Matter.* – 2012. – V. 8. – P. 2385-2397.
107. Prpich, A.M. Tension at the surface: which phase is more important, liquid or vapor / Prpich, A.M.; Sheng, Y.; Wang, W. [et al.]. // *PLoS ONE.* – 2009. – V. 4. – P. e8281.
108. Xu, J. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: an interfacial tension measurement and simulation study / Xu, J.; Zhang, Y.; Wang, P. [et al.]. // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1052. – P. 50-56.

109. Yoneya, M. Molecular dynamics simulations of liquid crystal molecules at an air-water interface / [Yoneya, M.; Aoki, K.M.; Tale, Y.; Yokogame, H.]. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2004. – V. 413. – P. 161-169.
110. Pang, J. Molecular dynamics simulations of SDS, DTAB, and C12E8 monolayers adsorbed at the air/water surface in the presence of DSEP / Pang, J.; Wang, Y.; Xu, G. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 2518-2526.
111. Liu, Z.-Y. Characterizing the impact of surfactant structure on interfacial tension: a molecular dynamics study. / Liu, Z.-Y.; Wang, C.; Zhou, H. [et al.] // *J. Mol. Model.* - 2017. – V. 23. – P. 112-120.
112. Chanda, J. Molecular Dynamic Study of Surfactant Monolayers Adsorbed at the Oil/Water and Air/Water Interface / Chanda, J.; Bandyopadhyay, S. // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. – V. 110. – P. 23482-23488.
113. van Buuren, A.R. A molecular dynamics study of the decane-water interface / van Buuren, A.R.; Marrink, S.-J.; Berendsen, H.J.C. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 9206-9212.
114. Gupta, A. Molecular modelling of surfactant covered oil-water interfaces; dynamics, microstructure, and barrier for mass transport / Gupta, A.; Chauhan, A.; Kopelevich, D.I. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – P. 234709.
115. Kurtz, R.E. Langmuir monolayers of straight-chain and branched hexadecanol and eicosanol mixtures / Kurtz, R.E.; Toney, M. F.; Pople, J. A. [et al.]. // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 14005-14014.
116. Dai, Y. Molecular Dynamics Simulations of Template-Assisted Nucleation: Alcohol Monolayers at the Air - Water Interface and Ice Formation / Dai, Y.; Evans, I.S. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 10831-10837.
117. Vollhardt, D. Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D.; Fainerman, V.B. // *Adv. Coll. Interface Sci.* – 2010. – V. 154. – P. 1-19.
118. Fomina, E.S. On Hexagonal Orientation of Fatty Alcohols in Monolayers at the Air/Water Interface: Quantum-Chemical Approach / Fomina, E. S.; Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 4122 – 4130.

119. Henry, D. J. Monolayer Structure and Evaporation Resistance: A Molecular Dynamics Study of Octadecanol on Water / Henry, D. J.; Dewan, V. I.; Prime, E. L. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 3869-3875.
120. Chen, M. Temperature-dependent phase transition and desorption free energy of sodium dodecyl sulphate at the water/vapor interface: approaches from molecular dynamics simulations / [Chen, M.; Lu, X.; Hou, Q.; Zhu, Y.; Zhou, H.] // *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – P. 10600-10607.
121. Shi, W.-X. Structure, interfacial properties, and dynamics of sodium alkyl sulphate type surfactant monolayer at the water/trichloroethylene interface: a molecular dynamics simulation study / Shi, W.-X.; Guo, H.-X. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 6365-6376.
122. Tarek, M. Molecular dynamics simulation of tetradecyltrimethylammonium bromide monolayers at the air/water interface / Tarek, M.; Tobias, D.J.; Klein, M.L. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 1393-1402.
123. Matsubara, H. Effect of temperature and counterion on adsorption of imidazolium ionic liquids at air–water interface / Matsubara, H.; Onohara, A.; Imai, Y. [et al.]. // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2010. – V. 370. – P. 113–119.
124. Rodriguez, J. Surface Behavior of N-Dodecylimidazole at Air/Water Interfaces / Rodriguez, J.; Laria, D. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 908-915.
125. Han, S. Structure of Ascorbyl Palmitate Bilayers (Aspasomes) from Molecular Dynamics Simulation. / Han, S. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2018. – DOI: 10.1002/bkcs.11475.
126. Shahir, A. A. A quantification of immersion of the adsorbed ionic surfactants at liquid|fluid interfaces. / Shahir, A. A.; Nguyen, A. V.; Karakashev, S. I. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2016. – V. 509. – P. 279–292.
127. Ergin, G. Molecular Structure Inhibiting Synergism in Charged Surfactant Mixtures: An Atomistic Molecular Dynamics Simulation Study. / Ergin, G.; Lbadaoui-Darvas, M.; Takahama, S. // *Langmuir.* – 2017. – V. 33. – P. 14093-14104.

128. McMullen, R. L. Molecular dynamic simulations of Eicosanoic Acid and 18-Methyleicasonoic acid Langmuir monolayers / McMullen, R. L.; Kelty, S. P. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 10849-10852.
129. Plazzer, M.B. Comparative study of commonly used molecular dynamics force fields for modelling organic monolayers on water / [Plazzer, M.B.; Henry, D.J.; Yiapanis, G.; Yarovsky, I.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 3964-3971.
130. Karaborni, S. Computer simulations of surfactant structures / Karaborni, S.; Smit, B. // *Curr. Opin. Colloid Int. Sci.* – 1996. – V. 1. – P. 411-415.
131. Shi, L. C₁₂E₆ and SDS Surfactants Simulated at the Vacuum-Water Interface / Shi, L.; Tummala, N. R.; Striolo, A. // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 5462-5474.
132. Zhang, L. Understanding the structure of hydrophobic surfactants at the air/water interface from molecular level / Zhang, L.; Ren, T.; Wu, P. [et al.]. // *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – P. 13815-13822.
133. Prigogine, I. Recent development in the study of monolayers at the air-water interface / Prigogine, I.; Rice, S.A.; Knobler, C.M. // *Adv. Chem. Phys.* – 1990. – V. 77. – P. 397-449.
134. Bandyopadhyay, S. Monolayer of monododecyl diethylene glycol surfactants adsorbed at the air/water interface: a molecular dynamic study / Bandyopadhyay, S.; Chanda, J. // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 10443-10448.
135. Chanda, J. Molecular dynamics study of a surfactant monolayer adsorbed at the air/water interface / Chanda, J.; Bandyopadhyay, S. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – V. 1. – P. 963-971.
136. Kuhn, H. Molecular dynamics computer simulations of surfactant monolayers: monododecyl pentaethylene glycol at the surface between air and water / Kuhn, H.; Rehage, H. // *J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 103. – P. 8493-8501.
137. Kuhn, H. Molecular orientation of monododecyl pentaethylene glycol (C₁₂E₅) surfactants at infinite dilution at the air/water interface. A molecular dynamics computer simulation study / Kuhn, H.; Rehage, H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 1023-1028.

