

Асс^о

На правах рукописи

КАРТАШИНСКАЯ Елена Сергеевна

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

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

2018

Работа выполнена в Донецком национальном техническом университете Министерства образования и науки Украины и Государственном учреждении «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Научный консультант: **Высоцкий Юрий Борисович**,
доктор химических наук, профессор
Донецкий национальный технический университет,
заведующий кафедрой физической и органической химии

Официальные оппоненты: **Багатурьянц Александр Александрович**,
доктор химических наук, профессор
Федеральное Государственное Учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»,
главный н.с. лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования центра фотохимии РАН,
Барташевич Екатерина Владимировна,
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»,
профессор кафедры теоретической и прикладной химии
Зильберберг Игорь Леонидович,
доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
и.о. зав. лабораторией квантовой химии

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Южный федеральный университет»**

Защита состоится «28» февраля 2019 г. в 14-00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 201_ г.

Ученый секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент

М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -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 образующегося 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 $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -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 дифильных 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 $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Кроме того, изучение термодинамических и морфологических особенностей совместной кластеризации дифильных 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель, позволяющая описать термодинамические (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) и структурные параметры пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух.
2. Выявленные зависимости пороговой длины цепи ПАВ, обеспечивающей пленкообразование на межфазной поверхности вода/воздух, от электронодонорной силы заместителей, входящих в гидрофильную часть ПАВ, а также их порога растворимости в воде.
3. Структурные характеристики дифильных веществ, влияющие на геометрические параметры образующихся монослоев.
4. Схемы оценки влияния температуры на морфологию получаемых пленок ПАВ.

5. Особенности протекания совместной кластеризации неионогенных дифильных и полностью гидрофобных соединений на межфазной поверхности вода/пар алканов.
6. Условия образования смешанных пленок ПАВ-алкан двух возможных структур: с единичным распределением одного компонента в монослое второго и с доменным распределением веществ.

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 (SINTERFACE Technologies, Берлин, Германия) – проведение экспериментальных исследований по кластеризации ПАВ; а также к.х.н. Е. А. Беляева (Санкт-Петербургский государственный университет, РФ) и Е. В. Аксененко (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев, Украина) – обсуждение результатов расчетов.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа являлась частью госбюджетных тем МОН Украины «Влияние структурных и внешних факторов на термодинамические параметры равновесий жидкость/пар в системах, содержащих производные углеводородов», шифр Д-2-11 №0111U004011, и «Анализ термодинамических и морфологических параметров пленок замещенных углеводородов на поверхности раздела фаз жидкость/пар», шифр Д-15-01 №0115U002654 в Донецком национальном техническом университете, а также проекта №3.3572.2017 в Новгородском государственном университете им. Ярослава Мудрого при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

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, результатам экспериментальных исследований, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлено обоснование актуальности работы, сформулирована цель работы и приведен перечень задач, при решении которых она будет раскрыта. Определены также объекты и методы исследования, приведены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первый раздел содержит обзор современной литературы относительно поведения ПАВ на жидких межфазных поверхностях в различных пространственно-временных рамках моделирования. Приведены преимущества и недостатки современных квантово-механических, молекулярно-динамических и мезошальных методов при моделировании взаимодействий между дифильных молекулами, ведущих к образованию 2D-пленок. Особое внимание уделено использованию неэмпирических и полуэмпирических методов к оценке термодинамических и структурных параметров больших ван-дер-ваальсовых комплексов. Отмечено, что теоретическая модель, разработанная для описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, может быть пригодной также для оценки структурных параметров элементарной ячейки пленок и для дальнейшего определения морфологических особенностей образования монослоев в зависимости от температуры и наличия паров алканов в газовой фазе. На этом основании были сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Следует кратко изложить теоретическое обоснование модели расчетов термодинамических и структурных параметров пленкообразования ПАВ, рассмотренное более подробно **во втором разделе** диссертационной работы. Здесь рассматривается процесс образования пленок ПАВ, которые представляют собой плотно упакованные двумерные слои дифильных молекул в твердо-кристаллической фазе. То есть, такие пленки являются 2D-аналогом обычных кристаллов, и, следовательно, могут быть описаны существующими для кристаллов методами. Однако в случае пленкообразования возникает ряд трудностей, связанных с корректным учетом межмолекулярного взаимодействия, трансляционной симметрии и влияния второй фазы (водной в рассматриваемой работе).

Описание межмолекулярных взаимодействий требует учета корреляции электронов, поскольку важный эффект дисперсионного притяжения молекулярных систем с замкнутыми электронными оболочками имеет чисто корреляционную

природу. Этот учет невозможен в рамках классических квантово-химических методов Хартри-Фока, которые кроме всего требуют существенных вычислительных ресурсов и временных затрат. Отход от классической квантовой механики путем введения в расчётную схему определенного набора эмпирических параметров позволяет неким эффективным образом учесть энергию корреляции электронов и существенно снизить временные затраты расчетов. Однако различные полуэмпирические методы дают разные результаты по величине энергии взаимодействия в системе. Как показали наши исследования, лишь начиная с метода RM3, можно получать адекватные данные, касающиеся образования водородной связи и других взаимодействий, реализующихся в пленках. Например, значения энергий СН \cdots НС-связей, полученные в рамках метода RM3 $-(2.81-4.93)$ кДж/моль, согласуются с таковыми, полученными Monteiro и Firme в рамках неэмпирических методов: $-(0.84-2.82)$ кДж/моль. Известно, что межмолекулярные взаимодействия являются парно аддитивными, а их энергия убывает пропорционально r^6 . Поэтому при теоретическом описании монослоев можно ограничиться учетом межмолекулярных взаимодействий только между соседними молекулами и (в каком-то приближении) не учитывать трансляционную симметрию. Это дает возможность на основе расчетных данных малых кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров, гексамеров) построить аддитивную схему, позволяющую рассчитать искомые параметры для больших ассоциатов вплоть до 2D-пленок.

Необходимо также прояснить, каким образом проводится учет второй фазы при образовании пленки ПАВ. Описать взаимодействия, возникающие в системе воздух/ПАВ/жидкость (вода), довольно сложно, поскольку дифильная молекула частично находится в обеих фазах. Поэтому была построена модель такой системы, где проявления водной фазы учитываются следующим образом. Водная фаза ориентирует дифильные молекулы так, что они выравнены друг относительно друга, поскольку своей гидрофильной частью они на одинаковую глубину погружены в воду, а гидрофобной выталкиваются в воздух. Это приводит к возникновению сил, растягивающих молекулы ПАВ, и тогда они находятся в максимально вытянутой «линейной» конформации. В результате можно рассматривать монослой как некий «матрас», плавающий на воде или на любой другой второй фазе при условии, что рассматриваемые ПАВ находятся в неионизированной форме.

Все вышесказанное дало возможность построить модель, которая позволяет рассчитывать термодинамические и структурные параметры образования пленок неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. В данной модели пленка представлена в виде «матраса», построенного из молекул замещенных алканов с различной упаковкой. Из набора структур пленок с различными параметрами элементарных ячеек выбор оптимальной происходит согласно принципу минимума энергии Гиббса кластеризации. Расчет термодинамических параметров пленкообразования стал возможным благодаря построению аддитивной схемы, которая представляет значения искомых параметров через сумму вкладов СН \cdots НС-взаимодействий, реализующихся между гидрофобными цепями ПАВ, и взаимодействий гидрофильных частей молекул.

Для построения аддитивной схемы достаточно расчета ограниченного количества малых кластеров дифильных молекул (димеров, тримеров и пр.) с заданной длиной цепи и проведения корреляционного анализа полученного массива данных. При этом взаимодействия между дифильными молекулами можно разложить на вклады взаимодействия «голов» и вклады СН \cdots НС-взаимодействий. Оказалось, что взаимодействия «голов» вносят положительный вклад в энергию Гиббса кластеризации, в то время как СН \cdots НС-взаимодействия – отрицательный. При этом основной дестабилизирующей составляющей является изменение энтропии кластеризации. Величины энтальпии и энтропии кластеризации линейно зависят от СН \cdots НС-взаимодействий (длины цепи) и становятся все более отрицательными. При этом дестабилизирующий вклад «голов» (который не зависит от длины цепи молекулы) в энергию Гиббса кластеризации более ярко проявляется для короткоцепочечных ПАВ, когда отталкивающий характер взаимодействий «голов» ПАВ не компенсируется связывающим действием малого числа СН \cdots НС-взаимодействий. В то время как для длинноцепочечных ПАВ положительный вклад «голов» перекрывается отрицательным вкладом СН \cdots НС-взаимодействий. В итоге величина энергии Гиббса кластеризации убывает с увеличением длины цепи ПАВ, однако она меняет знак с положительного на отрицательный при достижении дифильной молекулой определенной длины цепи. Это приводит к существованию определенной пороговой длины цепи молекулы, позволяющей образовывать агрегаты различной размерности вплоть до бесконечных пленок. Как показали наши исследования, из ряда полуэмпирических методов лишь метод РМЗ и его более поздние модификации позволяют адекватно воспроизвести значение порога пленкообразования для замещенных алканов за счет включения в процедуру расчета атом-атомных потенциалов. Это позволило неким эффективным образом учесть электронную корреляцию, без которой нельзя описывать межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся в ван-дер-ваальсовых агрегатах.

Для перехода к параметрам 2D-пленки, приходящимся на одну молекулу мономера, необходимо разделить зависимости термодинамических параметров кластеризации, полученных в результате корреляционного анализа, на общее количество мономеров в кластере m и взять пределы от этих величин при стремлении числа молекул в кластере к бесконечности. Рассчитанные таким образом пороговые длины цепей дифильных соединений, при которых возможно пленкообразование в заданных температурных условиях, а также структурные параметры элементарных ячеек сопоставляются с экспериментально зафиксированными данными согласно имеющимся П-А-изотерм и рентгеноструктурных анализов. Описанный подход позволяет также описать влияние температуры на изменение порога кластеризации ПАВ, структуры получаемого монослоя (дендритный рост), а также особенностей хирального распознавания в оптически активных ПАВ.

