

УДК 539.192

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА 2D-КЛАСТЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

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

Показано, что параметры модели оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации (Т) различных классов неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности раздела фаз вода/воздух не зависят от класса ПАВ, расчетные данные которого были взяты в основу разрабатываемых схем. В качестве иллюстрации в настоящей работе использованы температурные зависимости энергий Гиббса кластеризации алифатических амидов  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ), полученные в рамках двух схем, отличающихся различной степенью теоретической обоснованности.

Установлено, что на основе наиболее упрощенной схемы с учетом найденной поправки температуру начала самопроизвольной кластеризации замещенных алканов можно описать дробно-линейной функцией от числа  $CN\cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся в кластере. Рассчитанные в рамках данной схемы значения температур самопроизвольной кластеризации алифатических спиртов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. При этом относительная погрешность данной схемы не превышает 1%. Найдено что удлинение углеводородной цепи ПАВ на два метиленовых фрагмента соответствует эффекту, вызываемому понижением температуры субфазы на 10–20 К, что отвечает опытным данным.

**Ключевые слова:** замещенные алканы, поверхность раздела фаз вода/воздух, самопроизвольная кластеризация.

### Введение

Изучение процесса пленкообразования ПАВ имеет уже практически столетнюю историю [1]. Тем не менее, интерес к данному вопросу не угасает, поскольку монослои дифильных соединений находят широкое применение при создании покрытий с заданными свойствами в электронике, оптике [2-4], области антикоррозионных материалов [5-7]. Кроме того, быстрые темпы развития нанотехнологий, к объектам которых также можно отнести и мономолекулярные пленки, обуславливают высокий интерес к поведению последних на различных межфазных границах, поскольку монослои можно рассматривать как структурные элементы искусственных биомембран и биосенсоров [8, 9].

Немаловажным при этом является учет факторов, влияющих на структурные особенности монослоев дифильных соединений. В работах [10-19] было показано, что процесс кластеризации очень чувствителен к температуре, pH, наличию в субфазе примесей и т.д. Так, в [20] на примере *цис*- и *транс*-моноеновых кислот были выявлены температурные зависимости  $\pi_c$  давления главного фазового перехода от жидких к твердым монослоям. Показано, что, как и в случае идеальных газов, зависимости  $\pi_c - T$  носят линейный характер. Аналогичные зависимости были найдены для производных меламина [21]. Однако больший интерес представляет зависимость поверхностного давления или температуры фазового перехода от длины цепи рассматриваемых АВ. В настоящее время имеющиеся данные по этому вопросу достаточно фрагментарны и несистематизированы. В этой связи представляется важным разработать подход к оценке температуры, при которой возможно протекание самопроизвольной кластеризации того или иного ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. При этом использование полуэмпирических квантово-химических методов позволяет произвести такую оценку без проведения трудоемкого эксперимента и с достаточно высокой степенью точности.

Ранее на примере  $\alpha$ -аминокислот был разработан подход квантово-химической оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух. Было высказано предположение о возможности распространения данной схемы на другие классы дифильных соединений [22, 23]. Цель данной работы – показать, что корреляционные параметры, используемые в рамках подхода к оценке температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух, не зависят от класса ПАВ, расчетные данные которого были взяты в основу разрабатываемых схем. В качестве иллюстрации в настоя-

щей работе использованы температурные зависимости энергий Гиббса кластеризации алифатических амидов  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ).

### Модель и методы проведения расчетов

Для адекватного описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ соответствующие расчеты должны быть проведены с учетом корреляции электронов [24-26]. Отметим, что для крупных кластеров (тем более пленок) ПАВ с длиной цепи в мономерах до 15-20 углеродных атомов реализация подобных расчетов в рамках методов *ab initio* с корректным учетом межэлектронного взаимодействия даже с использованием небольших базисов [27] затруднительна с точки зрения существующих аппаратных возможностей. В этой связи точный расчет структурных и термодинамических параметров образования мономеров ПАВ целесообразно проводить в рамках более точных (*ab initio* или полуэмпирических) методов, а расчет их взаимодействий в кластерах проводить в рамках менее точных методик, например, на основе атом-атомных потенциалов.

Подчеркнем, что современные полуэмпирические методы включают в себя кроме приближенного решения уравнения Шредингера дополнительный учет атом-атомных потенциалов и в этом смысле являются с точки зрения квантовой механики непоследовательными. Вместе с тем это дает возможность опосредованно учитывать корреляцию электронов и достаточно корректно (хотя и полуэмпирически) описывать межмолекулярные взаимодействия.

В разных полуэмпирических методах атом-атомные потенциалы учитываются различно. Нами было показано, что наиболее адекватно межмолекулярные взаимодействия описывает метод РМЗ [28], который параметризован по теплотам образования [29, 30]. Только в рамках этого метода, в согласии с экспериментальными данными, энергия Гиббса кластеризации ПАВ в монослоях положительна при малых длинах алкильного заместителя и отрицательна при больших, что было продемонстрировано в работах [28, 31-38] на примере восьми классов замещенных алканов (жирных спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот,  $\alpha$ -аминокислот, амидов карбоновых кислот, замещенных меламина).

В настоящей работе, как и в [22, 23], для описания температуры начала самопроизвольной кластеризации использованы расчетные значения термодинамических параметров кластеризации пяти классов дифильных соединений (спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот) на поверхности раздела фаз вода/воздух при 298 К. В то время как для  $\alpha$ -аминокислот и амидов карбоновых кислот расчетные данные были получены при 278 К, 298 К и 318 К. Эти данные были получены ранее [28, 31-37] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ [39].

Для получения значений термодинамических параметров кластеризации алифатических амидов на поверхности раздела фаз вода/воздух была использована модель, детально описанная ранее в [22]. Здесь мы приведем кратко лишь основные принципы, заложенные в ней:

взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью раздела фаз явно не учитывается, а учитывается опосредованно через ее ориентирующее и растягивающее действие;

расчет термодинамических и структурных параметров кластеризации для малых ассоциатов исследуемых ПАВ производился в приближении супермолекулы;

межмолекулярные взаимодействия в силу убывания их энергии обратно пропорционально шестой степени расстояния могут быть разложены на аддитивные вклады взаимодействия  $CN\cdots NC$ -фрагментов и гидрофильных групп; при этом наиболее энергетически выгодными являются  $CN\cdots NC$ -взаимодействия, реализующиеся между двумя алкильными группами цепей молекул, расположенных друг напротив друга; естественно, что эти взаимодействия являются попарно аддитивны;

значения термодинамических параметров кластеризации могут быть описаны на основе аддитивной схемы как сумма вкладов  $CN\cdots NC$ -взаимодействий, реализуемых в кластере, и гидрофильных частей молекул ПАВ, что позволяет рассчитать данные параметры для кластеров любой размерности вплоть до 2D- пленок.