138. Wu, D. Coarse-grained molecular simulation of self-assembly for nonionic surfactants on graphene nanostructures / Wu, D.; Yang, X. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 12048-12056.
139. Srinivas, G. Molecular dynamics simulations of surfactant self-organization at a solid-liquid interface / [Srinivas, G.; Nielsen, S.O.; Moor, P.B.; Klein, M.L.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 848-853.
140. Yiapanis, G. Molecular mechanism of stabilization of thin films for improved water evaporation protection / Yiapanis, G.; Christofferson, A.J.; Plazzer, M. [et al.]. // *Langmuir.* – 2013. – V. 29. – P. 14451-14459.
141. Kartashynska, E. S. Quantum-chemical analysis of hexagonal crystalline monolayers of ethoxylated nonionic surfactants at the air/water interface / Kartashynska, E. S.; Vysotsky, Y. B.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 25129-25142.
142. Shelley, M.J. Pattern formation in a self-assembled soap monolayer on the surface of water: a computer simulation study / Shelley, M.J.; Sprik, M.; Shelley, J.C. // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – P. 626-630.
143. Dominguez, H. Mixtures of sodium dedecyl sulphate/decanol at the air/water interface by computer simulations / Dominguez, H.; Rivera, M. // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 7257-7262.
144. Baoukina, S. Computer simulations of lung surfactant. / Baoukina, S.; Tieleman, D. P. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2016. – V. 1858. – P. 2431–2440.
145. Olżyńska, A. Mixed DPPC/POPC Monolayers: All-atom Molecular Dynamics Simulations and Langmuir Monolayer Experiments. / Olżyńska, A.; Zubek, M.; Roeselova, M. [et al.] // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2016. – V. 1858. – P. 3120–3130.
146. Ivanova, N. Testing the Limits of Model Membrane Simulations—Bilayer Composition and Pressure Scaling. / Ivanova, N.; Ivanova, A. // *J. Comput. Chem.* – 2018. – V. 39. – P. 387–396.
147. Stachowicz-Kusnierz, A. Modelling lung surfactant interactions with benz[a]pyrene. / Stachowicz-Kusnierz, A.; Trojan, S.; Cwiklik, L. [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 5307-5316.

148. Hall, A. Role of glycolipids in lipid rafts: a view through atomistic molecular-dynamics simulations with galactosylceramide / [Hall, A.; Rog, T.; Karttunen, M.; Vattulainen, I.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 7797-9807.
149. Magarkar, A. Molecular dynamics simulation of inverse-phosphocholine lipids / Magarkar, A.; Rog, T.; Bunker, A. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 19444-19449.
150. Stepnienski, M. Study of PEGylated lipid layers as a model for PEGylated liposome surfaces: molecular dynamics simulation and langmuir monolayer studies / Stepnienski, M.; Pasenkiewicz-Gierula, M.; Rog, T. [et al.]. // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – P. 7788-7798.
151. Lauw, Y. Phase Behavior of Amphiphilic Lipid Molecules at Air - Water Interfaces: An Off-Lattice Self-Consistent-Field Modeling / Lauw, Y.; Kovalenko, A.; Stepanova, M. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 2119 - 2127.
152. Wei, Y. A molecular dynamics study on the dependence of phase behaviors and structural properties of two-dimensional interfacial monolayer on surface area. / Wei, Y.; Wang, H.; Xia, Q.; Yuan, S. // *Applied Surface Sci.* – 2018. – V. 459. – P. 741–748.
153. Marrink, S.J. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations / Marrink, S.J.; de Vries, A.H.; Mark, A.E. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 750-760.
154. Ardham, V. R. Atomistic and Coarse-Grained Modeling of the Adsorption of Graphene Nano flakes at the Oil – Water Interface. / Ardham, V. R.; Leroy, F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2018. – V. 122. – P. 2396–2407.
155. Howes, A. J. Monte Carlo Simulations of Lennard-Jones Nonionic Surfactant Adsorption at the Liquid/Vapor Interface / Howes, A. J.; Radke, C. J. // *Langmuir.* – 2003. – V. 23. – P. 1835-1844.
156. Jedlovszky, P. Adsorption of octyl cyanide at the free water surface as studied by Monte Carlo simulation / Jedlovszky, P.; Partay, L.B. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 5885-5895.

157. Selinger, J. V. Theory of chiral defects in Langmuir monolayers / Selinger, J. V.; Selinger, R.L.B. // *Phys. Rev. E.* – 1995. – V. 51. – P. 860-863.
158. Opps, S.B. Monte Carlo studies at model Langmuir monolayers / Opps, S.B.; Yang, B.; Gray, C.G.; Sullivan, D.E. // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 63. – P. 602-612.
159. Minkara, M. S. Monte Carlo simulations probing the liquid/vapour interface of water/hexane mixtures: adsorption thermodynamics, hydrophobic effect, and structural analysis. / Minkara, M. S.; Josephson, T.; Venteicher, C. L. [et al.] // *Mol. Phys.* – 2018. – DOI: 10.1080/00268976.2018.1471233.
160. Markutsya, S. On Brownian Dynamics Simulation of Nanoparticle Aggregation / [Markutsya, S.; Subramaniam, S.; Vigil, R.D.; Fox, R.O.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008.- V. 47. – P. 3338 - 3345.
161. Bos, M. T. A. Brownian dynamics simulation of gelation and aging in interacting colloidal systems / Bos, M. T. A.; van Opheusden, J. H. J. // *Phys. Rev. E.* – 1996 – V. 53. – P. 5044 - 5050.
162. Lodge, J. F. M. Brownian dynamics simulations of Lennard-Jones gas/liquid phase separation and its relevance to gel formation / Lodge, J. F. M.; Heyes, D. M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 437 - 448.
163. Moulτος, O. Brownian Dynamics Simulations on Self-Assembly Behavior of H-Shaped Copolymers and Terpolymers / Moulτος, O.; Gergidis, L.N.; Vlahos, C. // *Macromolecules* – 2010. – V. 43. – P. 6903–6911.
164. Lyulin, A.V. Brownian Dynamics Simulations of Dendrimers under Shear Flow / Lyulin, A.V.; Davies, G.R.; Adolf, D.B. // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – P. 3294 - 3304.
165. Suman, B. Adsorption of Charged Dendrimers: A Brownian Dynamics Study / Suman, B.; Kumar, S. // *J. Phys. Chem. B.* - 2007. – V. 111. – P. 8728 - 8739.
166. Müller, M. Biological and synthetic membranes: What can be learned from a coarse-grained description? / Müller, M.; Katsov, K.; Schick, M. // *Phys. Rep.* – 2006. – V. 434. – P. 113-176.
167. Edwards, S. F. The statistical mechanics of polymers with excluded volume / Edwards, S. F. // *Proc. Phys. Soc. London.* – 1965. – V. 85. – P. 613 - 624.

168. Matsen, M. W. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt / Matsen, M. W.; Schick, M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 2660-2663.
169. Lee, J. Y. Modeling the Self-Assembly of Copolymer-Nanoparticle Mixtures Confined between Solid Surfaces / Lee, J. Y.; Shou, Z.; Balazs, A. C. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, стр. 136103.
170. Claessens, M. M. A. E. Charged Lipid Vesicles: Effects of Salts on Bending Rigidity, Stability, and Size / Claessens, M. M. A. E.; Van Oort, B. F.; Leermakers, F. A. M. [et al.] // *Biophys. J.* – 2004. – V. 87. – P. 3882 - 3893.
171. Katsov, K. Field Theoretic Study of Bilayer Membrane Fusion: II. Mechanism of a Stalk-Hole Complex / Katsov, K.; Müller, M.; Schick, M. // *Biophys. J.* – 2006. – V. 90. – P. 915-926.
172. Vysotsky, Yu. B. The quantum-chemical approach to calculations of thermodynamic and structural parameters of formation of fatty acid monolayers with hexagonal packing at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S. [et al.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 3187-3199.
173. Vysotsky Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of trans-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2173–2282.
174. Durbin, M. K. X-ray Diffraction Study of a Recently Identified Phase Transition in Fatty Acid Langmuir Monolayers / Durbin, M. K.; Malik, A.; Ghaskadvi, R. [et al.]. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 1753-1755.
175. Vollhardt, D. Effect of Unsaturation in Fatty Acids on the Main Characteristics of Langmuir Monolayers / Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 6805-6812.
176. Hoogerbrugge, P.J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics / Hoogerbrugge, P.J.; Koelman, J.M.V.A. // *Europhys. Lett.* – 1992. – V. 19. – P. 155-160.
177. Ginzburg, V.V. Modelling the interfacial tension in oil-water-nonionic surfactant mixtures using dissipative particle dynamics and self-consistent field theory /