В третьем разделе приведены основные результаты по термодинамическим и структурным параметрам кластеризации семи классов монозамещенных алканов (алифатических спиртов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, аминов, нитрилов, тиоспиртов, монооксиэтилированных спиртов), трех классов

дизамещенных алканов (α -амино- и α -гидроксикислот, амидов карбоновых кислот) и дизамещенных меламина. Основные результаты, полученные ранее, и результаты для шести классов ПАВ, полученные непосредственно автором работы, обобщены в табл. 1. Попытки связать существование порогов самопроизвольной кластеризации различных ПАВ с их растворимостью в воде не были успешными. Поэтому логично было бы связать способность к кластеризации различными классами ПАВ с их природой, а именно, с электронной структурой их гидрофильной части. В зависимости от донорно-акцепторных свойств атомов, входящих в состав заместителя, гидрофильная «голова» несет на себе положительный или отрицательный заряд. Аналогичный, но противоположный по знаку, заряд имеет гидрофобный «хвост» (рис. 1). Согласно такому подходу, молекулы ПАВ могут быть представлены как диполи, а пленкообразование – как диполь-дипольное взаимодействие между ними. Расчеты показали, что заряд на «голове» ПАВ зависит только от природы атомов, входящих в ее состав, и практически не зависит от длины алкильной цепи. Учитывая локализацию двух одинаковых по величине, но противоположных по знаку зарядов на «головах» и гидрофобных «хвостах» молекул ПАВ, электростатическое взаимодействие между такими параллельными диполями имеет отталкивающий характер, хотя экспериментальные данные свидетельствуют о возможности образования монослоев. Отсюда следует, что пленкообразование на поверхности раздела фаз вода/воздух не может быть описано лишь с позиции электростатики, а является квантовым эффектом, как и химическая связь.

Таблица 1

Пороговая длина цепи неионогенных ПАВ, обеспечивающая протекание самопроизвольной кластеризации при 25°C ($n_{кл}$)

Класс ПАВ	Расчетное значение	Эксп. значение
Алифатические спирты	11	10-12
Монооксиэтилированные спирты (C_nE_1)	14	14
Нсыщенные карбоновые кислоты	13	13
Моноеновые карбоновые кислоты:		
<i>цис</i> -	17-19	18-19
<i>транс</i> -	16-18	18
Насыщенные амиды карбоновых кислот	14-15	14
α -Аминокислоты	13-14	14
α -Гидроксикислоты	14	14
Амины	18	16-18
Тиолы	14-15	16
Нитрилы	18	17-19
N-ацилзамещенные аланина (при 15°C)	15	13
Дизамещенные меламина	10	10-12

Во всех работах, посвященных расчету термодинамических параметров кластеризации ПАВ, была обнаружена линейная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации, приходящихся на один мономер кластера, от числа межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий «а»-типа:

$$A_{i,T,\infty}^{Cl}/m = V_i + U_i \cdot K_a^\infty/m, \quad (1)$$

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

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

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

Для всех рассмотренных 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:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = \Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m - T \cdot \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m, \quad (2)$$

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 (1). Если первое слагаемое этого выражения превалирует над вторым, то кластеризация протекает, если же наоборот, то нет.

Величину пороговой длины цепи n дифильных молекул несложно найти,

выразив пороговое число $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий следующим образом:

$$K_a^{Cl,\infty}/m = \frac{V_i}{U_i}, \quad (3)$$

где U_i и V_i имеют тот же смысл, что и в формуле (1)

Дестабилизирующий вклад «голов» в энергию Гиббса кластеризации V_i зависит от донорно-акцепторных свойств атомов, входящих в состав функциональных групп. Влияние

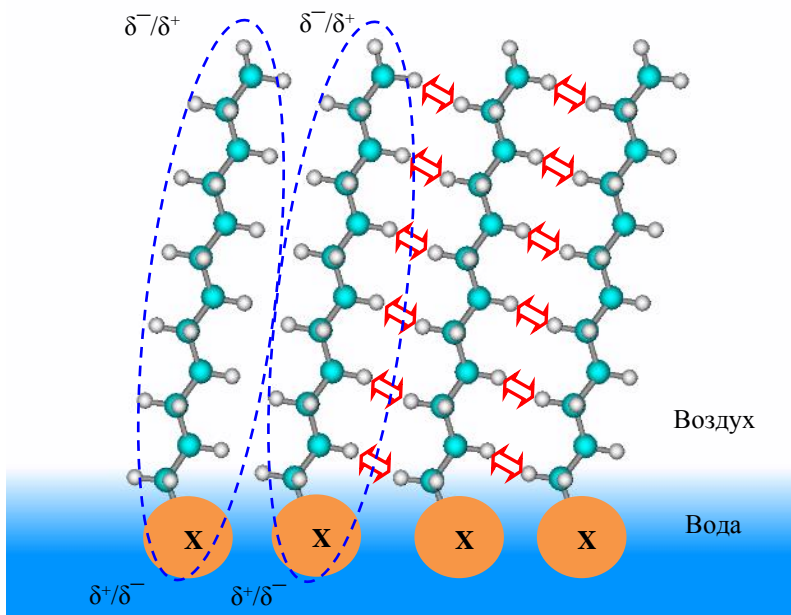


Рис. 1. Схематическое распределение зарядов в дифильных молекулах: X – заместитель; стрелки обозначают $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействия «а»-типа

электронных эффектов заместителей может быть оценено с помощью различных шкал заместителей, например, σ Гаммета, σ Тафта или $\Delta\alpha$ (предложенной Ю.Б. Высоцким). При разработке шкал заместителей были исследованы реакционные серии – системы, объединенные по принципу участия в однотипной реакции (физико-химическом процессе). Отдельные представители серии различаются между собой одним или бóльшим числом признаков, варьирующих 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), 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 $n_{кл}$ для различных ПАВ, оцененных в наших предыдущих работах согласно квантово-химического подхода, от величин σ Гаммета, σ Тафта и $\Delta\alpha$ выявил квадратичную зависимость $n_{кл}$ от величин перечисленных констант (см. рис. 2, а-с). Коэффициенты регрессионных зависимостей и соответствующие коэффициенты корреляции приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты регрессионных зависимостей $n_{кл} = a \cdot k^2 + b \cdot k + c$, 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
$n_{\text{раств.}}^*$	0.20±0.03	-3.88±0.55	31.20±2.07	1.36	0.97

* Параметры корреляционной зависимости $n_{кл} = f(n_{\text{раств}})$ 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.

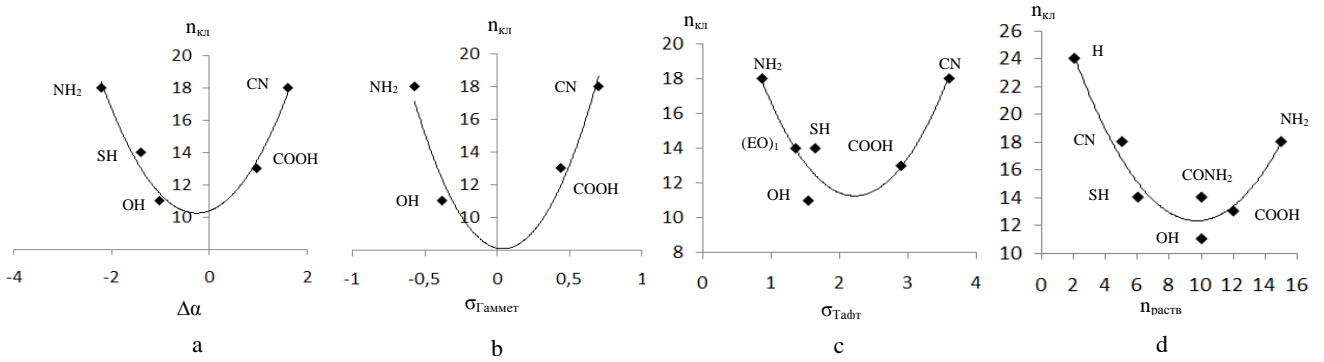


Рис. 2. Зависимости порога самопроизвольной кластеризации ПАВ от величин индукционных постоянных различных заместителей (а-с) и величины порога растворимости (d)

В отличие от кластеризации, где первое слагаемое в формуле (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. 2, d и табл. 2, 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.

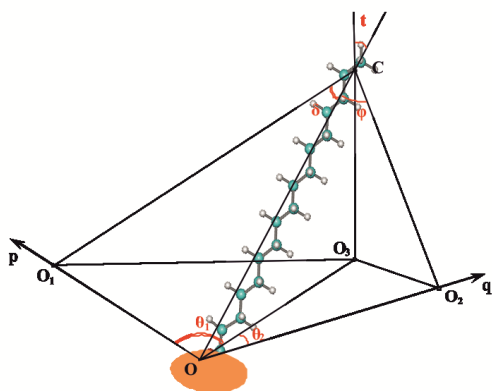


Рис.3. Ориентация молекулы ПАВ относительно поверхности раздела фаз вода/воздух

Четвертый раздел посвящен изучению геометрических параметров элементарных ячеек кристаллических монослоев ПАВ. Как показывают экспериментальные исследования дифильных монослоев, молекулы ПАВ в твердокристаллической фазе, в отличие от слабо упорядоченных молекул жидко-растянутых пленок, находятся в линейной конформации и ориентированы почти перпендикулярно поверхности раздела фаз. Однако, исследования монослоев производных 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. Расположение молекул ПАВ относительно

межфазной поверхности определяется структурой и ориентацией гидрофильных частей взаимодействующих молекул, а также реализующимися СН \cdots НС-взаимодействиями между гидрофобными цепями. Следует отметить, что ранее значение угла наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности связывалось с геометрическими параметрами строения углеводородных цепей ПАВ. Однако влияние возникающих при агрегировании СН \cdots НС-взаимодействий в расчет принято не было.