Расчет термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации замещенных алканов, используемых в данной работе, были проведены ранее [28, 31-37] в соответствии со следующей процедурой:

1) проводился конформационный анализ мономеров, включающий построение поверхности потенциальной энергии молекулы мономера в зависимости от значений торсионных углов между функциональными группами гидрофильной части ПАВ и гидрофобным заместителем, и расчет термодинамических параметров образования найденных конформаций мономеров ПАВ;

2) определялся угол наклона молекул ПАВ относительно поверхности раздела фаз вода/воздух по процедуре, подробно описанной в [28]; расчет, в рамках приближения супермолекулы, термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов (димеров, тетрамеров, гексамеров), построенных на основе найденных конформаций мономеров и ориентированных под углом относительно межфазной поверхности, определенным выше;

3) строились аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ, в основе которой лежат зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов ПАВ от числа реализуемых в них межмолекулярных  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными частями молекул ПАВ;

4) моделировалась структура элементарных ячеек кристаллической решетки монослоя и проводились расчет термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок, приходящихся на одну молекулу мономера ПАВ, и сопоставление полученных данных с имеющимися экспериментальными данными.

Апробация данной схемы была проведена на примере десяти классов замещенных алканов [28, 31-37], в частности, алифатических  $\alpha$ -аминокислот и амидов. Для двух последних в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при 278 К, 298 К и 318 К.

### Результаты и обсуждение

В рамках описанной выше модели были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации алкиламидов при 278, 298 и 318 К. Следует коротко описать два структурно различающихся типа пленок данных ПАВ, поскольку далее на основе расчетных значений их термодинамических параметров будет продемонстрировано применение различных схем оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации различных классов замещенных алканов. На рис. 1 приведены оптимизированные геометрические структуры димеров амидов, которые лежат в основе рассматриваемых пленок. Так, структурными единицами 2D-пленок 1 и 2 являются димеры 1,р и 1,с, а также димеры 2,р и 2,с, построенные на основе мономера 1 и мономера 2 соответственно (структурные параметры данных мономеров описаны в [40]).

На рис. 2 представлены фрагменты 2D-пленок алифатических амидов, построенных на основе двух описанных выше структур мономеров. Значения геометрических параметров элементарных ячеек данных монослоев составили:  $a_1=4.74 \text{ \AA}$ ,  $b_1=4.26 \text{ \AA}$ , угол между ними  $\theta_1=89^\circ$  для 2D-пленки 1 и  $a_2=4.51 \text{ \AA}$ ,  $b_2=4.74 \text{ \AA}$ ,  $\theta_2=84^\circ$  для 2D-пленки 2. Общий угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз  $t$ , рассчитанный согласно [28], составил  $25^\circ$  и  $23^\circ$  для рассматриваемых типов пленок алифатических амидов соответственно. Рассчитанные значения  $t$  удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным значением угла наклона молекул амидов относительно нормали к поверхности раздела фаз –  $18^\circ$  [41].

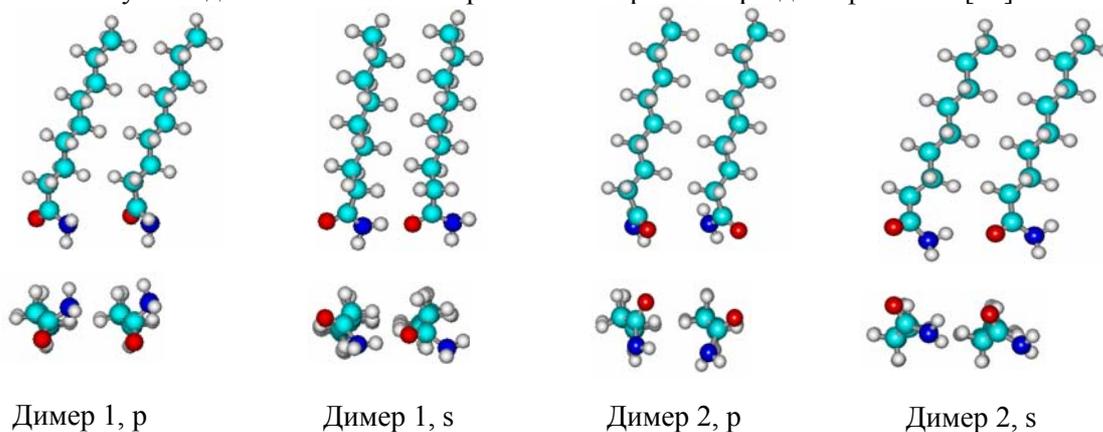


Рис. 1. Оптимизированные структуры димеров алифатических амидов

Согласно описанной выше модели, выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров замещенных алканов, имеют линейный вид:

$$A_i^{Cl(T),\infty}/m = V_i + U_i \cdot K_{a,\infty}/m, \quad (1)$$

где значения коэффициентов  $V_i$  и  $U_i$  зависят от рассматриваемой термодинамической характеристики  $A_i^{Cl(T),\infty}/m$ , температуры и типа кластера (см. табл. 1);

$K_{a,\infty}/m$  – число межмолекулярных СН $\cdots$ НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных 2D-кластеров, которое зависит от длины углеводородной цепи замещенных алканов ( $n$ ) и структурных особенностей кластеров.

Для описанных типов 2D-пленок амидов число межмолекулярных СН $\cdots$ НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер, несложно определить из структуры фрагментов соответствующих монослоев (см. рис. 2). Для расчета их числа необходимо воспользоваться следующими формулами:

$$\text{- для 2D-кластера 1: } K_{a,\infty}/m = n - 1, \quad (2)$$

$$\text{- для 2D-кластера 2: } K_{a,\infty}/m = 2 \cdot \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (3)$$

где  $n$  – число углеродных атомов в алкильной цепи; фигурные скобки обозначают целую часть числа.

Подставив значения необходимых коэффициентов из табл. 1 в выражение (1), несложно рассчитать значения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер пленки, для двух структур 2D-пленок алкиламидов. Полученные значения  $\Delta G_i^{Cl(T),\infty}/m$  указывают на то, что самопроизвольная кластеризация алифатических амидов на межфазной поверхности вода/воздух при 278 К возможна для соединений с длиной цепи не менее 13 и 12 углеродных атомов для 2D-пленок 1 и 2 соответственно. Для температур 298 К и 318 К значения данного порога смещаются в область более длинных гидрофобных цепей – 16 и 14 углеродных атомов, 16 и 19 углеродных атомов для рассматриваемых типов монослоев амидов соответственно.