- Ginzburg, V.V.; Chang, K.; Jog, P.K. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 4654-4661.
178. Lin, Y.-L. Effects of molecular architectures and solvophobic additions on the aggregative properties of polymeric surfactants / [Lin, Y.-L.; Wu, M.-Z.; Sheng, Y.-J.; Tsao, H.-K.] // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – P. 104905.
179. Kranenburg, M. Phase behavior and induced interdigitation in bilayers studied with dissipative particle dynamics / Kranenburg, M.; Venturoli, M.; Smit, B. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 11491-11501.
180. Shillcock, J.C. Equilibrium structure and lateral stress distribution of amphiphilic bilayers from dissipative particle dynamics simulations / Shillcock, J.C.; Lipowsky, R. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 5048-5061.
181. Wang, Z. Investigation of the interfacial properties of surfactants with different structures at the oil/water interface using dissipative particle dynamics / [Wang, Z.; Li, Y.; Guo, Y.; Zhang, H.] // *J. Dispersion Sci. Technol.* – 2013. – V. 34. – P. 1020-1028.
182. Yamamoto, S. Dissipative particle dynamics study of spontaneous vesicle formation of amphiphilic molecules / Yamamoto, S.; Maruyama, Y.; Hyodo, S. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 5842-5849.
183. Noro, M.G. Application of Dissipative Particle Dynamics to Materials Physics Problems in Polymer and Surfactant Science / Noro, M.G.; Meneghini, F.; Warren, P.B. // *ACS Symposium Series.* – 2009. – V. 861. – P. 242-257.
184. Rekvig, L. Chain length dependencies of the bending modulus of surfactant monolayers / Rekvig, L.; Hafskjold, B.; Smit, B. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 116101.
185. Vishnyakov, A. Prediction of the critical micelle concentration of nonionic surfactants by dissipative particle dynamics simulation / Vishnyakov, A.; Lee, M.-T. Neimark, A.V. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 797-802.
186. Wang, S. Numerical simulations on effects of ionic/nonionic surfactant on oil-water interface using dissipative particle dynamics. / Wang, S.; Zhao, J.; Li, X. [et al.] // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* – 2017. – DOI: 10.1002/apj.2070.

187. Pool, R. Can purely repulsive potentials predict micelle formation correctly? / Pool, R.; Bolhuis, P.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 941-948.
188. Groot, R.D. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation / Groot, R.D. // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 7493-7502.
189. Li, X. Shape transformations of membrane vesicles from amphiphilic triblock copolymers: a dissipative particle dynamics simulation study / [Li, X.; Pivkin, I.V.; Liang, H.; Karniadakis, G.E.] // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – P. 3195-3200.
190. Li, Z. Kinetics of diblock copolymer micellization by dissipative particle dynamics / Li, Z.; Dormidontova, E.E. // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – P. 3521-3531.
191. Groot, R.D. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / Groot, R.D.; Warren, P.B. // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 4423-4435.
192. Wijmans, C.M. Phase behavior of monomeric mixtures and polymer solutions with soft interaction potentials / Wijmans, C.M.; Smit, B.; Groot, R.D. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 7644-7654.
193. Centeno, R. C. Surfactant chain length and concentration influence on the interfacial tension of two immiscible model liquids: a coarse-grained approach. / Centeno, R. C.; Bustamante-Rendón, R. A.; Hernández-Fragoso, J. S. [et al.] // *J. Mol. Model.* – 2017. – V. 23. – P. 306-313.
194. Pons-Siepermann, I.C. Design of patchy particles using quaternary self-assembled monolayers / Pons-Siepermann, I.C.; Glotzer, S.C. // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6. – P. 3919-3924.
195. Walther, A. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications / Walther, A.; Müller, A. H. E. // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5194–5261.
196. Maiti, A. Bead-bead interaction parameters in dissipative particle dynamics: relation to bead-size, solubility parameter, and surface tension / Maiti, A.; McGrother, S. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 1594-1601.

197. Ortiz, V. Dissipative particle dynamics simulations of polymarsomes / Ortiz, V.; Nielsen, S.O.; Discher, D.E. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109 - P. 17708-17714.
198. Vysotsky, Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Vysotsky, Yu. B.; Bryantsev, V. S.; Fainerman, V. B. [et al.]. // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2002. – V. 209. – P. 1-14.
199. Vysotsky, Yu.B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the 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.
200. 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. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 4717-4730.
201. Vysotsky, Yu.B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interfac / Vysotsky, Yu.B.; Belyaeva, E.A.; Vollhardt, D. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 4347-4359.
202. 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. [et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 11. – P. 15342-15349.
203. 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. [et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 5374-5381.
204. Vysotsky Yu. B. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B.; Shved A. A.; Belyaeva E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 13235–13248.

205. Vysotsky, Yu. B. A quantum chemical model for assessment of the temperature dependence in monolayer formation of amphiphiles at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Fainerman, V. B. [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 11623-11628.
206. Vysotsky, Yu. B. Analysis of Temperature and Alkyl Chain Length Impacts on the Morphological Peculiarities of Nonionic Surfactant Clusterization. A Quantum Chemical Approach / Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E. S.; Belyaeva, E. A. [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 18404–18413.
207. Vollhardt, D. Dynamic and Equilibrium Surface Pressure of Adsorbed Dodecanol Monolayers at the Air/Water Interface / Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Emrich, G. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 8536-8543.
208. Dynarowicz-Łatka, P. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers / Dynarowicz-Łatka, P.; Dhanabalanb, A.; Oliveira, O.N., Jr. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 91. – P. 221–293.
209. Vollhardt, D. Effect of Hydroxyl Group Position and System Parameters on the Features of Hydroxystearic Acid Monolayers / Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D.A. // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 7670 – 7677.
210. Dutta, P. Studies of monolayers using synchrotron X-ray diffraction / Dutta, P. // *Curr. Opp. Solid Mater. Sci.* – 1997. – V. 2. – P. 557-562.
211. Weinbach, S. P. Effect of cosolvent on the lateral order of spontaneously formed amphiphilic amide two-dimensional crystallites at the air-solution interface / Weinbach, S. P.; Jacquemain, D.; Leveiller, F., Kjaer, K. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 11110-11118.
212. Weissbuch, I. Separation of enantiomers and racemate formation in two-dimensions crystals at the water surface from racemic α -amino acid amphiphiles: design and structure / Weissbuch, I.; Berfeld, M.; Bouwman, W. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 933-942.
213. Thoma, M. Ellipsometry and X-ray Reflectivity Studies on Monolayers of Phosphatidylethanolamine and Phosphatidylcholine in Contact with n-Dodecane, n-