Для анализа зависимости угла наклона t (см. рис. 3) молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности от геометрических параметров гидрофильной части молекул и возникающих межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий между гидрофобными цепями были рассмотрены шесть классов дифильных соединений: насыщенные спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, α -гидрокси- и α -аминокислоты, N-ацилпроизводные аланина. Их термодинамические и структурные параметры кластеризации были рассчитаны ранее [1, 5, 9-11, 16, 19] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ.

На основе квантово-химических расчетов мы показали, что угол наклона углеводородных цепей в монослоях дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности изменяется не непрерывно, а принимает ряд дискретных значений в зависимости от структурных особенностей межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, возникающих между молекулами в монослое. Это обусловлено тем, что геометрические параметры углеводородных цепей мономеров и агрегатов ПАВ, полученные с помощью квантово-химического расчета, для различных классов дифильных веществ практически одинаковы и определяются взаимным расположением молекул в кластерах. Два угла φ и δ наклона цепей ПАВ относительно нормалей к p - и q -осям распространения 2D-пленки (см. рис.3), отвечающие минимуму энергии Гиббса, определяют значения общего угла наклона t молекулы в монослое:

$$t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right), \quad \theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \operatorname{ctg} \theta\right), \quad (4)$$

где θ – угол между p - и q -направлениями элементарной ячейки кластера.

Рассмотрена электронная структура и геометрические параметры димеров шести классов ПАВ, размеры гидрофильных частей которых увеличиваются в ряду: насыщенные спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, α -гидрокси- и α -аминокислоты, N-ацилпроизводные аланина. 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).

$$\operatorname{tg} \varphi = (\pm d + b + c \cdot n_{lost}^q)/a, \quad (5)$$

где a – расстояние между молекулярными осями ПАВ; b – расстояние, характеризующее вертикальное смещение двух углеводородных цепей, вызванное

необходимостью формирования СН···НС-взаимодействий «а»-типа; с – внутренний период углеводородной цепи; d – расстояние, характеризующие вертикальное смещение атома углерода одной цепи относительно атома углерода другой цепи, водороды которых участвуют в образовании СН···НС-взаимодействия; n_{lost}^q – число СН···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 p-направлении:

$$\operatorname{tg} \delta = (\pm d + b + c \cdot n_{lost}^p) / a. \quad (6)$$

Все перечисленные расстояния можно определить из структур димеров, полученных в результате их оптимизации в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ. Тогда тангенс углов φ и δ линейно зависит от числа СН···НС-взаимодействий, потерянных вследствие стерических затруднений расположения объемных гидрофильных частей дифильных молекул:

$$\operatorname{tg} \varphi = \pm 0.095 + 0.265 \cdot i + 0.531 \cdot n_{lost}^q \text{ и } \operatorname{tg} \delta = \pm 0.095 + 0.265 \cdot i + 0.531 \cdot n_{lost}^p. \quad (7)$$

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 свободном члене в формуле (5) означает, что в рассматриваемом димере реализуется верхнее смещение мономеров друг относительно друга, а знак «+» – нижнее.

Для того чтобы оценить, сколько СН···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 [1, 5, 9-11, 16, 19]. Размеры гидрофильных частей молекул данных ПАВ представлены в табл. 3 (проекция расстояний между центрами крайних атомов, входящих в гидрофильную группу, полученные в оптимизированных структурах мономеров).

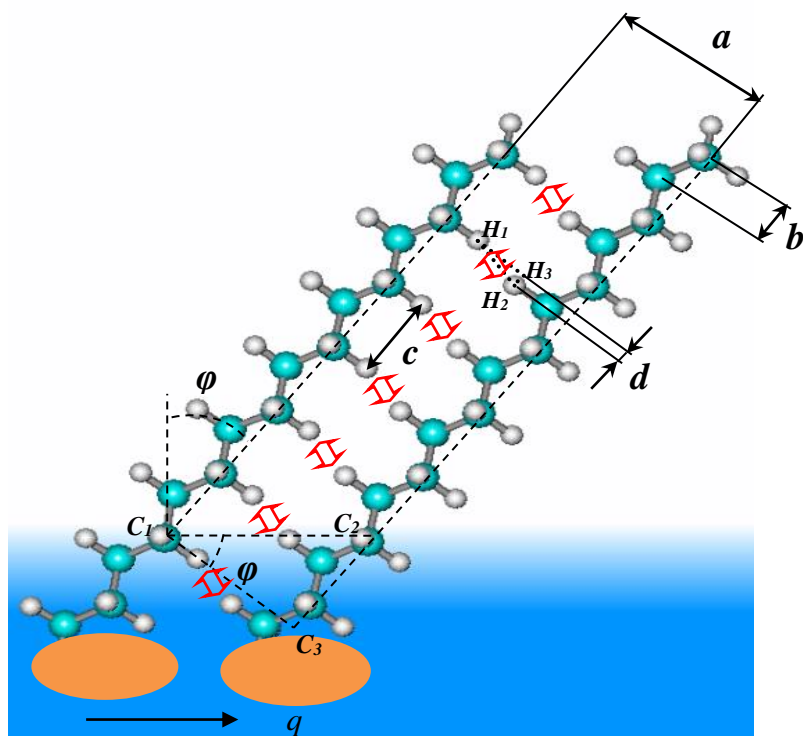


Рис. 4. Ориентирование мономеров в «последовательном» димере с верхним смещением

в q -направлении распространения монослоя от линейных размеров гидрофильных частей. Аналогичные характеристики присущи и для димеров в r -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 $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, которое возможно для молекул с выбранной длиной цепи. Для дифильных соединений с более габаритными гидрофильными частями в r - или q -направлении возникает необходимость в сдвиге молекул мономеров во избежание стерических затруднений. Это приводит в потере одного или более $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в образующемся димере, но позволяет разместить имеющиеся гидрофильные части молекул.

Систематизировав результаты, полученные при оптимизации геометрических структур димеров рассматриваемых классов ПАВ, определить значение n_{lost}^p и n_{lost}^q , характеризующих число потерянных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в димерах ПАВ, можно следующим образом (см. табл. 4). 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 приведены лишь значения n_{lost}^q , характеризующих число потерянных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в димерах ПАВ

Таблица 3

Проекции 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
---------------------------	------	------	------

Таблица 4

Значения n_{lost}^q , характеризующих число потерянных СН \cdots 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

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) значения общего угла наклона t приведены в табл. 5. Для спиртов и карбоновых кислот указанные значения углов соответствуют монослоям с косоугольной элементарной ячейкой, которая редко 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 $\delta \leq 9^\circ$.

Как можно видеть из табл. 5, экспериментальные данные довольно хорошо воспроизводятся квантово-химическими расчетами в методе РМЗ и могут быть спрогнозированы на основе геометрических параметров строения молекул ПАВ и образующихся в результате агрегирования межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий. 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.

В пятом разделе на примере энантиомерно чистых α -амино- и α -гидроксикарбоновых кислот рассмотрена температурная зависимость морфологии пленок неионогенных дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух. На структуру монослоев ПАВ оказывает влияние большое число факторов, в частности, температурные условия проведения эксперимента. С развитием методов микроскопии Брюстера и поляризационной флуоресцентной микроскопии 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.

Таблица 5

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

Класс ПАВ	Расчетные значения согласно (5)			Прямой расчет в РМЗ			Эксп. t
	φ	δ	t	φ	δ	t	
Насыщенные спирты:							
- с прямоугольной ячейкой	-	-	-	3	4	4	0-9
- с косоугольной ячейкой	9	9	13	8	10	13	
Карбоновые кислоты:							
- с прямоугольной ячейкой	-	-	-	7	0	0	0
- с косоугольной ячейкой	20	9	22	13	13	18	20
Амиды карбоновых кислот	20	9	22	23	10	23	18
α -Гидроксикислоты	10	9	14	19	7	21	13-22
α -Аминокислоты	20	10	25	19	16	30	36
N-ацилпроизводные аланина	35	10	41	37	12	43	46

Предпосылкой к применению квантово-химического подхода относительно морфологии пленок ПАВ явилась предыдущая диссертационная работа, посвященная в частности изучению температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации, на основе которой можно определить пороговую температуру, ниже которой ПАВ с заданной длиной цепи способны самопроизвольно образовывать 2D-монослой. Аналогично 2D-монослоям разработанный подход может быть применен и к определению энергии Гиббса кластеризации «линейных» 1D-кластеров 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.

Такой подход был проиллюстрирован на примере α -амино- и гидроксикислот, а также N-ацилпроизводных аланина. Для данных классов ПАВ характерна косоугольная элементарная ячейка, а базовыми единицами при кластеризации

являются димеры в p и q -направлениях распространения монослоя, взаимодействия гидрофильных частей которых выделены пунктиром на рисунке (см. рис. 5).