### Температурная зависимость энергии Гиббса кластеризации алкиламидов

Соотношение для определения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера,

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = \Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m - T \cdot \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m \quad (4)$$

справедливо для любой температуры. При этом, как было показано выше, значения  $\Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m$

и  $\Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m$  связаны с числом СН $\cdots$ НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных 2D-кластеров амидов ( $K_a$ ), линейными зависимостями вида (1). Подставив выражения для расчета энтальпии и энтропии кластеризации в (4), получим:

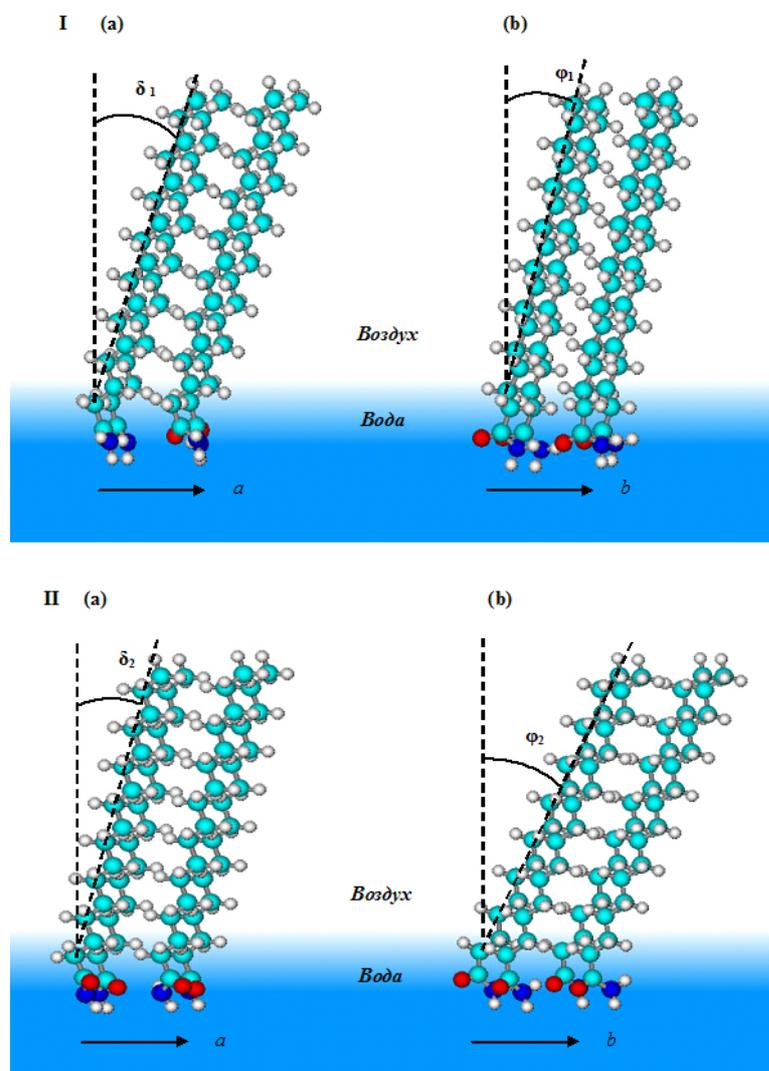
$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_a - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_a. \quad (5)$$

Как видно из данных табл. 1, значения коэффициентов регрессионных зависимостей  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$ , необходимых для описания энтальпии и энтропии кластеризации амидов, зависят от температуры. Поэтому при описании температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации можно предложить несколько различных возможностей учета температуры, которые приведены ниже по мере теоретического упрощения развиваемой схемы:

- схема 1 состоит в использовании температурных зависимостей энтальпии и энтропии кластеризации малых ассоциатов (димеров, тетрамеров), определенных через коэффициенты разложения теплоемкости ( $a, b, c'$ ). Они, в свою очередь, как это было сделано для  $\Delta H_{298}^{Cl}$  и  $\Delta S_{298}^{Cl}$ , должны быть разложены на вклады от гидрофильных частей взаимодействующих молекул ПАВ и  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Подставляя полученные коэффициенты разложений  $\Delta H_{298}^{Cl}, \Delta S_{298}^{Cl}, a, b$  и  $c'$  в формулу для энергии Гиббса кластеризации  $\Delta G_{298}^{Cl}$ , получаем зависимость этой величины от температуры:

$$\Delta G_T^{Cl} = W + W_1T + W_2T^2 + W_3T^3 + W_4T \ln T + ZK_a + Z_1K_aT + Z_2K_aT^2 + Z_3K_aT^3 + Z_4K_aT \ln T \quad (6)$$

Здесь  $W_i$  и  $Z_i$  – коэффициенты при  $T, T^2, T^3, T \ln T, K_aT, K_aT^2$  и  $K_aT \ln T$ , выражающиеся через коэффициенты разложения  $\Delta H_{298}^{Cl}, \Delta S_{298}^{Cl}$  и теплоемкости. Отметим, что ввиду отсутствия справочных данных для значений коэффициентов разложения теплоемкости ( $a, b, c'$ ) исследуемого класса ПАВ не представляется возможным применить эту схему расчета;



**Рис. 2** Структура элементарной ячейки 2D-кластеров алкиламинов:

I – построенной на основе Мономера 1, II – построенной на основе Мономера 2;  
(а) вид вдоль оси  $a$ , (б) вид вдоль оси  $b$

- схема 2 состоит в использовании формулы (6), в которой соответствующие коэффициенты считаются регрессионными и определяются на основе всего имеющегося массива температур-

ных данных для энергии Гиббса кластеризации для малых ассоциатов, рассчитанного в рамках метода РМЗ;

- схема 3 заключается в нахождении для каждой из температур (278 К, 298 К, 318 К) регрессионных зависимостей для определения энтальпии и энтропии кластеризации малых кластеров. При этом коэффициенты  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$ , следует разложить в ряд по температуре, ограничиваясь первой степенью. В итоге после необходимых подстановок найденных зависимостей коэффициентов в уравнение (1) получаем зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры;

- схема 4 состоит в использовании коэффициентов  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$  для расчета энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов, найденных при одной температуре (например, 298 К). Т.е. в этом случае мы пренебрегаем температурной зависимостью коэффициентов  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$ , а зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры учитывается только при помощи сомножителя  $T$  во втором слагаемом формулы (4). Естественно, при этом следует проанализировать, насколько сильно такое пренебрежение сказывается на зависимости  $\Delta G_T^{Cl}$  от температуры, при которой рассчитывались коэффициенты  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$ . Такой подход позволяет определить зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации от длины цепи молекул для различных классов замещенных алканов, исследованных ранее лишь при одной температуре (298 К) [28, 31-37].