- Hexadecane, and Bicyclohexyl / Thoma, M.; Schwendler, M.; Baltes, H. [et al.]. // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 1722-1728.
214. Knobler, C.M. Phase Transitions in Monolayers / Knobler, C.M.; Desai, R. C. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1992. – V. 43. – P. 207-236.
215. Kadam, M. M. Interfacial and Thermodynamic Properties of Anionic-Nonionic Mixed Surfactant System: Influence of Hydrophobic Chain Length of the Nonionic Surfactant / Kadam, M. M.; Sawant, M. R. // *Journal of Dispersion Science & Technology*. – 2006. – V. 27. – P. 861-868.
216. Wolfrum, K. Vibrational Sum-Frequency Dpectroscopy of an Adsorbed Monolayer of Hexadecanol on Water. Destructive Interference of Adjacent Lines / Wolfrum, K., Laubereau, A. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 228. – P. 83-88.
217. Gutierrez-Campos, A. Domain Growth, Pattern, Formation, and Morphology Transitions in Langmuir Monolayers. A New Growth Stability / Gutierrez-Campos, A.; Diaz-Leines, G.; Castillo, R. // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. – P. 5034-5046.
218. Hossain, Md. M. Effect of temperature on the surface phase behavior of n-hexadecyl dihydrogen phosphate in adsorption layers at the air–water interface / Hossain, Md. M.; Iimura, K.; Kato, T. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – P. 298. – P. 348–355.
219. Islam, N. Thermodynamic Study In Surface Adsorption and Micelle Formation of Poly (Ethylene Glycol) Mono-N-Tetradecyl Ethers / Islam, N.; Kato, T. // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 7201-7205.
220. Hoffmann, F. Appearance and Disappearance of Dendritic and Chiral Patterns in Domains of Langmuir Monolayers Observed with Brewster Angle Microscopy / Hoffmann, F.; Stine, K. J.; Hühnerfuss, H. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 240 - 252.
221. Javadi, A. Adsorption of Alkanes from the Vapour Phase on Water Drops Measured by Drop Profile Analysis Tensiometry / [Javadi, A.; Moradi, N.; Möhwald, H.; Miller, R.]. // *Soft Matter*. – 2010. – V. 6 – P. 4710-4714.

222. Fainerman, V.B. Study of the Co-Adsorption of Hexane from the Gas Phase at the Surface of Aqueous C10EO8 Drops / Fainerman, V.B.; Aksenenko, E.V.; Kovalchuk, V.I. [et al.]. // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7. – P. 7860-7865.
223. Javadi, A. Alkane Vapor and Surfactants Co-Adsorption on Aqueous Solution Interfaces / Javadi, A.; Moradi, N.; Fainerman, V.B. [et al.]. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2011. – V. 391. – P. 19-24.
224. Fainerman, V.B. Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides at Water/Alkane Interfaces: Competitive Adsorption of Alkanes and surfactants / Fainerman, V.B.; Mucic, N.; Pradines, V. [et al.]. // *Langmuir*. 2013 r., T. 29, стр. 13783-13789.
225. Mucic, N. Adsorption Layer Properties of Alkyltrimethylammonium Bromides at Interfaces between Water and Different Alkanes / Mucic, N.; Kovalchuk, N.M.; Aksenenko, E.V. [et al.]. // *J. Colloid Int. Sci.* – 2013. – V. 410. – P. 181-187.
226. Fainerman, V.B. Thermodynamics of Adsorption of Ionic Surfactants at Water/Alkane Interfaces / Fainerman, V.B.; Aksenenko, E.V.; Mucic, N. [et al.]. // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10. – P. 6873-6887.
227. Mucic, N. Mixed Adsorption Layers at the Aqueous C_nTAB Solution/Hexane Vapour Interface / Mucic, N.; Moradi, N.; Javadi, A. [et al.]. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2014. – V. 442. – P. 50-55.
228. Mucic, N. Effect of Partial Vapor Pressure on The Co-Adsorption of Surfactants and Hexane at the Water/Hexane Interface / Mucic, N.; Moradi, N.; Javadi, A. [et al.]. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2015. – V. 480. – P. 79-84.
229. Kraack, H. The Structure and Phase Diagram of Langmuir Films of Alcohols on Mercury / Kraack, H.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S. [et al.]. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 5386-5395.
230. Williams, D. E. Nonbonded H···H repulsion energy from *ab initio* SCF calculations of methane, ammonia, water, and methanol dimers / Williams, D. E.; Craycroft, D. J. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 6365-6373.

231. Vladimirova, K. G. Theoretical study of structure and electronic absorption spectra of some Schiff bases and their zinc complexes / Vladimirova, K. G.; Freidzon, A. Ya.; Kotova, O.V. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 11123-11130.
232. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Bryantsev, V. S.; Fainerman, V. B. // *Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 121-131.
233. Минкин, В. И. Теория строения молекул / Минкин, В. И.; Симкин, Б. Я.; Миняев, Р. М. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
234. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / Соловьев, М.Е.; Соловьев, М.М. – Москва: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
235. Hobza, P. Accurate *ab initio* calculations on large van der Waals clusters / Hobza, P. // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* – 1997. – V. 93. – P. 257-287.
236. Ferreira, M. L. Computational study of the structure and behavior of aqueous mixed system sodium unsaturated carboxylate-dodecyltrimethyl ammonium bromide / [Ferreira, M. L.; Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 17600-17606.
237. Dynarowicz-Latka, P. Structural investigation of Langmuir and Langmuir-Blodgett monolayers of semifluorinated alkanes / Dynarowicz-Latka, P.; Perez-Moralez, M.; Monoz, E. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 6095-6100.
238. Dai, L. Intelligent Macromolecules for Smart Devices: from Materials Synthesis to Device Applications / Dai, L. – London: Springer-Verlag, 2004. – 496 p.
239. Lee, Y. S. Self-assembly and nanotechnology a force balance approach / Lee, Y. S. – Ohio: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2008. – 344 p.
240. Vysotsky, Yu. B. Quantization of the Molecular Tilt Angle of Amphiphile Monolayers at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E. S.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 5523-5533.
241. Stewart, J. J. MOPAC 2000.00 Manual / Stewart, J. J. – Tokyo: Fujitsu Limited, 1999. – 554 p.
242. 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. [et al.]. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 326. – P. 339-346.
243. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 2264–2281.
244. Lenne, P.-F. Growth of Two-Dimensional Solids in Alcohol Monolayers in the Presence of Soluble Amphiphilic Molecules / Lenne, P.-F.; Bonosi, F.; Renault, A. [et al.]. // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – P. 2306-2310.
245. Weinbach, S. P. Self-assembled Crystalline Monolayers and Multilayers of n-Alkanes on the Water Surface / Weinbach, S. P.; Weissbuch, I.; Kjaer, K. [et al.]. // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 857-862.
246. Majewski, J.; Popovitz-Biro, R.; Bouwman, W. G.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. The Structural Properties of Uncompressed Crystalline Monolayers of Alcohols $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=13-31$) on Water and Their Role as Ice Nucleators / Majewski, J.; Popovitz-Biro, R.; Bouwman, W. G. [et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 1995. – V. 1. – P. 304-311.
247. Aveyard, R.; Carr, N.; Slezok, H. Monolayers of mono- and dioxyethylene dodecyl ethers at air–water and alkane–water interfaces / Aveyard, R.; Carr, N.; Slezok, H. // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 2742-2746.
248. Tsay, R.-Y. Observation of G–LE and LE–LC Phase Transitions of Adsorbed 1-Dodecanol Monolayer from Dynamic Surface-Tension Profiles / Tsay, R.-Y.; Wu, T.-F.; Lin, S.-Y. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 18623-18629.
249. Braun, R. A sum-frequency study of the two-dimensional phase transition in a monolayer of undecanol on water / Braun, R.; Casson, B. D.; Bain, C. D. // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 245. – P. 326-334.
250. Melzer, V. Structure formation and phase transitions in Gibbs and Langmuir monolayers of amphiphilic acid amides / Melzer, V.; Vollhardt, D.; Weidemann, G. [et al.]. // *Phys. Rev. E.* – 1998. – V. 57. – P. 901-908.