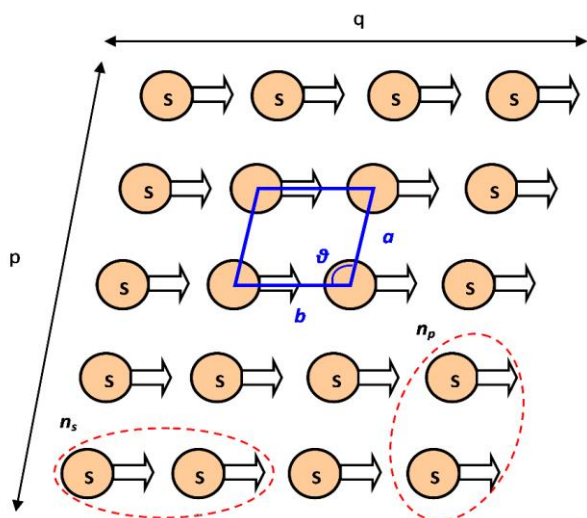


Рис. 5. Схематический фрагмент геометрической структуры гомохирального бесконечного 2D-кластера α -замещенных карбоновых кислот

Как было показано в главе 3, 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 согласно выражению (1). Значения вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий гидрофильных частей ПАВ, а также зависимости числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, от длины цепи молекул (n) при стандартной температуре были рассчитаны в работах [1, 11, 16]. 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:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (8)$$

Поскольку в работах [1, 11, 16] 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 формулы (8), позволяющие рассчитать $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ при этих температурах и построить температурные зависимости $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$. Расчеты показали, что для короткоцепочечных молекул характерно предпочтительное образование «линейных» 1D-кластеров по сравнению с 2D-пленкой. При этом «линейные» кластеры в p -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. Однако, в любом случае, если судить по величине энергии Гиббса, то положительный вклад «параллельных» взаимодействий гидрофильных групп является меньшим, чем «последовательных» взаимодействий.

На основе температурных зависимостей энергии Гиббса кластеризации представляется возможным рассчитать процентное соотношение «линейных» 1D и 2D-монослоев, содержащихся в пленке гидрофильных веществ. Для этого следует воспользоваться предложенным и апробированным ранее подходом к оценке

«температурного эффекта» кластеризации ПАВ. В работе [3] были описаны четыре возможные схемы к описанию температурной зависимости кластеризации для ПАВ с разной длиной цепи. В данном разделе были использованы лишь две последние и

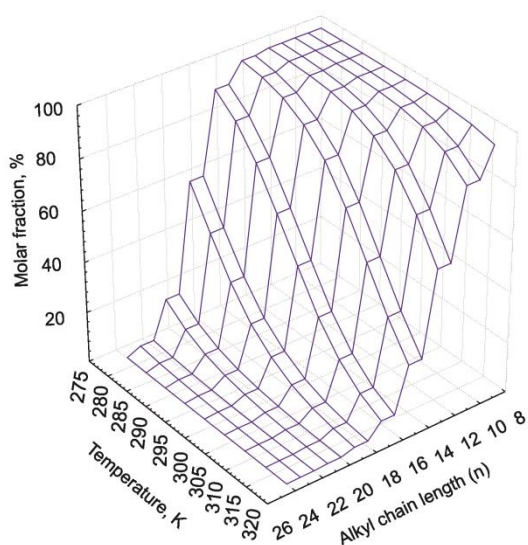


Рис. 6. Зависимость содержания «параллельных» 1D-кластеров в r-направлении при формировании пленки α -гидроксикислот, рассчитанного в рамках схемы 3

наиболее упрощенные из них. В схеме 3 учет влияния температуры на значения вкладов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий «голов» в энтальпию и энтропию кластеризации осуществляется путем построения линейной регрессии энтальпии и энтропии кластеризации для каждой из рассматриваемых температур. Схема 4 пренебрегает зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации от температуры и предполагает использование значений данных коэффициентов, найденных при одной из температур 278 К, 298 К или 318К.

Корректность применения данных схем относительно оценки температурной зависимости термодинамических параметров кластеризации была продемонстрирована в работах [23, 24], несмотря на их упрощенность. 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 [25, 26]. 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 298К. Результаты расчетов согласно схемы 3 проиллюстрированы на рис. 6 на примере «линейных» 1D-кластеров α -гидроксикислот в r-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 r-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 r-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. 6 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 r -направлении (рис. 6), 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 r -направлении, однако содержание 2D-кластеров увеличивается до 0,48-17,39%. Для молекул с длиной цепи $n=18$ углеродных атома содержание 2D-кластеров уже составляет 7,51-91,65%, а для 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%.

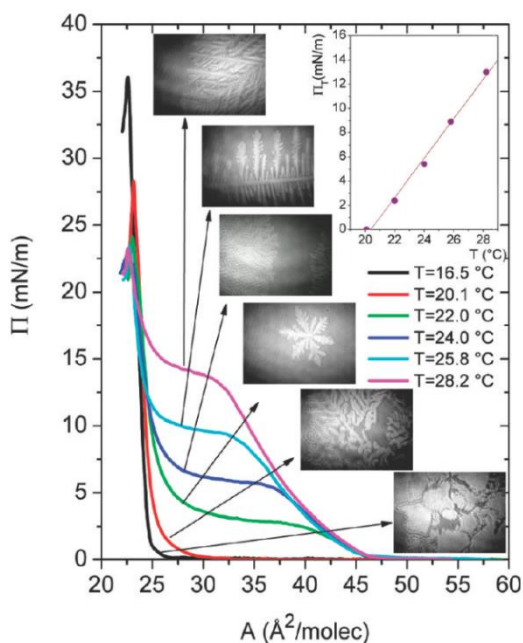


Рис. 7. Фотографии структуры монослоев нервоновой кислоты при различных температурах, полученные с помощью микроскопии Брюстера. Воспроизведено из работы [J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5034-5046]

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 r -направлении, не приводящее к образованию 2D-пленки. Отсутствие полноценного монослоя для молекул с указанной длиной цепи подтверждается экспериментальными данными Weissbuch и соавт. [J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 933-942], для монослоев α -аминокислот с $n=10$, 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 [J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5034-5046] 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. 7, дендритность образующегося монослоя для ПАВ с заданной длиной цепи увеличивается с ростом температуры проведения эксперимента. Эта же тенденция прослеживалась в экспериментальных работах Hoffmann и соавт., исследовавших морфологические особенности монослоев N-гексадецил-L-аланина при различных температурах в рамках микроскопии Брюстера. Таким образом,

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

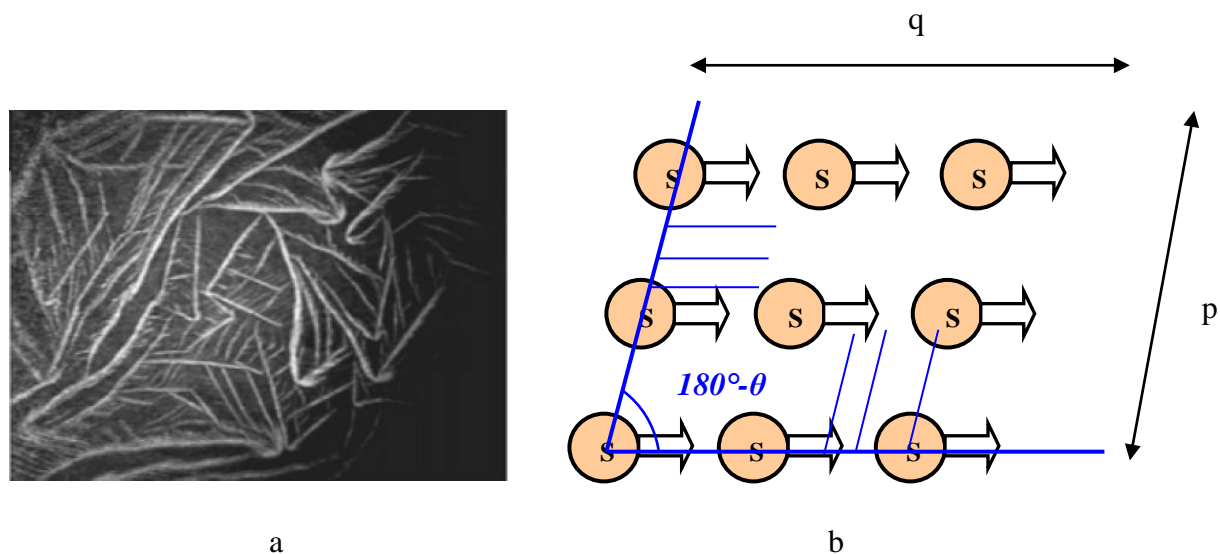


Рис. 8. Структура дендритных кластеров ПАВ: а) фотография N-гексадецил-L-аланина на чистой водной поверхности ($\text{pH}=2$, $T=303\text{ K}$), полученная с помощью микроскопии Брюстера; б) схема образования дендритных структур для левовращающих ПАВ. Воспроизведено из работы [J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 240-252]

Таким образом, 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 r -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, 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 (см. рис. 8).

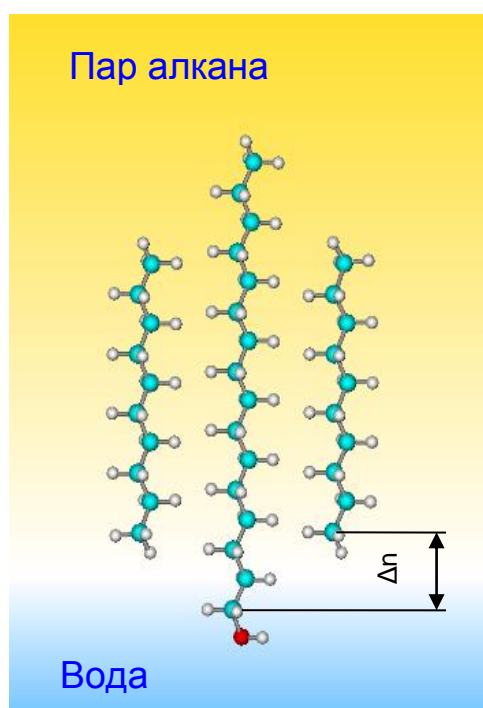
Шестой раздел посвящен изучению возможности внедрения алканов в монослой алифатических спиртов и других неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/пар алканов. Для этого в применяемой модели расчета были учтены следующие особенности ориентирования молекул парообразных алканов относительно молекул ПАВ и межфазной поверхности:

- они не входят в водную среду, а ориентируются непосредственно у межфазной поверхности или располагаются относительно молекулы спирта на несколько метиленовых фрагментов выше функциональной группы спирта, например, $\Delta n=2-4$ (см. рис. 9);

- при внедрении в монослой ПАВ молекулы алканов не образуют отдельных доменов в монослое, а равномерно распределены среди дифильных молекул.