**Таблица 1.** Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров алкиламидов

Вид бесконечного 2D-кластера	$\Delta H_{i(T),\infty}^{Cl} / m$ , кДж/моль		$\Delta S_{i(T),\infty}^{Cl} / m$ , Дж/(моль·К)		$\Delta G_{i(T),\infty}^{Cl} / m$ , кДж/моль	
	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S}$	$V_{\Delta G}$	$U_{\Delta G}$
T=278 К						
2D-кластер 1	-4.37	-10.30	-204.45	-21.24	52.47	-4.40
2D-кластер 2	-3.80	-10.30	-172.96	-21.24	44.28	-4.40
T=298 К						
2D-кластер 1	-3.96	-10.32	-203.01	-21.33	56.54	-3.96
2D-кластер 2	-3.30	-10.32	-171.24	-21.33	47.73	-3.96
T=318 К						
2D-кластер 1	-3.54	-10.35	-201.64	-21.41	60.58	-3.54
2D-кластер 2	-2.80	-10.35	-169.62	-21.41	51.14	-3.54

В настоящей работе на примере алкиламидов мы рассмотрим более подробно использование двух схем к описанию температурного эффекта кластеризации: более теоретически обоснованной схемы 2 и наиболее простой схемы 4. Данный выбор рассматриваемых схем обусловлен тем, что на примере  $\alpha$ -аминокислот [22] была показана достаточно высокая сходимость результатов расчетов схем 3 и 4. Поэтому представляется интересным сравнить, насколько сильно разнятся результаты расчетов, полученные в рамках самой простой схемы 4, по сравнению с более точной схемой 2. Кроме того, сравнение результатов оценки температурного эффекта кластеризации, полученных в рамках используемых схем на основе алкиламидов и рассмотренных ранее  $\alpha$ -аминокислот [22], позволит установить корректность применения данных схем и к другим классам замещенных алканов.

Наличие массива расчетных данных для энергии Гиббса кластеризации двух структур монослоев амидов при 278 К, 298 К, 318 К позволяет построить в рамках схемы 2 корреляционную зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры и числа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий ( $K_a$ ), приходящихся на один мономер бесконечных пленок. Ввиду того, что ряд коэффициентов в формуле (6) оказался статистически незначим, она преобразуется в следующее выражение:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl} / m = W + W_1 T + W_4 T \ln T + Z_1 K_a T + Z_4 K_a T \ln T \quad (7)$$

где  $W=(51.4\pm 1.3)$  кДж/моль и  $(40.9\pm 0.9)$  кДж/моль для 2D-кластера 1 и 2 соответственно,  $W_i=-(0.26\pm 0.11)$  кДж/(моль·К),  $W_d=(52.0\pm 19.9)$  Дж/(моль·К),  $Z_i=-(279.3\pm 8.0)$  Дж/(моль·К) и  $Z_d=(46.7\pm 1.4)$  Дж/(моль·К). Стандартное отклонение описания энергии Гиббса кластеризации для рассматриваемых структур монослоев составило 2,5 кДж/моль, а коэффициент корреляции составил 0,996.

Графически зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных 2D-кластеров, от длины цепи алифатических амидов при трех температурах 278 К, 298 К и 318 К (жирные линии) представлена на рис. 3 для наиболее энергетически предпочтительной 2D-пленки 2. Здесь также приведены зависимости энергии Гиббса кластеризации для малых ассоциатов (димеров и тетрамеров) лишь для одной из температур – 278 К (тонкие линии). При этом точками обозначены соответствующие значения энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на одну молекулу описанных малых ассоциатов, полученные в результате прямого расчета в рамках метода РМЗ. Видим, что данные прямого расчета хорошо описываются предложенной схемой.

Как уже отмечалось выше, подход к оценке зависимости энергии Гиббса кластеризации от температуры, развиваемый в схеме 4, основан на использовании формулы (5), в которой значения коэффициентов  $U_{AH}$ ,  $V_{AH}$ ,  $U_{AS}$  и  $V_{AS}$  взяты из регрессионных зависимостей описания энтальпии и энтропии кластеризации, полученных на основе аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации алкиламидов при каждой из температур 278 К, 298 К, 318 К (см. табл. 1). Подробно разработка и применение аддитивной схемы к расчету термодинамических параметров кластеризации различных классов дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух рассмотрена в [28, 31-37]. Графические зависимости энергии Гиббса кластеризации жирных амидов, полученные в рамках данной схемы, приведены на рис. 4.

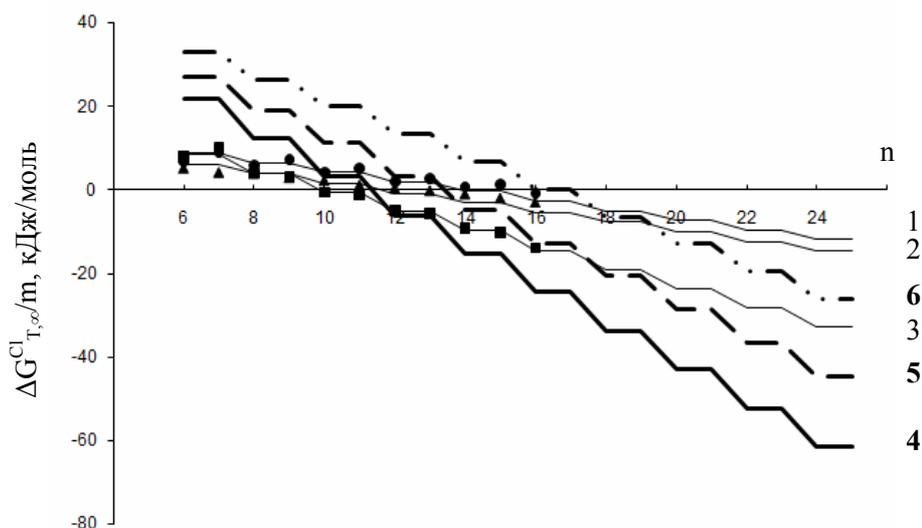


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса кластеризации 2D-пленки 2 алифатических амидов от длины цепи и температуры в рамках схемы 2:

- 1 -  $p=2$ ;  $q=1$ , 278 К; 2 -  $p=1$ ;  $q=2$ , 278 К; 3 -  $p=2$ ;  $q=2$ , 278 К;
- 4 -  $p=\infty$ ;  $q=\infty$ , 278 К; 5 -  $p=\infty$ ;  $q=\infty$ , 298 К; 6 -  $p=\infty$ ;  $q=\infty$ , 318 К

### Зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации амидов от длины углеводородной цепи

В рамках рассмотренных выше схем для описания зависимости энергии Гиббса кластеризации можно рассчитать значения температуры начала самопроизвольной кластеризации для рассматриваемых 2D-пленок алкиламидов. Для этого следует приравнять выражения для расчета энергии Гиббса кластеризации (5) и (7) нулю и найти искомую температуру начала самопроизвольной кластеризации. В случае схемы 2 получить аналитическое выражение для температуры начала самопроизвольной кластеризации из уравнения (7) не представляется возможным, поэтому решения данного уравнения при различных длинах углеводородного радикала (а, сле-

довательно, и  $K_a$ ) амидов были найдены численными методами. Графические зависимости  $T$  от длины цепи амидов приведены на рис. 5 (жирная сплошная линия).