251. Vollhardt, D. Phase transition in adsorption layers at the air–water interface / Vollhardt, D. // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1999. – V. 79. – P. 19-57.
252. Bonosi, F. Control of Surface Crystallization of 1-Alcohol Monolayers by pH Changes in the Water Subphase / Bonosi, F.; Renault, A.; Berge, B. // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 784-787.
253. Berge, B. Ellipsometry Study of 2D Crystallization of 1-Alcohol Monolayers at the Water Surface / Berge, B.; Renault, A. // *Europhys. Lett.* – 1993. – V. 21. – P. 773-778.
254. Islam, N. Influence of Temperature and Alkyl Chain Length on Phase Behavior in Langmuir Monolayers of Some Ethoxylated Nonionic Surfactants / Islam, N.; Kato, T. // *J. Coll. Int. Sci.* – 2006. – V. 294. – P. 288-294.
255. Prime, E. L. Rational Design of Monolayers for Improved Water Evaporation Mitigation / Prime, E. L.; Tran, D. N. H.; Plazzer, M. [et al.]. // *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – V. 415. – P. 47-58.
256. Lu, J. R. Surfactant Layers at the Air/Water Interface Structure and Composition / Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Penfold, J. // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 2000. – V. 84. – P. 143-304.
257. Pollard, M. L. Phase Behavior of Sparingly Soluble Polyethoxylate Monolayers at the Air-Water Surface and its Effect on Dynamic Tension / [Pollard, M. L.; Pan, R.; Steiner, C.; Maldarelli, C.] // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 7222-7234.
258. Shukla, R. N. Film Pressure-Area Isotherms of Monolayers of Diethylene and Triethylene Glycol Monoctadecyl Ether and Diethylene Glycol Monododecyl Ether on Water / Shukla, R. N.; Gharpurey, M. K.; Biswas, A. B. // *J. Coll. Int. Sci.* – 1967. – V. 23. – P. 1-8.
259. Ramirez, P. Equilibrium and Surface Rheology of Two Polyoxyethylene Surfactants (C_iEO_j) Differing the Number of Oxyethylene Groups / Ramirez, P.; Perez, L. M.; Trujillo, L. L. [et al.]. // *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2011. – V. 375. – P. 130-135.

260. Kellner, B. M. J., Cadenhead, D. A. Monolayer Studies of Methyl Hydroxyhexadecanoates / Kellner, B. M. J., Cadenhead, D. A. // *Chem. Phys. Lipids.* – 1979. – V. 23. – P. 41-48.
261. Nutting, G. C.; Harkins, W. D. Pressure-Area Relations of Fatty Acid and Alcohol Monolayers / Nutting, G. C.; Harkins, W. D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V. 61. – P. 1180–1187.
262. Mingotaud, A. F. Handbook of Monolayers / Mingotaud, A. F.; Mingotaud, C.; Patterson, L. K. – San Diego, CA: Academic Press, Inc., 1993.
V. 1. – 1993. – 1385 p.
263. O'Brien, K. C. Polymerization of 16-heptadecenoic acid monolayers / O'Brien, K. C.; Rogers, C. E.; Lando, J. B. // *Thin Solid Films.* – 1983. – V. 102. – P. 131-140.
264. Bishop, D. G. Monolayer properties of chloroplast lipids / Bishop, D. G.; Kenrick, J. R.; Bayston, J. H. [et al.]. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1980. – V. 602. – P. 248-259.
265. Peltonen, J. P. The influence of light on the properties of fatty acid-poly(3-octylthiophene) Langmuir-Blodgett films / Peltonen, J. P.; Rosenholm, J. B. // *Thin Solid Films.* – 1989. – V. 179. – P. 543-547.
266. Tomoasia-Cotisel, M. Insoluble mixed monolayers: III. The ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface / Tomoasia-Cotisel, M.; Zsako, J.; Mocanu, A. [et al.]. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1987. – V. 117. – P. 464-476.
267. Glazer, J. Monolayer properties of elaidyl alcohol / Glazer, J.; Goddard, E. D. // *J. Chem. Soc.* – 1950. – P. 3406-3408.
268. Vollhardt, D. Effect of interfacial molecular recognition of non-surface-active species on the main characteristics of monolayers / Vollhardt, D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 116. – P. 63 – 80.
269. Koyano, H. Effect of Melamine-Amphiphile Structure on the Extent of Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Networks Incorporating Barbituric Acid / Koyano, H.; Bissel, P.; Yoshihara, K. [et al.]. // *Chem.-Eur. J.* – 1997. – V. 3. – P. 1077-1082.

270. Vollhardt, D. Molecular Recognition of Dissolved Pyrimidine Derivatives by a Dialkyl Melamine-Type Monolayer / Vollhardt, D.; Liu, F.; Rudert, R. // *Chem. Phys. Phys. Chem.* – 2005. – V. 6. – P. 1246-1250.
271. Vollhardt, D. Interfacial Molecular Recognition of Dissolved Thymine by Medium Chain Dialkyl Melamine-Type Monolayers / [Vollhardt, D.; Liu, F.; Rudert, R.; He, W.]. // *J. Phys. Chem.* – 2005. – V. 109. – P. 10849-10857.
272. Fainerman, V. B. Molecular Recognition Kinetics of Nonsurface Active Pyrimidine Derivatives Dissolved in the Aqueous Subphase by an Amphiphilic Melamine Type Monolayer: A Theoretical Approach / [Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Aksenenko, E. V.; Liu, F.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 14137-14143.
273. Vollhardt, D. Thermodynamic and Structural Characterization of Amphiphilic Melamine-type Monolayers / Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Liu, F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 11706-11711.
274. 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.
275. Pascher, I. Molecular arrangement in sphingolipids. Conformation and hydrogen bonding of ceramide and their implication on membrane stability and permeability / Pascher, I. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1976. – V. 455. – P. 433-451.
276. Baret, J. F. The different types of isotherm exhibited by insoluble fatty acid monolayers. A theoretical interpretation of phase transitions in the condensed state / Baret, J. F.; Hasmonay, H.; Firpo, J. L.; Dupin, J. J.; Dupeyrat, M. // *Chem. Phys. Lipids.* – 1982. – V. 30. – P. 177-187.
277. Menger, F. M. Chain-substituted lipids in monomolecular films. The effect of polar substituents on molecular packing / [Menger, F. M.; Richardson, S. D.; Wood, M. G.; Sherrod, M. J.]. // *Langmuir.* – 1989. – V. 5. – P. 833-838.
278. Huda, M. S. Phase Behavior of Bipolar Fatty Acid Monolayers / Huda, M. S.; Fujio, K.; Uzu, Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1996. – V. 69. – P. 3387-3394.
279. Jacobi, S. Monolayer studies of methyl vic-dihydroxyoctadecanoates / Jacobi, S.; Chi, L. F.; Plate, M. [et al.]. // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 327. – P. 180-184.