Для структур мономеров алканов и спиртов были рассчитаны термодинамические параметры их образования (энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса), на основе которых были построены корреляционные зависимости данных параметров от длины цепи рассматриваемых классов соединений. Полученные регрессионные уравнения носят линейный характер. Соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,9999.

При построении структур димеров (а далее и более крупных кластеров) руководствовались тем, что в них реализован «а»-тип межмолекулярных СН...НС-



Пар алкана

Вода

Рис. 9. Ориентирование молекулы алкана относительно молекулы спирта и межфазной поверхности

взаимодействующих молекул как наиболее энергетически выгодный. При образовании мономолекулярной пленки спиртов на межфазной поверхности вода/пар алкана каждая из внедренных в 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. 10 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 р- и q-направлениях распространения монослоя были взяты Димер 1, р и Димер 2, q. Аналогично структурно различные типы чистых димеров спиртов были обозначены как Димер_ОН,р и Димер_ОН,q соответственно.

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: $\Delta H_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298}^0 - (m-l) \cdot H_{298,mon(OH)}^0 - l \cdot H_{298,mon(CH_3)}^0$; $\Delta S_{298,m}^{Cl} = \Delta S_{298}^0 - (m-l) \cdot S_{298,mon(OH)}^0 - l \cdot S_{298,mon(CH_3)}^0$; $\Delta G_{298,m}^{Cl} = \Delta H_{298,m}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298,m}^{Cl}$, 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, m – общее число мономеров в кластере, l – число молекул алканов в кластере.

Полученные корреляционные зависимости для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

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

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

$$[N=614; R = 0,9997; S = 1,86 \text{ кДж/моль}]; \quad (9)$$

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

$$[N=614; R = 0,9994; S = 9,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}]; \quad (10)$$

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

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

$$[N=601; R = 0,9998; S = 1,24 \text{ кДж/моль}]; \quad (11)$$

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

$$[N=601; R = 0,9994; S = 8,51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}]; \quad (12)$$

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

- для димеров с четным $\Delta n=2$:

- для чистых димеров спиртов в p- и q-направлениях $K_a = \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\}$ (13)

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, p (3, q) и 4, p (2, q) соответственно: $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - 1 \right]$ и $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - 1 \right]$; (14)

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

- для чистых димеров спиртов в p- и q-направлениях соответственно

$$K_a = \left\{ \frac{n_{OH} - 1}{2} \right\} \text{ и } K_a = \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} \quad (15)$$

- для пар смешанных димеров спиртов и алканов 1, p (3, q) и 4, p (2, q) соответственно $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - 1 \right]$ и $K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - 2 \right]$; (16)

$n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$ и $n_{OH,p}$ и $n_{OH,q}$ – 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.

Приведенные выше корреляционные зависимости для расчета термодинамических параметров кластеризации (9)-(12) позволяют использовать найденные значения регрессионных коэффициентов для построения аддитивной схемы, которая позволяет рассчитывать значения термодинамических параметров

кластеризации как сумму соответствующих вкладов межмолекулярных СН··НС-взаимодействий, а также взаимодействий между гидрофильными частями молекул спиртов и концевыми метильными фрагментами молекул алканов, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок. После ряда преобразований для бесконечного 2D-кластера выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации имеют вид:

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

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -10.10 \cdot K_a^\infty/m - 8.32 \cdot X - 3.12, \quad (17)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -19.72 \cdot K_a^\infty/m - 103.28 \cdot X - 131.44, \quad (18)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -4.22 \cdot K_a^\infty/m + 22.46 \cdot X + 36.05, \quad (19)$$

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

$$\Delta H^{Cl}_{298,\infty}/m = -10.30 \cdot K_a^\infty/m + 4.12 \cdot X - 7.71, \quad (20)$$

$$\Delta S^{Cl}_{298,\infty}/m = -20.73 \cdot K_a^\infty/m - 51.18 \cdot X - 150.27, \quad (21)$$

$$\Delta G^{Cl}_{298,\infty}/m = -4.14 \cdot K_a^\infty/m + 19.38 \cdot X + 37.07, \quad (22)$$

где K_a^∞/m – число межмолекулярных СН··НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , которое определяется по формулам соответственно:

- для 2D-пленки1 с четным Δn :

$$K_a^\infty/m = 2 \cdot \left((1-2X) \cdot \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} + X \cdot \left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \frac{\Delta n}{2} \right] \right] \right), \quad (23)$$

- для 2D-пленки1 с нечетным Δn :

$$K_a^\infty/m = (1-2X) \cdot (n_{OH} - 1) + 2X \cdot \left[\min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH}}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n}{2} \right\} \right] + \min \left[\left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{OH} + 1}{2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta n + 1}{2} \right\} \right] \right], \quad (24)$$

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 монослой (см. рис. 9).

X – мольная доля алканов в смешанных ассоциатах (при условии, что молекулы алканов не расположены рядом, т.е. полностью окружены молекулами спиртов).

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 $X=8$ мольных % алканов и представлены на рис. 11 на примере смешанного монослоя с четным и нечетным значением Δn . 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 и ранее полученными расчетными данными. При этом 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 и приходящихся на одну молекулу мономера пленки.

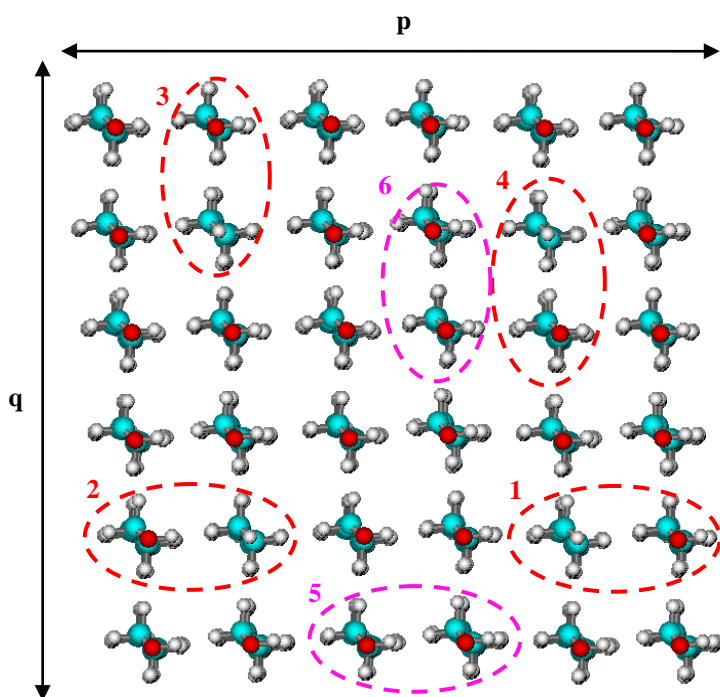


Рис. 10. Фрагмент структуры смешанного бесконечного 2D-кластера: вид вдоль оси углеводородной цепи молекул; обозначения базовых димеров: 1 – Димер 1,p; 2 – Димер 4,p; 3 – Димер 2,q; 4 – Димер 3,q; 5 – Димер OH,p ; 6 – Димер OH,q .

С точки зрения развиваемого 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. 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 $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -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 $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Поэтому при расчете числа данных