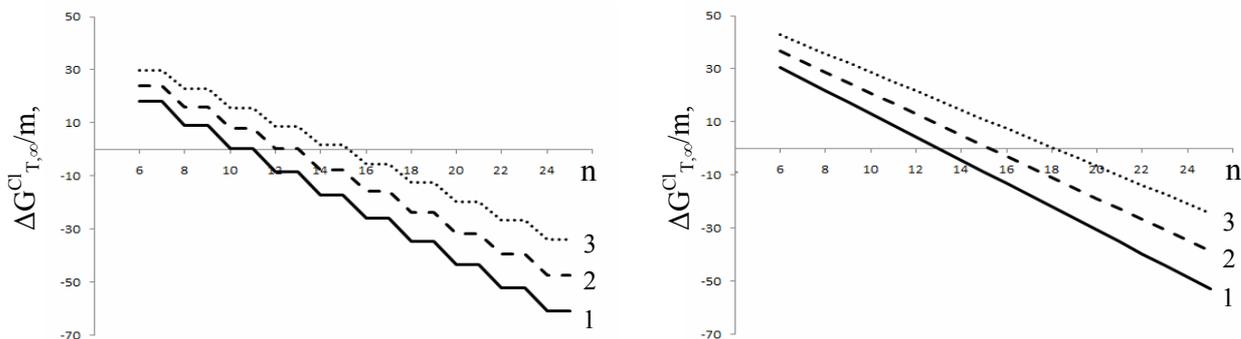


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алифатических амидов от длины цепи и температуры в рамках схемы 4: 1 – 278 К, 2 – 298 К, 3 – 318 К.

В рамках наиболее упрощенной схемы 4 значение температуры начала самопроизвольной кластеризации можно определить из формулы (5):

$$T = \frac{V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_a}{V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_a}, \quad (8)$$

где  $K_a$  – число СН $\cdots$ НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок, и определяется по формулам (2) и (3).

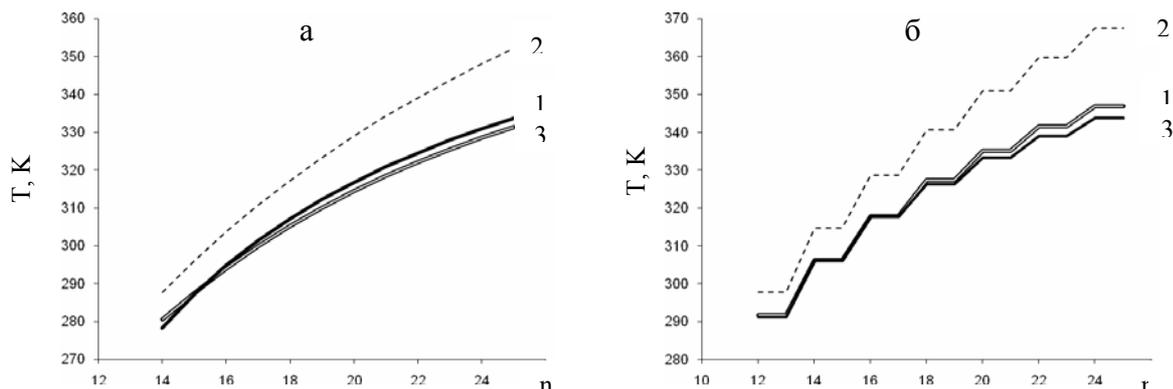
Поскольку данная схема основана на пренебрежении температурной зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, то в ней используются значения  $U_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta H}$ ,  $U_{\Delta S}$  и  $V_{\Delta S}$ , рассчитанные ранее при 278 К или 298 К, или 318 К (см. табл. 1). Следует отметить, что значения  $T$  для алкиламидов, полученные в рамках схемы 4, использующей значения необходимых коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, рассчитанные ранее при 278 К, 298 К и 318 К, практически совпадают (в пределах 1 К). Поэтому на рис. 5 (пунктирная линия) приведена лишь одна графическая зависимость для рассматриваемой схемы, а не три. При этом относительная ошибка описания температуры начала самопроизвольной кластеризации монослоев амидов уменьшается с ростом длины их гидрофобного радикала и для рассматриваемых длин углеводородных амидов ( $n=12-25$ ) не превысила 5-6 %.

Необходимо сказать, что более упрощенная схема воспроизводит значения  $T$  с систематической погрешностью, значение которой зависит от длины углеводородного радикала ПАВ (а, следовательно, и  $K_a$ ). Построив корреляционную зависимость значений поправок ( $\delta$ ) к температуре для обоих 2D-пленок, получим следующую линейную зависимость для расчета поправок к температуре:

$$\delta = (8.8 \pm 1.9) - (1.2 \pm 0.1) \cdot K_a, \quad (9)$$

где  $K_a$  – число СН $\cdots$ НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок, и определяется по формулам (2) и (3).

Отметим, что значения свободного члена и углового коэффициента в уравнении (9) практически совпадают в пределах погрешности с таковыми, полученным для  $\alpha$ -аминокислот:  $(8.8 \pm 1.9)$  К и  $(1.2 \pm 0.1)$  К/СН $\cdots$ НС-взаимодействие [22]. Это указывает на одинаковую причину возникновения данной погрешности – отсутствие в выражении описания энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер кластера, в рамках данной схемы члена  $K_a T \ln T$ , учтенного в более точной схеме 2. Поэтому, в дальнейшем при использовании схемы 4 к оценке  $T$  корректно использовать поправки, найденные, например, для амидов или  $\alpha$ -аминокислот, для других классов ПАВ. Учет описанной выше поправки значительно улучшает согласие между значениями температуры начала самопроизвольной кластеризации амидов, полученными с использованием двух рассмотренных схем (исправленным значениям  $T$  двойные сплошные линии на рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации алифатических амидов от длины цепи: а) 2D-кластер 1, б) 2D-кластер 2; 1 – схема 2, 2 – схема 4, 3 – скорректированная схема 4.

Следует отметить, что влияние длины гидрофобного остова молекул амидов на температуру начала их самопроизвольной кластеризации более ярко можно продемонстрировать на примере изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации  $\Delta T$  при удлинении углеводородной цепи молекул амидов на две метиленовые группы. Данный выбор обусловлен структурными отличиями бесконечных пленок амидов (и других классов замещенных алканов), что сказывается на различиях в характере зависимостей числа межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер рассматриваемых ПАВ, от длины их углеводородных цепей. Так, например, для 2D-кластера 1 характерна линейная зависимость числа межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий от длины их гидрофобного радикала, в то время как для 2D-кластера 2 – ступенчатая. Однако структура всех рассмотренных ранее [28, 31–37] бесконечных 2D-кластеров замещенных алканов такова, что изменение длины углеводородной цепи мономера на две  $\text{CH}_2$ -группы приводит к изменению числа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на молекулу мономера, на два взаимодействия. Тогда, определив  $\Delta T$  как разницу температур начала самопроизвольной кластеризации молекул ПАВ с  $(n+2)$  и  $n$  атомами углерода в цепи и используя формулу (7) в рамках схемы 2, искомое значение  $\Delta T$  можно рассчитать из

условия 
$$\frac{\Delta G_{T+\Delta T, n+2, \infty}^{Cl}}{m} - \frac{\Delta G_{T, n, \infty}^{Cl}}{m} = 0.$$
 Рассчитанные значения  $\Delta T$  для пленок амидов приведены в табл. 2.