280. Overs, M. Assembly of New vic-Dihydroxyoctadecanoic Acid Methyl Esters at the Air–Water Interface / Overs, M.; Fix, M.; Jacobi, S. [et al.]. // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 1141-1148.
281. Bergström, S. The Monoketo- and Monohydroxyoctadecanoic Acids. Preparation and Characterization by Thermal and X-ray Methods / Bergström, S.; Aulin-Erdtman, G.; Rolander, B. [et al.]. // *Acta Chem. Scand.* – 1952. – V. 6. – P. 1157-1174.
282. Kellner, B.M. Monolayer studies of hydroxyhexadecanoic acids / Kellner, B.M.; Cadenhead, D.A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. 63. – P. 452-460.
283. Matuo, H. Mixed monolayer studies of 12-hydroxyoctadecanoic acid and its esters / [Matuo, H.; Rice, D.K.; Balthasar, D.M.; Cadenhead, D.A.] // *Chem. Phys. Lipids*. – 1982. – V. 30. – P. 367-380.
284. Asgharian, B. Bipolar/Monopolar Conformational Transitions of Selected Hydroxyoctadecanoic Acids and Esters: A Fluorescence Microscopy Study / Asgharian, B.; Cadenhead, D.A. // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 677-681.
285. Siegel, S. Effect of the hydroxy group position on the monolayer characteristics of hydroxypalmitic acids / Siegel, S.; Vollhardt, D.; Cadenhead, D. A. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2005. – V. 256. – P. 9-15.
286. Vollhardt, D. Effect of Hydroxyl Group Position and System Parameters on the Features of Hydroxystearic Acid Monolayers / Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D. A. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 7670-7677.
287. 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.
288. 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.
289. Wiedemann, G. Disorder in Langmuir Monolayers. 1. Disordered Packing of Alkyl Chains / [Wiedemann, G., Brezesinski, G., Vollhardt, D., Möhwald, H.]. // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 6485-6492.

290. Weidemann, G. Disorder in Langmuir Monolayers: 2. Relation between Disordered Alkyl Chain Packing and the Loss of Long-Range Tilt Orientational Order / Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D. [et al]. // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 2901-2910.
291. Bouloussa, O. Chiral discrimination in N-tetradecanoylalanine and N-tetradecanoylalanine/ditetradecanoylphosphatidylcholine monolayers / Bouloussa, O.; Dupeyrat, M. // *Biochim. Biophys. Acta - Biomembranes*. – 1988. – V. 938. – P. 395-402.
292. Nandi, N. Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers / Nandi, N.; Vollhardt, D. // *Chem. Rev.* - 2003. – V. 103. – P. 4033-4075.
293. Jarvis, N. L. Surface Viscosity of Monomolecular Films of Long-Chain Aliphatic Amides, Amines, Alcohols, and Carboxylic Acids / Jarvis, N. L. // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – P. 1789-1797.
294. Taylor, R. The geometry of the N–H···O=C hydrogen bond. 3. Hydrogen-bond distances and angles / Taylor, R.; Kennard, O.; Versichel, W. // *Acta Cryst. B*. – 1984. – V. B40. – P. 280-288.
295. Handbook of aqueous solubility data / Ed. Yalkowsky, S. H.; He, Y.; Jain, P. – New-York: CRC Press, 2010. – 1622 p.
296. Kenn, R.M. Mesophases and crystalline phases in fatty acids monolayers / Kenn, R.M.; Bohm, C.; Bibo, A.M. [et al.]. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 2092-2097.
297. Itaya, A. Preparation of monolayers and stacked layers of 1-octadecanethiol / Itaya, A.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. // *Langmuir*. – 1989. – V. 5. – P. 1123–1126.
298. Handbook of chemistry and physics / Ed. Lide, D. R. – Florida: CRC Press, 2009. – 2804 p.
299. Ter Minassian-Saraga, L. Recent work on spread monolayers, adsorption and desorption / Ter Minassian-Saraga, L. // *J. Colloid Sci.* – 1956. – V. 11. – P. 398-418
300. Smith, T. J. Monolayers on water: I. A theoretical equation for the liquid expanded state / Smith, T. J. // *Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 23. – P. 27-35.

301. Harkins, W. D. Molecular Interaction in Monolayers: Viscosity of Two-Dimensional Liquids and Plastic Solids. V. Long Chain Fatty Acids / Harkins, W. D.; Boyd, E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V. 61. – P. 1188-1195.
302. Harkins, W. D. The Thermodynamics of Films: Energy and Entropy of Extension and Spreading of Insoluble Monolayers / Harkins, W. D.; Fraser, T. Y.; Boyd, E. // *J. Chem. Phys.* – 1940. – V. 8. – P. 954
303. Dean, J. Lange's Handbook of Chemistry / Dean, J. – New-York: McGraw-Hill, Inc., 1999. – 1291 p.
304. Griffiths, D. J. Introduction to Electrodynamics / Griffiths, D. J. – Glenview, IL: Pearson Education, 2013. – 624 p.
305. Vysotsky, Yu.B. On the Inclusion of Alkanes into the Monolayer of Aliphatic Alcohols at the Water/Vapor of Alkanes Interface. A Quantum-Chemical Approach / Vysotsky, Yu.B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E.A. [et al.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 2159-2176.
306. Hammett, L. P. Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants / Hammett, L. P. // *Chem. Rev.* – 1935. – V. 17. – P. 125–136.
307. Palm, V. A. The Foundations of the Quantitative Theory of Organic Reactions (in Russian) / Palm, V. A. – Leningrad: Khimiya, 1977. – 359 p.
308. Vysotskii, Yu.B. Effect of chemical substitution on the ionization potentials and electron affinity of systems with conjugated bonds / Vysotskii, Yu.B. // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 1982. – V. 17. – P. 363-371.
309. Vysotskii, Y.B. Effect of a chemical substituent on the electronic spectra of conjugated systems / Vysotskii, Y.B. // *Optika I Spektroskopiya.* – 1978. – V. 44. – P. 1025-1028.
310. Mestechkin, M.M. Calculation of enthalpies of formation of conjugated hydrocarbons in π -electron approximation of SCF MO LCAO method / Mestechkin, M.M.; Vysotskii, Y.B. // *Journal of Structural Chemistry.* – 1983. – V. 24. – P. 476-478.
311. Свойства органических соединений / Под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

312. Guyot-Sionnest, P. Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Langmuir Film: Study of Molecular Orientation of a Two-Dimensional System / Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R. // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59. – P. 1597-1600.
313. Knock, M. M. Sum-frequency Spectroscopy of Surfactant Monolayers at the Oil-Water Interface / Knock, M. M.; Bell, G. R.; Hill, E. K. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 10801-10814.
314. Eliash, R. Structure and Reactivity in Langmuir Films of Amphiphilic Alkyl Esters of α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Eliash, R.; Weissbuch, I.; Weygund, M. J. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 7228-7240.
315. Wang, J.-L. Two-Dimensional Structures of Crystalline Self-Aggregates of Amphiphilic Alcohols at the Air-Water Interface as Studied by Grazing Incidence Synchrotron X-Ray Diffraction and Lattice Energy Calculations / Wang, J.-L.; Leveiller, F.; Jacquemain, D. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 1192-1204.
316. Riviere, S.; Henon, S.; Meunier, J.; Schwartz, D. K.; Tsao, M.-W.; Knobler, C. M. Textures and Phase Transitions in Langmuir Monolayers of Fatty Acids. A Comparative Brewster Angle Microscope and Polarized Fluorescence Microscope Study. *J. Chem. Phys.* 1994. – V. 101. – P. 10045-10051.
317. Hönig, D.; Overbeck, G. A.; Möbius, D. Morphology of Pentadecanoic Acid Monolayers at the Air/Water Interface Studied by BAM. *Adv. Mater.* 1992. – V. 4. – P. 419–424.
318. Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Bringezu, F.; De Meijere, K.; Möhwald, H. Comparing Molecular Packing and Textures of Langmuir Monolayers of Fatty Acids and Their Methyl and Ethyl Esters. *J. Phys. Chem. B.* – 1998 r., T. 102, стр. 148-153.
319. Nandi, N. Molecular Origin of the Intrinsic Bending Force for Helical Morphology Observed in Chiral Amphiphilic Assemblies: Concentration and Size Dependence / Nandi, N.; Bachi, B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 11208-11216.