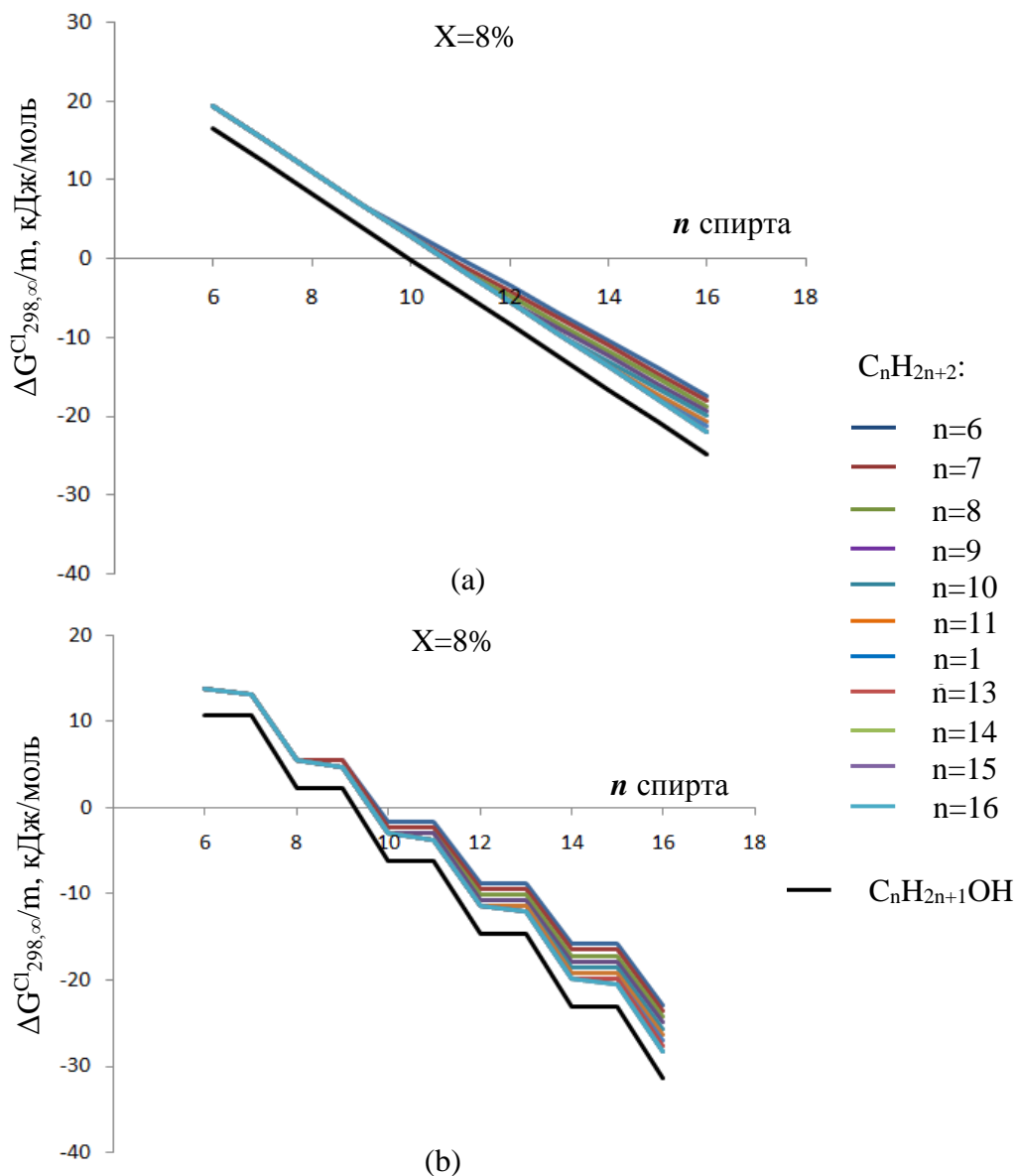


Рис. 11. Зависимость энергии Гиббса кластеризации спиртов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины алканов цепи для структуры 2D-пленок 1 с $\Delta n=3$ (a) и с $\Delta n=2$ (b) при мольной доле алканов в монослоях $X=8\%$ взаимодействий, приходящихся на один мономер пленки спирта, содержащей 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.

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. Зная вклады, вносимые взаимодействиями между гидрофильными группами ПАВ, $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействиями, а также взаимодействиями между гидрофильными группами ПАВ и концевыми метильными группами алканов, можно выяснить условия возможного внедрения парообразных алканов в монослой того или иного ПАВ:

- 1) 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;
- 2) для того чтобы происходило внедрение алканов из паровой фазы в монослой ПАВ, порог самопроизвольной кластеризации которого на межфазной поверхности вода/воздух удовлетворяет вышеуказанному условию, 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.

Этим условиям из всех рассмотренных нами классов неионогенных ПАВ удовлетворяют лишь нитрилы, порог самопроизвольной кластеризации которых составляет 18-19 метиленовых фрагментов в углеводородной цепи. При этом 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.

Седьмая глава посвящена изучению особенностей кластеризации парообразных алканов на водной поверхности в присутствии алифатических спиртов. 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,

3) спирты играют роль «поплавок», одиночно распределенных среди молекул алканов. 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 $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями взаимодействующих молекул.

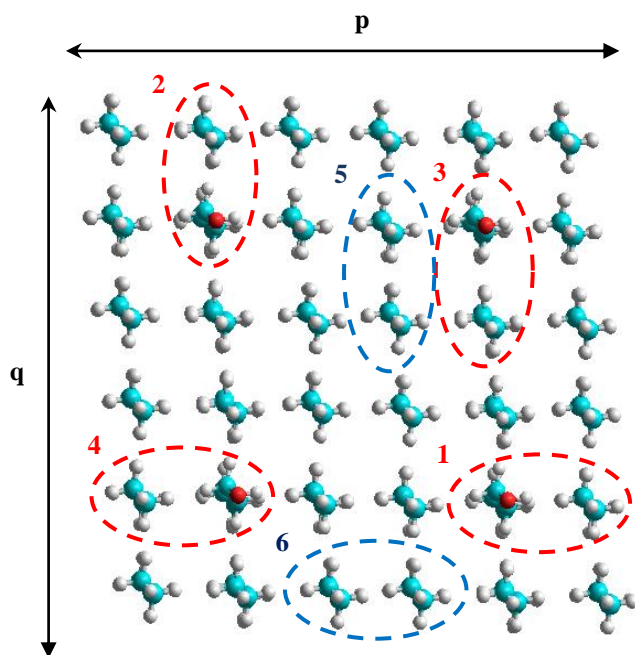


Рис.12. Фрагмент структуры смешанного бесконечного 2D-кластера 1 с одиночным распределением спиртов среди алканов. Обозначения базовых димеров: 1 – Димер 1,p; 2 – Димер 2,q; 3 – Димер 3,q; 4 – Димер 4,p; 5 – Димер CH_3,p ; 6 – Димер CH_3,q

Результаты 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 .

В данной главе были использованы структурные и термодинамические параметры мономеров спиртов и алканов, описанные в предыдущем разделе. При образовании 2D-пленки 1 (рис. 12) 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. Для 2D-пленок 1 с $\Delta n=2$ и $\Delta n=3$ были построены

димеры алканов, а также серии смешанных более крупных ассоциатов (тримеры и тетрамеры) 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. Для всех структур малых кластеров были рассчитаны термодинамические параметры их образования и кластеризации. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса кластеризации были рассчитаны по формулам, приведенным в предыдущей главе.

Для всех серий структур димеров, тримеров и тетрамеров были построены корреляционные зависимости значений термодинамических характеристик кластеризации от числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (K_a), реализующихся в данных ассоциатах. Полученные частные корреляции термодинамических параметров кластеризации были объединены в общую, содержащую вклады межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, а также вклады от взаимодействий концевых фрагментов ПАВ и метильных групп молекул алканов:

-для ассоциатов с четным $\Delta n=2$, формирующих 2D-пленку 1:

$$\Delta H_{298}^{\text{Cl}} = - (10,45 \pm 0,01) \cdot K_a - (1,51 \pm 0,19) \cdot n_{1,p} - (2,64 \pm 0,22) \cdot n_{2,q} \quad (25)$$

[N=415; R = 0,9998; S = 2,39 кДж/моль];

$$\Delta S_{298}^{\text{Cl}} = - (19,97 \pm 0,44) \cdot K_a - (77,42 \pm 2,30) \cdot (n_{1,p} + n_{\text{CH}_3,p} + n_{\text{CH}_3,q}) - (58,96 \pm 3,09) \cdot n_{2,q} \quad (26)$$

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

-для ассоциатов с нечетным $\Delta n=3$, формирующих 2D-пленку 1:

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

$$[N=429; R = 0,9999; S = 1,35 \text{ кДж/моль}]; \quad (27)$$

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

$$- (83,50 \pm 3,13) \cdot n_{CH_3,q}$$

$$[N=429; R = 0,9976; S = 28,87 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}]; \quad (28)$$

где K_a – число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом ассоциате, которое можно определить по формулам (14), (16), (29) и (30);

- для димеров с четным $\Delta n=2$:

$$- \text{ для димеров алканов в } p\text{- и } q\text{-направлениях } K_a = \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} \quad (29)$$

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

$$- \text{ для чистых димеров алканов в } p\text{- и } q\text{-направлении распространения монослоя}$$

$$K_a = \left\{ \frac{n_{CH_3} - 1}{2} \right\} \text{ и } K_a = \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\} \text{ соответственно,} \quad (30)$$

$n_{1,p}$, $n_{2,q}$, $n_{3,q}$, $n_{4,p}$, а также $n_{CH_3,p}$ и $n_{CH_3,q}$ – 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.

Выполнив ряд преобразований, аналогичных описанным в предыдущей главе и учитывая формулы (25)-(28), 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 $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty} / m = -10,45 \cdot K_a^\infty / m - 8,24 \cdot X, \quad (31)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty} / m = -19,97 \cdot K_a^\infty / m + 36,92 \cdot X - 154,84, \quad (32)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m = -4,50 \cdot K_a^\infty / m - 19,24 \cdot X + 46,14, \quad (33)$$

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

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty} / m = -10,45 \cdot K_a^\infty / m - 3,88 \cdot X - 2,75, \quad (34)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty} / m = -21,01 \cdot K_a^\infty / m + 51,36 \cdot X - 153,35, \quad (35)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty} / m = -4,20 \cdot K_a^\infty / m - 19,19 \cdot X + 42,95, \quad (36)$$

где K_a^∞ / m – число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn .