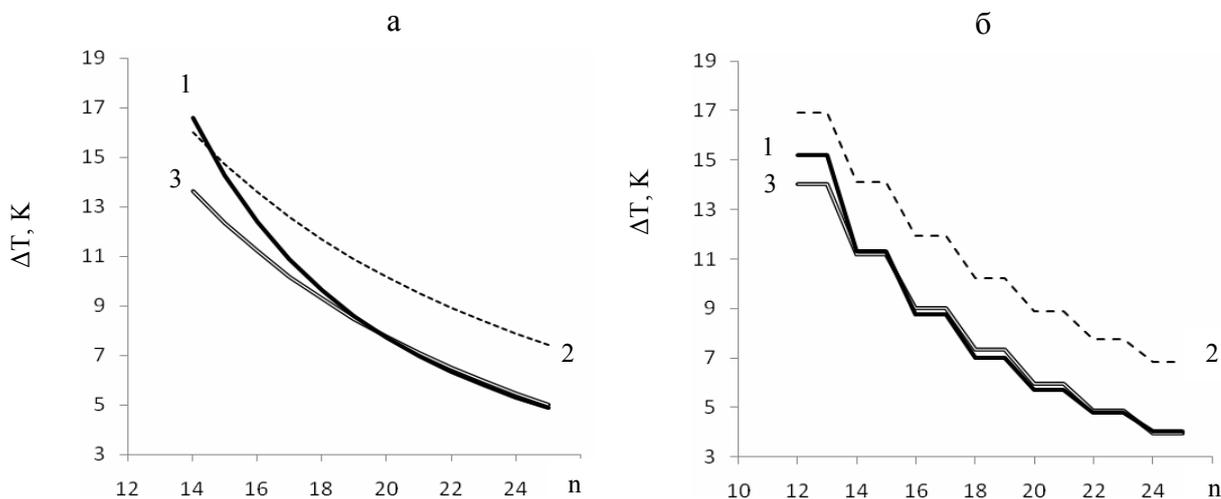
Графически данная зависимость приведена на рис. 6 для структур бесконечных 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 (черная сплошная линия) с длиной углеродной цепи мономера от 12 до 25 углеродных атомов, поскольку для молекул амидов с меньшей длиной углеводородной цепи требуется понижение температуры протекания процесса кластеризации, приводящее к замерзанию водной фазы. Из рис. 6 видно, что для молекул амидов с более короткими длинами цепей характерно большее изменение температуры начала самопроизвольной кластеризации, нежели для структур с большими длинами углеродных остовов. То есть, чем короче длина цепи рассматриваемого амида, тем сильнее следует понизить температуру субфазы для протекания его самопроизвольной кластеризации. Так, для наиболее энергетически выгодной структуры 2D-пленки 2 в случае  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CONH}_2$  увеличение длины цепи на две метиленовые группы равноценно понижению температуры начала кластеризации на 15 К, в то время как для  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}_2$  это изменение температуры существенно ниже и составляет уже 11 К, а в случае структуры  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CONH}_2$  – 7 К. Полученные значения  $\Delta T$  довольно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, показывающими, что удлинение углеводородной цепи дифильных соединений на один метиленовый фрагмент соответствует эффекту, вызываемому понижением температуры субфазы на 5–8 К [42, 43], либо на 10–20 К при удлинении цепи на две  $\text{CH}_2$ -группы [20, 21, 44, 45].

Для того, чтобы найти значение изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации  $\alpha$ -аминокислот  $\Delta T$  от длины цепи молекул с использованием схемы 4, следует воспользоваться уравнением (5) из, которого несложно выразить  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \frac{2 \cdot (U_{\Delta H} \cdot V_{\Delta S} - V_{\Delta H} \cdot U_{\Delta S})}{(V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot (K_a + 2)) \cdot (V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_a)} \quad (10)$$

где  $K_a$  – число СН···НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок амидов, и определяется по формулам (2) и (3);

коэффициенты  $V_{\Delta H}$ ,  $V_{\Delta S}$ ,  $U_{\Delta H}$  и  $U_{\Delta S}$  имеют те же смысл и значения (см. табл. 1), что и в формуле (8).



**Рис. 6.** Зависимость  $\Delta T$  алифатических амидов от длины цепи: а) 2D-кластер 1, б) 2D-кластер 2; 1 – схема 2, 2 – схема 4, 3 – исправленная схема 4.

**Таблица 2.** Значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации алифатических амидов  $\Delta T$  от длины цепи молекул

Число углеродных атомов в цепи, $n$	$\Delta T$ , К			
	2D-кластер 1		2D-кластер 2	
	Схема 2	Схема 4	Схема 2	Схема 4
12	-	-	15	17 (15)
13	-	-	15	17 (15)
14	17	16 (14)	11	14 (12)
15	14	15 (12)	11	14 (12)
16	12	14 (11)	9	12 (10)
17	11	13 (10)	9	12 (10)
18	10	12 (9)	7	10 (8)
19	9	11 (8)	7	10 (8)
20	8	10 (8)	6	9 (6)
21	7	10 (7)	6	9 (6)
22	6	9 (7)	5	8 (5)
23	6	8 (6)	5	8 (5)
24	5	8 (5)	4	7 (4)
25	5	7 (5)	4	7 (4)

Рассчитанные в рамках схемы 4 значения  $\Delta T$  приведены в табл. 2, а соответствующие графические зависимости изменения  $\Delta T$  от длины углеводородной цепи амидов проиллюстрированы на рис. 6 на примерах структур 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 (пунктирные линии). Отметим, что значения  $\Delta T$ , полученные в рамках схемы 4, использующей величины необходимых

коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, рассчитанные ранее при 278 К, 298 К и 318 К, совпадают в пределах 0,2 К. Поэтому для  $\Delta T$  в табл. 2 в графе «Схема 4», приведено одно значение изменения температуры, а не три. Аналогично, на рис. 6 представлена лишь одна графическая зависимость  $\Delta T$  от длины цепи амидов, полученная в рамках схемы 4 с использованием соответствующих коэффициентов, отвечающих температуре 298 К.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 6, значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации, рассчитанные с использованием схемы 4 содержат в себе систематическую погрешность, среднее значение которой для обоих типов пленок составляет  $(2.4 \pm 0.5)$  К. Отметим, что среднее значение данной погрешности для амидов близко с таковой для  $\alpha$ -аминокислот  $(2.9 \pm 1.5)$  К. Это еще раз подтверждает корректность применения различных схем в рамках рассматриваемого подхода к оценке температурного эффекта кластеризации для различных классов дифильных соединений независимо от того, расчетные данные какого из классов ПАВ были положены в основу той или иной схемы. Учет описанной выше погрешности улучшает сходимость значений  $\Delta T$ , рассчитанных по более упрощенной схеме 4 со значениями, полученными в рамках более точной схемы 2. Соответствующие исправленные значения изменения температуры  $\Delta T$  приведены в скобках в табл. 2, а на рис. 6 скорректированные зависимости обозначены синими и зелеными сплошными линиями для 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 соответственно.