320. Förster, G. Chain Packing Modes in Crystalline Surfactant and Lipid Bilayer / Förster, G.; Meister, A.; Blume, A. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2001. – V. 6. – P. 294-302.
321. Alonso, C. Modifying Calf Lung Surfactant by Hexadecanol / Alonso, C.; Bringezu, F.; Brezesinski, G. [et al.]. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 1028-1035.
322. Bringezu, F. Changes in Model Lung Surfactant Monolayers Induced by Palmitic Acid / [Bringezu, F.; Ding, J.; Brezesinski, G.; Zasadzinski, J. A.]. // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 4641-4648.
323. Ulman, A. Formation and Structure Of Self-Assembled Monolayers / Ulman, A. // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 1533-1554.
324. Iwamoto, M. Tilting Phase Transition of Langmuir Monolayers: a Competition Between Steric Repulsion and Interaction of Dipolar Molecules with Liquid Surface / Iwamoto, M; Wu, C.-X.; Zhong-can, O.-Y. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 312. – P. 7-13.
325. Kuzmenko, I. Detection of Chiral Disorder in Langmuir Monolayers Undergoing Spontaneous Chiral Segregation / Kuzmenko, I.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 2657-2661.
326. Kewalramani, S. Effect of Divalent Cations on Phase Behavior and Structure of a Zwitterionic Phospholipid (DMPC) Monolayer at The Air-Water Interface / Kewalramani, S.; Hlaing, H.; Ocko, B. M. [et al.]. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 489-495.
327. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Semi-empirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B.; Bryantsev, V. S.; Boldyreva, F. L. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 10. – P. 454-462.
328. Steed, J. W. *Supramolecular chemistry* / Steed, J. W.; Atwood, J. L. – New-York: John Wiley&Sons, Ltd, 2007. – 1002 p.
329. Jeffry, G. A. *An introduction hydrogen bonding* / Jeffry, G. A. – Oxford: Oxford University Press, 1997. – 303 p.

330. Johann, R. The effect of headgroup interactions on structure and morphology of arachidic acid monolayers / [Johann, R.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Möhwald, H.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 2957-2965.
331. Shih, M.C. Pressure and pH dependence of the structure of a fatty acid monolayer with calcium ions in the subphase / Shih, M.C.; Bohanon, T.M.; Mikrut, J.M. [et al.]. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – P. 1556-1559.
332. Kundu, S. Fatty acid monolayer dissociation and collapse: Effect of pH and cations / Kundu, S.; Langevin, D. // *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2008. – V. 325. – P. 81–85.
333. Forth, J. Temperature- and pH-Dependent Shattering: Insoluble Fatty Ammonium Phosphate Films at Water – Oil Interfaces. / Forth, J.; French, D. F.; Gromov, A.V.; King, S.; [et al.] // *Langmuir.* – 2015. – V. 31. – P. 9312–9324.
334. Stine, K. J. Brewster Angle Microscopy / Stine, K. J. // *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* – New-York: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. – P. 1-29.
335. Schwartz, D. K. Direct Observations of Transitions between Condensed Langmuir Monolayer Phases by Polarized Fluorescence Microscopy / Schwartz, D. K.; Knobler, C. M. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 8849-8851.
336. Percovits, S. Cloverleaf Monolayer Domains / Percovits, S.; McConnel, H. M. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 381-388.
337. Flores, A. Pattern Formation and Morphology Evolution in Langmuir Monolayers / [Flores, A.; Corvera-Poire, E.; Garza, C.; Castillo, R.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 4824-4835.
338. Witten, T. A. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon / Witten, T. A.; Sander, L. M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – V. 47. – P. 1400-1403.
339. Witten, T. A. Diffusion-limited aggregation / Witten, T. A.; Sander, L. M. // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27. – P. 5686-5697.
340. Akamatsu, S. Two-dimensional dendritic growth in Langmuir monolayers of D-myristoyl alanine / Akamatsu, S.; Bouloussa, O.; To, K.; Rondelez, F. // *Phys. Rev. A.* – 1992. – V. 46. – P. R4504-4507.

341. Miller, R. Diffusion Limited growth of crystalline domains in phospholipid monolayers / Miller, R.; Möhwald, H. // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – P. 4258-4265.
342. Crisofolini, L. Microscopic structure of crystalline Langmuir monolayers of hydroxystearic acids by X-ray reflectivity and GID: OH group position and dimensionality effect / [Crisofolini, L.; Fontana, M.P.; Boga, C.; Konovalov, O.]. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 11213-11219.
343. Iimura, K. Two-Dimensional Dendritic Growth of Condensed Phase Domains in Spread Monolayers of cis-Unsaturated Fatty Acids / [Iimura, K.; Yamauchi, Y.; Tsuchiya, Y.; Kato, T.]. // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 4602 - 4609.
344. Parazak, D. P. Fluorescence Microscopy Study of Chiral Discrimination in Langmuir Monolayers of N-Acylvaline and N-Acylalanine Amphiphiles / [Parazak, D. P.; Uang, J. Y.-J.; Turner, B.; Stine, K. J.]. // *Langmuir*. - 1994. – V. 10. – P. 3787-3793.
345. Bruinsma, R. Flow-controlled growth in Langmuir monolayers / Bruinsma, R.; Rondelez, F.; Levine, A. // *Eur. Phys. J. E.* – 2001. – V. 6. – P. 191-200.
346. Brener, E. Morphology diagram of possible structures in diffusional growth / [Brener, E.; Müller-Krumbhaar, H.; Temkin, D.; Abel, T.]. // *Physica A.* – 1998. – V. 249. – P. 73-81.
347. Tikhonov, A. M. Vaporization and Layering of Alkanols at the Oil/Water Interface / Tikhonov, A. M.; Schlossman, M. L. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – P. 375101.
348. Tikhonov, A. M. Molecular Ordering and Phase Transitions in Alkanol Monolayers at the Water–Hexane Interface / Tikhonov, A. M.; Pingali, S. V.; Schlossman, M. L. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 11822.
349. Thoma, M. Thermodynamic Relation of an Insoluble Monolayer at the Oil/Water Interface and at the Air/Water Interface in Contact with Oil / Thoma, M.; Möhwald, H. // *Langmuir*. – 1995. – V. 11. – P. 2881-2888.

350. Tamam, L. Modification of deeply buried hydrophobic interfaces by ionic surfactants / Tamam, L.; Pontoni, D.; Sapir, Z. [et al.]. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 2011. – V. 108. – P. 5522-5525.
351. Zhang, Z. X-Ray Scattering from Monolayers of $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2OH$ at the Water–(Hexane Solution) and Water–Vapor Interfaces / Zhang, Z.; Mitrinovic, D. M.; Williams, S. M. [et al.]. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 7421-7432.
352. Schlossman, M. L. Molecular Ordering and Phase Behavior of Surfactants at Water–Oil Interfaces as Probed by X-Ray Surface Scattering / Schlossman, M. L.; Tikhonov, A. M. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2008. – V. 59. – P. 153-177.
353. Lin, B. Phase diagram of a lipid monolayer on the surface of water / Lin, B.; Shin, C.; Bohanon, T. M. [et al.]. // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – P. 191-194.
354. Knobler, C. M. Recent Developments in the Study of Monolayers at the Air–Water Interface / Knobler, C. M. // *Adv. Chem. Phys.* – 1990. – V. 77. – P. 397-449.
355. Als-Nielsen, J. Principles and applications of grazing incidence X-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air–water interface / Als-Nielsen, J.; Jacquemain, D.; Kjaer, K. [et al.]. // *Phys. Rep.* – 1994. – V. 246. – P. 251-331.
356. Jacquemain, D. Crystal structure of self-aggregates of insoluble aliphatic amphiphilic molecules at the air–water interface. An X-ray synchrotron study / Jacquemain, D.; Leveiller, F.; Weinbach, S. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 7684-7691.
357. Tikhonov, A.M. Surfactant and Water Ordering in Triacontanol Monolayers at the Water–Hexane Interface / Tikhonov, A.M.; Schlossman, M. L. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 3344-3347.
358. Miranda, P.B. Interaction of water with a fatty acid Langmuir film / Miranda, P.B.; Du, Q.; Shen, Y.R. // *Chem. Phys. Lett.* - 1998. – V. 286. – P. 1-8.
359. Legrand, J.F. X-ray grazing incidence studies of the 2D crystallization of monolayers of 1-alcohols at the air–water interface / Legrand, J.F.; Renault, A.; Konovalov, O. [et al.]. // *Thin Solid Films.* – 1994. – V. 248. – P. 95-99.
360. Stull, D. R. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* / Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. – New-York: John Wiley & Sons, 1969. – 865 p.