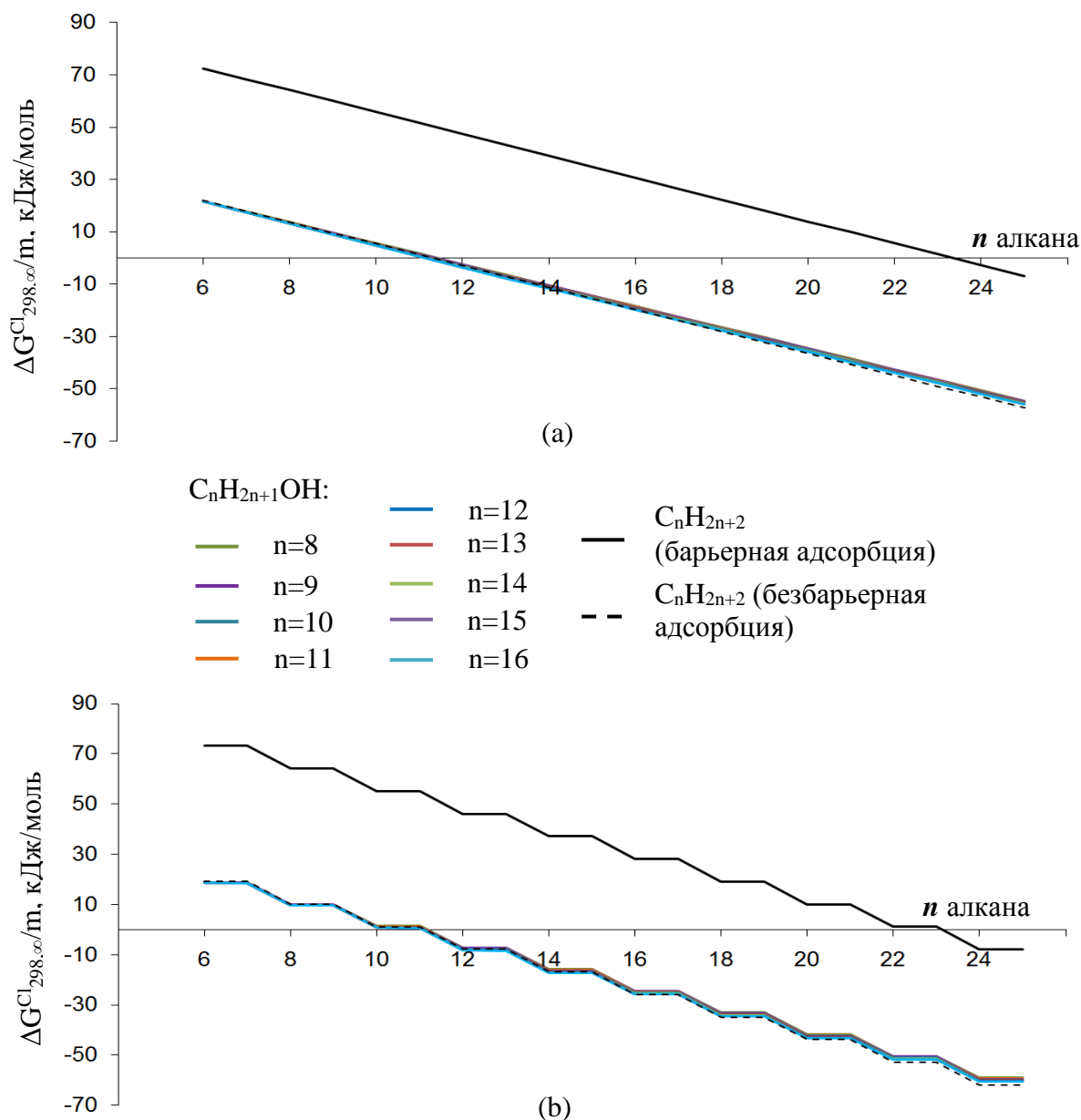


Рис. 13. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алканов, приходящейся на одну молекулу мономера, от длины цепи мономеров алканов и спиртов для структуры 2D-пленки 1 с $\Delta n=3$ (a) и $\Delta n=2$ (b) при мольном содержании добавок спиртов $X=2\%$

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 $X=2$ мольных % спиртов и представлены на рис. 13 для двух рассматриваемых типов структур пленок с $\Delta n=2$ и 3. Следует отметить, что с ростом концентрации спирта происходит расширение диапазона значений энергии Гиббса кластеризации для семейства цветных линий. Однако, в целом, влияние мольной доли спирта в рассматриваемом диапазоне $X=0-10\%$ слабо сказывается на процессе кластеризации алканов.

Следует отметить, 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. Экспериментальные данные, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, свидетельствуют 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. 13 отвечает сплошная черная линия, характеризующая зависимость изменения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу алкана.

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. 13. Ряд работ показал, 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.

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 находится 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 адсорбции гексана на поверхности водной капли в присутствии как ионогенных, так и неионогенных ПАВ разной концентрации.

Возможно также образование монослоев алканов и спиртов так называемой доменной структуры, когда молекулы спиртов агрегируются и представляют собой «островки» среди монослоя алканов. 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 работе [10]. 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 $\Delta n=2$:

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -10.45 \cdot K_a^\infty/m - 3.12 \cdot X, \quad (37)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -19.97 \cdot K_a^\infty/m + 23.4 \cdot X - 154.84, \quad (38)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -4.50 \cdot K_a^\infty/m - 10.09 \cdot X + 46.14, \quad (39)$$

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

$$\Delta H_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -10.45 \cdot K_a^\infty/m - 4.96 \cdot X - 2.75, \quad (40)$$

$$\Delta S_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -21.01 \cdot K_a^\infty/m + 3.08 \cdot X - 153.35, \quad (41)$$

$$\Delta G_{298}^{Cl,\infty,dom}/m = -4.20 \cdot K_a^\infty/m - 5.88 \cdot X + 42.95, \quad (42)$$

где X – мольная доля спиртов;

K_a^∞/m – число межмолекулярных СН··НС-взаимодействий, приходящихся на одну молекулу мономера 2D-пленок с четным и нечетным значением Δn , которое определяется как $2 \cdot \left\{ \frac{n_{CH_3}}{2} \right\}$ и $(n_{CH_3} - 1)$ соответственно.

На основе зависимостей термодинамических параметров образования монослоев чистых спиртов (при их высокой поверхностной концентрации) и смешанных 2D-пленок1 с алканами можно оценить предпочтительность образования того или иного монослоя в зависимости от длины цепи данных соединений. 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 $X=0-10\%$.

Возможен еще один вариант 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: 1) образование монослоев спирт-алкан, в котором молекулы спиртов одиночно распределены и окружены молекулами алканов (2D-пленка 1); и 2) образование монослоя, состоящего из отдельных доменов алканов и примыкающих к ним доменов спиртов (2D-пленка 2). Образование 2D-монослоев 1 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Полученные результаты диссертации составляют основу решения крупной научной проблемы по теоретическому моделированию термодинамических и структурных параметров пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов. Результаты, полученные в работе, развивают новый подход к прогнозированию структуры монослоев ПАВ. Разработанная модель призвана способствовать поиску новых практически ценных моно- и мультислоев с заданными структурными параметрами.

Основные научные результаты диссертации:

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 квантовым 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 монослои 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-пленок 2, 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-пленок 1 по сравнению с 2D-пленками 2. Условия конкурентной кластеризации не зависят от мольной доли ПАВ на межфазной поверхности.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ

1. Yu. B. Vysotsky. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E. A. Belyaeva, V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko, D. Vollhardt, R. Miller // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115. – P. 2264–2281.
2. **Е.С. Фомина**. Применение суперпозиционно-аддитивного подхода к описанию термодинамических параметров образования α -аминокислот / **Е.С. Фомина**, Е.А. Беляева, Я.Ю. Смирнов, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2011. – Вип. 184. – С.50-59.
3. Yu. B. Vysotsky. Temperature Effect on the Monolayer Formation of Substituted Alkanes at the Air/Water Interface: A Quantum Chemical Approach. / Yu. B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E. A. Belyaeva, V.B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 8996–9006.
4. Yu.B. Vysotsky. A simple method for estimation of the 2D cluster formation temperature of substituted alkanes at the air/water interface. / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2012. – Vol. 413 – P. 288-291.
5. Yu.B. Vysotsky. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Aliphatic Amides at the Air/Water Interface / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 26358-26376
6. Yu.B. Vysotsky. Description of thermodynamic parameters of formation and dimerization of alkylamides using superposition-additive approach / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, **E.S. Fomina**, D. Vollhardt // *From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions* / Edited by V. I. Rybachenko, Donetsk «East Publisher House», 2012, 103-127.
7. **Е.С. Фомина**. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации алифатических амидов на поверхности раздела фаз вода/воздух / **Е.С. Фомина**, Е.А. Беляева, Я.Ю. Смирнов, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2012. – Вип. 199. – С.18-31.
8. **Е.С. Фомина**. Квантово-химическая оценка температуры начала 2D-кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух. / **Е.С. Фомина**, Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – 1026. Хімія. – Вип. 21. – С. 80-97.
9. **E.S. Fomina**. Quantum chemical analysis of thermodynamic parameters of α -hydroxy acid dimerization at the air/water interface / **E.S. Fomina** // *Chemistry, physics and technology of surface.* – 2012. – Вип. 3. – С. 405-418.
10. Yu.B. Vysotsky. On the inclusion of alkanes into the monolayer of aliphatic alcohols at the water/vapor of alkanes interface. A quantum-chemical approach / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, D. Vollhardt. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 2159-2176.