Поскольку значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации для  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  при изменении  $n$  на два атома углерода от длины углеводородной цепи амидов, рассчитанные с применением наиболее упрощенной схемы 4 при 278 К, 298 К и 318 К, практически совпадают, то представляется возможным применить наиболее теоретически упрощенную схему 4 для анализа влияния длины углеводородной цепи на  $T$  и  $\Delta T$  для разных классов замещенных алканов (см. табл. 3), рассмотренных ранее лишь при одной температуре 298 К [28, 31-37]. Рассчитанные в рамках схемы 4 значения температуры ( $T$ ) начала самопроизвольной кластеризации для шести классов замещенных алканов приведены на рис.7.

**Таблица 3.** Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров для различных классов ПАВ

Класс ПАВ	$\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m$ , кДж/моль		$\Delta S_{298,\infty}^{Cl} / m$ , Дж/(моль·К)		$\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m$ , кДж/моль	
	$V_i$	$U_i$	$V_i$	$U_i$	$V_i$	$U_i$
Спирты:						
2D-пленка 1	-7.71	-10.32	-150.2	-20.7	37.05	-4.15
2D-пленка 2	-3.12	-10.10	-131.4	-19.7	36.05	-4.22
Карбоновые кислоты	0.07	-10.39	-160.0	-23.1	47.72	-3.51
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	-47.42	-9.20	-341.7	-18.4	54.07	-3.72
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	-21.54	-9.20	-261.4	-18.4	56.36	-3.72
Амиды:						
2D-пленка 1	-3.96	-10.32	-203.0	-21.3	56.54	-3.96
2D-пленка 2	-3.30	-10.32	-171.2	-21.3	47.73	-3.96
S- $\alpha$ -Аминокислоты	-17.98	-10.28	-217.1	-21.7	47.32	-3.81
Амины	-4.96	-10.11	-166.0	-24.5	44.50	-2.81
Тиолы	-7.40	-9.78	-211.9	-17.8	55.74	-4.49

Проанализируем на примере спиртов (см. рис. 8) сопоставимость значений температуры самопроизвольной кластеризации ПАВ, рассчитанные в рамках наиболее простой схемы 4, с экспериментально полученными данными [46]. Отметим, что для спиртов, так же как и в случае амидов, возможно формирование двух типов монослоев, отличающихся числом межмолекулярных  $CN \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок. На рис. 8 приведены линейные зависимости  $T$ , отвечающие такой структуре монослоя, в которой число межмолекулярных  $CN \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленки, описыва-

ется формулой (2). Как видно, даже наиболее упрощенная схема 4 с учетом принятой выше поправки (см. формулу (9)) хорошо описывает экспериментальные данные. Имеющиеся отклонения невелики и составляют 3-4 К для спиртов с длиной цепи от 11 до 14 углеродных атомов, что не превышает 1,2% относительной погрешности. Несколько большие отклонения в 9 К (3,5%) характерны для короткоцепочечных спиртов с длиной цепи 9-10 углеродных атомов.

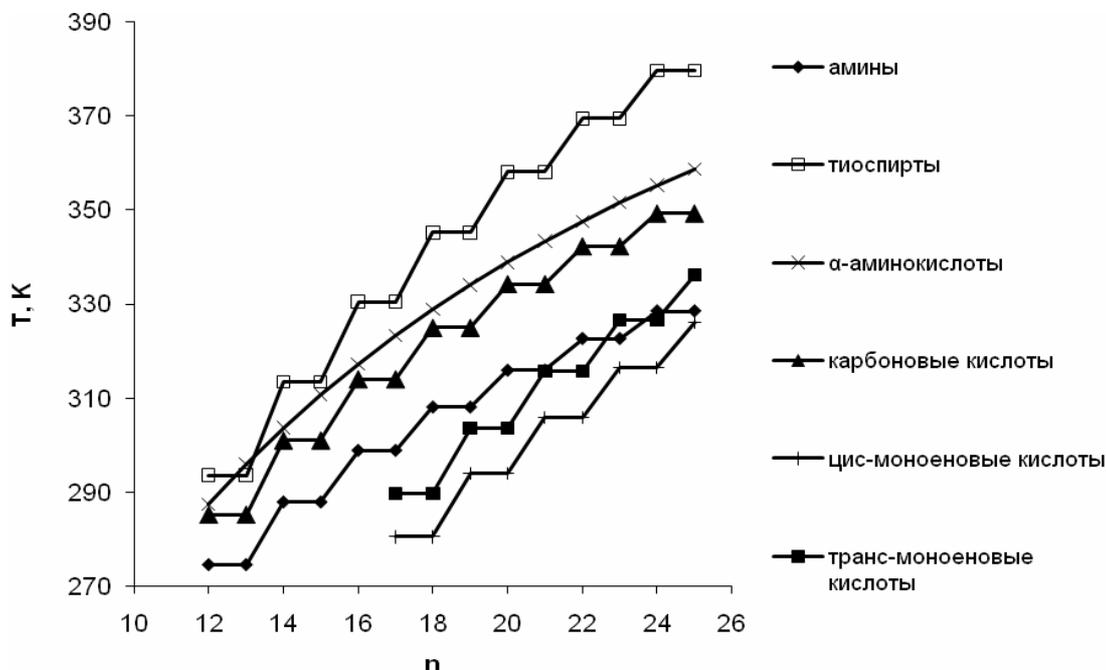


Рис. 7. Зависимость температуры самопроизвольной кластеризации замещенных алканов от длины цепи