361. Boyd, E. Energy Relations in Monolayer Formation: The Spreading of Long-Chain Fatty Acids on Aqueous Surfaces / Boyd, E. // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62. – P. 536-541.
362. Dinarowicz-Latka, P. Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface / Dinarowicz-Latka, P.; Kita, K. // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1999. – V. 79. – P. 1-17.
363. Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* / Somasundaran, P. – Pennsylvania: Taylor & Francis, 2006. – 8032 p.
364. Gaines, G. L., Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid - Gas Interfaces* / Gaines, G. L., Jr. – New-York: Interscience, 1966. – 386 p.
365. Aveyard, R. Interaction of Alkanes with Monolayers of Nonionic Surfactants / [Aveyard, R.; Binks, B.P.; Fletcher, P.D.I.; MacNab, J.R.] // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 2515-2524.
366. Kwon, O.-S. Formation of n-Alkane Layers at the Vapor/Water Interface / Kwon, O.-S.; Jing, H.; Shin, K. [et al.]. // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 12249-12253.
367. Hauxwell, F. A Study of the Surface of Water by Hydrocarbon Adsorption / Hauxwell, F.; Ottewill, R. H. // *J. Colloid Interface Sci.* - 1970. – V. 34. – P. 473-479.
368. Richmond, P. A Theoretical Study of Hydrocarbon Adsorption on Water Surfaces Using Lifshitz Theory / Richmond, P.; Ninham, B. W.; Ottewill, R. H. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1973. – V. 45. – P. 69-80.
369. Pfohl, T. Ellipsometric Study of the Wetting of Air/Water Interfaces with Hexane, Heptane, and Octane from Saturated Alkane Vapors / Pfohl, T.; Möhwald, H.; Riegler, H. // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 5285-5291.
370. Del Cerro, C. The Behavior of Pentane, Hexane, and Heptane on Water / Del Cerro, C.; Jameson, G. J. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 78. – P. 362-375.
371. Pethica, B.A. Lateral Intermolecular Forces in the Physisorbed State: Surface Field Polarization of Benzene and n-Hexane at the Water/ and Mercury/Vapor Interfaces / Pethica, B.A.; Glasser, M. L. // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 944-949.

372. Li, M. Formation of an Ordered Langmuir Monolayer by a Non-Polar Chain Molecule / [Li, M.; Acero, A.A.; Huang, Zh.; Rice, S.A.]. // *Nature*. – 1994. – V. 367. – P. 151-153.
373. Broniatowski, M. Two-Dimensional Miscibility between a Semifluorinated Hydrocarbon and Hydrogenated Alcohols / Broniatowski, M.; Nieto-Squarez, M.; Vila-Romeu, N. [et al.]. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – V. 249. – P. 3-9.
374. Small, D.M. *The Physical Chemistry of lipids: Handbook of Lipid Research*. V. 4. / Small, D.M. – New-York: Plenum Press, 1986. – 672 p.
375. Tabe, Y. Can Hydrophobic Oils Spread on Water as Condensed Langmuir Monolayers? / Tabe, Y.; Yamamoto, T.; Nishiyama, I. [et al.]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 12089-12092.
376. Jacquemain, D. Correlation Between Observed Crystalline Self-Assembly of Fluorocarbon and Hydrocarbon Amphiphiles at the Air-Water Interface and Calculated Lattice Energy. Determination of Electrostatic Properties of the CF_2 Group From a Low Temperature X-Ray Diffraction / Jacquemain, D.; Wolf G. S.; Leveiller, F. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 9983-9989.
377. Kuzmenko, I. Design and Characterization of Crystalline Thin Film Architectures at the Air-Liquid Interface: Simplicity to Complexity / Kuzmenko, I.; Rapaport, H.; Kjaer, K. [et al.]. // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1659-1696.
378. Kellay, H. Wetting Properties of N-Alkanes on AOT Monolayers at the Brine-Air Interface / Kellay, H., Meunier, J., Binks, B. P. // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 69. – P. 1220-1224.
379. Richmond, G. L. Peer Reviewed: Vibrational Spectroscopy of Molecules at Liquid/Liquid Interfaces / Richmond, G. L. // *Anal. Chem.* – 1997. – V. 69. – P. 536A-543A.
380. Yue, B. Y. Phospholipid Monolayers at Non-Polar Oil/Water Interfaces. Part 1.— Phase Transitions in Distearoyl-Lecithin Films at the N-Heptane Aqueous Sodium Chloride Interface / Yue, B. Y.; Jackson, C. M.; Taylor, J. A. G. [et al.]. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – 1976. – V. 72. – P. 2685-2693.

381. Messmer, M. C. Observation of Molecular Ordering at the Liquid-Liquid Interface by Resonant Sum Frequency Generation / Messmer, M. C.; Conboy, J. C.; Richmond, G. L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 8039-8040.
382. Thoma, M. Monolayers of Dipalmitoylphosphatidylcholine at the Oil-Water Interface / Thoma, M.; Möhwald, H. // *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1995. – V. 95. – P. 193-200.
383. Brezesinski, G. Structural Changes of Monolayers at the Air/Water Interface Contacted with n-Alkanes / [Brezesinski, G.; Thoma, M.; Struth, B.; Möhwald, H.] // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 3126-3130.
384. Kovalchuk, V. I. Multilayer Adsorption of Heptane Vapor at Water Drop Surfaces. / Kovalchuk, V. I.; Aksenenko, E. V.; Fainerman, V. B. [et al.]. // *Colloids & Interfaces.* – 2017. – V. 1. – P. 8-21.
385. Abranko-Rideg, N. Immersion Depth of the Surfactants at the Free Water Surface: A Computer Simulation and ITIM Analysis Study / [Abranko-Rideg, N.; Darvas, M.; Horvai, G.; Jedlovszky, P.]. // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117. – P. 8733-8746.
386. Gerson, R. X-ray Powder Diffraction Studies of Alkanes: Unit-Cell Parameters of the Homologous Series $C_{18}H_{38}$ to $C_{28}H_{58}$ / [Abranko-Rideg, N.; Darvas, M.; Horvai, G.; Jedlovszky, P.]. // *Acta Cryst.* – 1991. – V. B47. – P. 280-284.
387. Ocko, B. M. Surface Freezing in Chain Molecules: Normal Alkanes / Ocko, B. M.; Wu, X. Z.; Sirota, E. B. [et al.]. // *Phys. Rev. E.* – 1997. – V. 55. – P. 3164-3182.
388. Gerson, A. R. X-Ray Powder Diffraction Studies of n-Alkanes: A Re-examination of the Unit-Cell Parameters of $C_{24}H_{50}$ and $C_{26}H_{54}$ / [Gerson, A. R.; Roberts, K. J.; Sherwood, J. N.]. // *Acta Cryst.* – 1992. – V. B48. – P. 746.