11. **E.S. Fomina**. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / **E.S. Fomina**, Yu.B. Vysotsky, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // *Soft Matter*. – 2013. – Vol. 9. – P. 7601-7616.
12. Yu.B. Vysotsky A quantum chemical model for assessment of the temperature dependence in monolayer formation of amphiphiles at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, V.B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 11623-11628.
13. Yu.B. Vysotsky. Superposition-Additive Approach: Clusterization Thermodynamic Parameters of Bifunctional Nonionic Amphiphiles at the Air/Water Interface / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 16065 – 16075.
14. **E.S. Fomina**. On the calculation of the tilt angle of substituted alkanes with respect to the air/water interface in framework of PM3 approximation / **E.S. Fomina** // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. 2013. – Вип. 1. – С. 36-43.
15. **Е.С. Фомина**. Оценка термодинамических параметров образования и димеризации α -гидроксикислот в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода / **Е.С. Фомина** // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2013. – Вип. 2. – С. 28-40.
16. Ю.Б. Высоцкий. Квантово-химический анализ кластеризации дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух. / Ю.Б. Высоцкий, Е.А. Беляева, **Е.С. Фомина**. // Донецк: [ДонНТУ], 2014.- 276 с.
17. Yu. B. Vysotsky. Oligomerization thermodynamics of fatty alcohols and carboxylic acids at the air/water interface. Quantum chemical approach / **E.S. Fomina**, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky // *New trends in supramolecular chemistry* / Edited by V. I. Rybachenko, Donetsk «East Publisher House», 2014, 217-251.
18. **Е.С. Фомина**. Квантово-химический анализ термодинамики олигомеризации N-ацилпроизводных аланина на поверхности раздела фаз вода/воздух / **Е.С. Фомина**, Ю.Б. Высоцкий. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2014. - Вип. 2. - С.19-31.
19. **E.S. Fomina**. On hexagonal orientation of fatty alcohols in monolayers at the air/water interface: quantum chemical approach. / **E.S. Fomina**, Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 4122-4130.
20. **E.S. Kartashynska**. Quantum-chemical analysis of hexagonal crystalline monolayers of ethoxylated nonionic surfactants at the air/water interface. / **E.S. Kartashynska**, Y. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 25129-25142.
21. Yu. B. Vysotsky. Analysis of Temperature and Alkyl Chain Length Impacts on the Morphological Peculiarities of Nonionic Surfactant Clusterization. A Quantum Chemical Approach. / Yu. B. Vysotsky, **E.S. Kartashynska**, E. A. Belyaeva,

- D.Vollhardt, V. B Fainerman, R. Miller. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 18404–18413.
22. Yu. B. Vysotsky. Theoretical description of 2D-cluster formation of nonionic surfactants at the air/water interface. / Yu. B. Vysotsky, **E. S. Kartashynska**, D. Vollhardt // Colloid Polym. Sci. – 2015. – Vol. 293. – P. 3065 – 3089.
23. Yu. B Vysotsky. Quantum chemical analysis of thermodynamics of 2D cluster formation of alkanes at the water/vapor interface in the presence of aliphatic alcohols. / Yu. B Vysotsky, **E. S. Kartashynska**, E. A. Belyaeva, D. Vollhardt, V. B. Fainerman, R. Miller. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2015. – Vol. 17. – P. 28901-28920.
24. Yu. B. Vysotsky. Quantization of the Molecular Tilt Angle of Amphiphile Monolayers at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, **E.S. Kartashynska**, E. A. Belyaeva, D.Vollhardt, V. B Fainerman, R. Miller. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. –P. 5523–5533.
25. Yu. B. Vysotsky. Computational Quantum Chemistry Applied to Monolayer Formation at Gas/Liquid Interfaces / Yu. B. Vysotsky, **E. S. Kartashynska**, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces / Edited by M. T. Rahni, M. Karbaschi, R. Miller. CRC Press, 2016, 199-249.
26. Yu. B. Vysotsky. Quantum chemical clarification of the alkyl chain length threshold of nonionic surfactants for monolayer formation at the air/water interface. / Yu. B. Vysotsky, **E. S. Kartashynska**, E. A. Belyaeva, D. Vollhardt, V. B. Fainerman, R. Miller. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol.18. – P.7932-7937.
27. **Е. С. Карташинская**. Особенности дендритного роста монослоев N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход. / **Е. С. Карташинская**, Ю. Б. Высоцкий. // Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія". – 2016. - Вип. 26 (49). - С. 80-92.
28. **E. S. Kartashynska**. Quantum-Chemical Analysis of Condensed Monolayer Phases of N-Alkanoyl-substituted Alanine at the Air/Water Interface / **E. S. Kartashynska**, Yu. B. Vysotsky, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Vol. 546 – P. 346-359.

Основные работы, опубликованные в центральной печати, материалах общероссийских, всеукраинских и международных конференций.

29. **O.S. Kartashynska**. Temperature dependence of dendritic growth of surfactant monolayers at the air/water interface assessed by the quantum chemical approach. / O.S. Kartashynska, Yu.B. Vysotsky, D. Vollhardt. // XV Polish–Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, Lviv, Ukraine, 12-15 September, 2016, p. 66.
30. **Карташинская Е.С.** Квантово-химический подход к зависимости дендритного роста монослоев ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух от температуры. / **Карташинская Е.С.**, Высоцкий Ю.Б., Данильчук О.Н.,

- Когтева О.П., Осидзе Ю.В. // Збірник доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». - Вінниця: ДонНУ, 2016, 29-30 березня 2016 р., с. 36.
31. **Карташинская Е.С.** Квантово-химическая оценка пленкообразования алканов на межфазной поверхности вода/пар в присутствии алифатических спиртов. / **Карташинская Е.С.**, Высоцкий Ю.Б., Данильчук О.Н., Когтева О.П., Осидзе Ю.В. // Сборник научных трудов VI международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 30 мая - 3 июня 2016, с. 129-130.
 32. **Карташинская Е.С.** Квантово-химическая оценка угла наклона молекул ПАВ в 2D-монослоях относительно межфазной поверхности вода/воздух / **Карташинская Е.С.**, Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. // V международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Великий Новгород, РФ, 25-29 мая 2015.
 33. **Карташинская Е.С.** Квантово-химическое моделирование 2D-кластеризации монооксиэтилированных спиртов (C_nE_1) на межфазной поверхности вода/воздух. / **Карташинская Е.С.**, Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. // V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, РФ, 1-6 июня 2015 г.
 34. **O.S. Kartashynska.** Quantum-chemical analysis of 2D monolayer formation of oxyethylated surfactants at the air/water interface / **O.S. Kartashynska**, Yu.B. Vysotsky, D. Vollhardt // XIV Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. Zakopane. – Poland. – 2014. – P.52.
 35. **E.S. Kartashynska.** Thermodynamics and structure of rystalline monolayers of N-acylsubstituted alanine at the Air/Water Interface. Quantum chemical approach / **E.S. Kartashynska**, Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller // IV Международная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Донецк, 2014, С.26
 36. **E. S. Fomina.** Thermodynamics and Structure of Nonionic Surfactant Monolayers at the Air/Water Interface. Quantum Chemical Approach. / **E. S. Fomina**, E.A. Belyaeva, Yu. B. Vysotsky, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller. // 27th ECIS, 1-6 September 2013, Sofia, Bulgaria, T3.P52.
 37. Yu.B. Vysotsky. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D film formation of homochiral α -hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, R. Miller // 5th International symposium “Methods and applications of computational chemistry”, Kharkiv, 2013, p.40.
 38. **E.S. Fomina.** A quantum-chemical aspect of the alkane incorporation into the surfactant monolayers at the water/alkane vapor interface / **E.S. Fomina**, Yu.B. Vysotsky, R. Miller // III Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” 27-31 мая 2013 г, с. 194-196.
 39. Yu. B. Vysotsky. Quantum Chemical Analysis of Incorporation of Alkanes in the Fatty Alcohol Monolayers at the Water/Vapor of Alkanes Interface. / Yu. B.

- Vysotsky, **E. S. Fomina**, E.A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Miller. // 26th ECIS, 2-7 September, 2012, Malmö, Sweden, p. 102.
40. **O.S. Fomina**. On the assessment of 2D clusterization threshold temperature of substituted alkanes at the air/water interface / **O.S. Fomina**, Yu.B. Vysotsky, R. Miller // XIII Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. Kyiv – Ukraine. – 2012. – P.26.
41. Yu. B. Vysotsky. Temperature Effects on the Monolayer Formation of Substituted Alkanes at the Air/Water Interface Estimated in the Frameworks of the PM3 Method. / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, D. Vollhardt, R. Miller. // 25th ECIS, September 4-9, 2011, Berlin, Germany, p. 468.
42. Yu. B. Vysotsky. Geometric Parameters of 2D Unit Cells of Crystalline Clusters of Substituted Alkanes at the Air/Water Interface Calculated Using the PM3 Method. / Yu.B. Vysotsky, **E.S. Fomina**, D. Vollhardt, R. Miller. // 25th ECIS, September 4-9, 2011, Berlin, Germany, p. 682.
43. **Е. С. Фомина**. Об участии алканов в формировании монослоев ПАВ на межфазной поверхности вода/пар алканов / **Е. С. Фомина**, Ю. Б. Высоцкий, R. Miller. // II міжнародна наукова конференція “Хімічна термодинаміка і кінетика” 12-14 вересня 2012 р., с. 152-154.
44. Я.Ю.Смирнов. Конформационный анализ структуры мономеров алифатических амидов. / Я.Ю.Смирнов, **Е. С. Фомина**, Ю.Б. Высоцкий. // XXII Міжнародна наукова конференція аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». 16-17 квітня, Донецьк, 2012. Т.2, с. 130-131.
45. **Е.С.Фомина**. Термодинамические параметры образования α -аминокислот в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода / **Е.С.Фомина**, Е.А. Беляева, Ю.Б.Высоцкий, R. Miller. // Сб. докладов международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Донецк, 2011, с.139-140.
46. Y. B. Vysotsky. Simple quantum chemical approach to calculation of 2D clusterization threshold temperature of amphiphilic compounds at the air/water interface / Y. B. Vysotsky, **E. S. Fomina**, D. Vollhardt // Methods and Applications of Computational Chemistry. Forth International Symposium MACC-4, Lviv, Ukraine, 2011, p. 82.
47. Y. B. Vysotsky. Thermodynamic aspects of 2D cluster formation of aliphatic amides at the air/water interface in the PM3 approximation / Y. B. Vysotsky, **E. S. Fomina**, D. Vollhardt // Methods and Applications of Computational Chemistry. Forth International Symposium MACC-4, Lviv, Ukraine, 2011, p. 83.