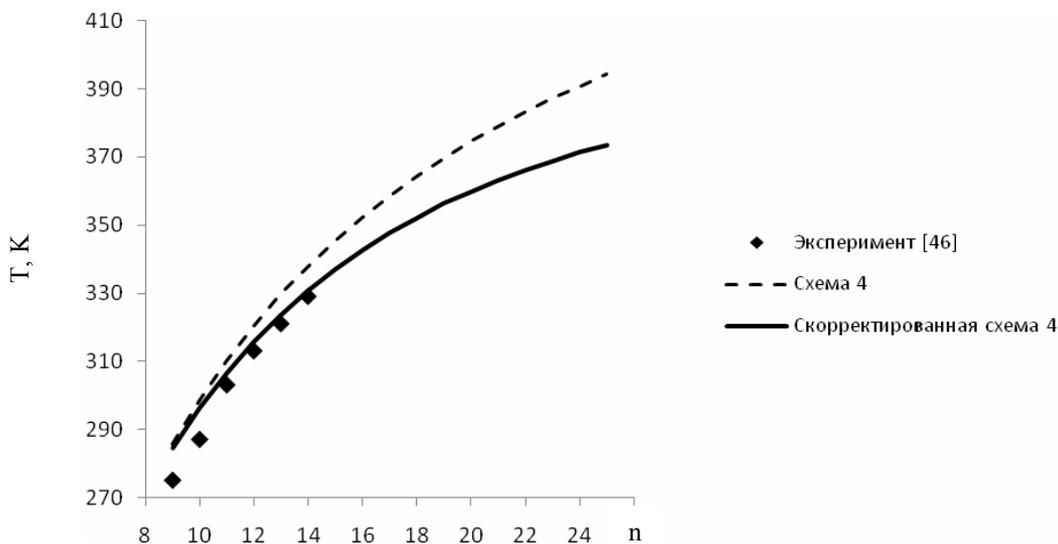
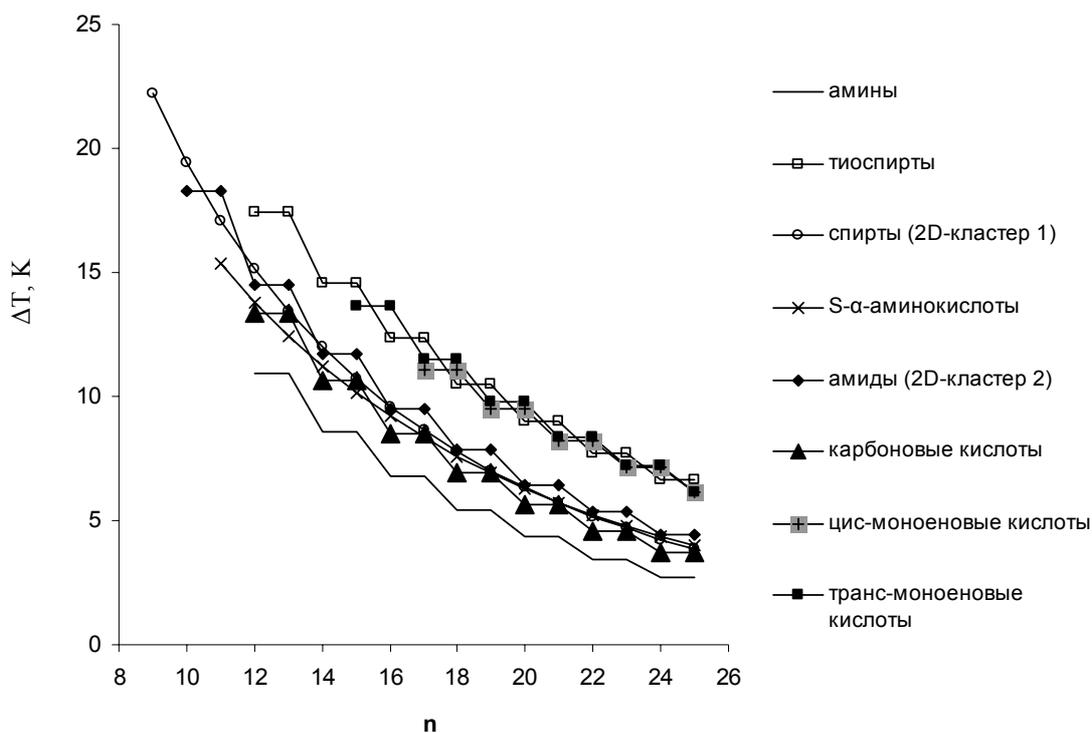


Рис. 8. Зависимость температуры самопроизвольной кластеризации спиртов от длины цепи

Следует отметить, что дробно-линейную зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации (см. формулу (8)) от  $n$  можно аппроксимировать в узком интервале интересующих температур или длин углеводородных радикалов ПАВ линейной функцией  $T = a + b \cdot n$ . При этом, например, для интервала длин цепей ПАВ 12, 14 и 16, значение рассчитанных коэффициентов этой зависимости  $a$  и  $b$  составили: 221, 202, 188, 199, 199, 185 К и 7.93, 6.07, 9.21, 7.19, 7.45 и 7.75 К/(атом углерода) для спиртов, аминов, тиоспиртов, карбоновых кислот,  $\alpha$ -аминокислот и амидов карбоновых кислот (среднее значение для двух типов

пленок) соответственно. Полученные значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для рассмотренных классов замещенных алканов хорошо согласуются с таковыми, полученными экспериментально для серии липидов с длинами углеводородных радикалов 12, 14 и 16 углеродных атомов: 225 К и 7.10 К/(атом углерода) [45]. Это еще раз подчеркивает одинаковую природу межмолекулярных  $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, реализующихся между углеводородными цепями различных классов дифильных соединений, и их определяющий вклад при образовании монослоев ПАВ.

Зависимость  $\Delta T$  от длины углеводородной цепи замещенных алканов, полученная с использованием наиболее упрощенной схемы 4 с учетом описанной выше поправки в  $(2.4 \pm 0.5)$  К, приведена на рис. 9. Здесь расчетные значения  $\Delta T$  для рассматриваемых классов ПАВ приведены для молекул с такими длинами углеводородных цепей, при самопроизвольной кластеризации которых водная поверхность не замерзает. Как видно из данных, приведенных на рис. 6 и 8, характер зависимостей  $T$  и  $\Delta T$  от длины углеводородных цепей для всех рассматриваемых классов ПАВ аналогичен. При этом, разница в значениях изменения температуры тем меньше, чем длиннее гидрофобная часть молекул рассматриваемых дифильных соединений. Кроме того, поскольку значения коэффициентов, описывающих вклад  $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в значения энтальпии и энтропии кластеризации для исследуемых классов замещенных алканов, довольно близки (см. табл. 3), это позволяет сделать вывод о том, что разница в значениях  $\Delta T$  обусловлена природой гидрофильной части ПАВ, и ее вклад в изменение  $\Delta T$  с ростом цепи молекул становится менее значительным [5, 47].



**Рис. 9.** Зависимость изменения температуры самопроизвольной кластеризации  $\Delta T$  от длины цепи замещенных алканов

Таким образом, увеличение углеводородной цепи не только алкиламидами, но и других классов замещенных алканов, на две метиленовые группы равносильно понижению температуры проведения процесса кластеризации на 10–20 К, либо на 5–10 К при изменении длины углеводородной цепи на один метиленовый фрагмент, что хорошо отвечает существующим экспериментальным данным [42–45].

### Выводы

В данной работе на примере алкиламидов продемонстрирована корректность применения подхода к расчету температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при заданной длине углеводородной цепи для замещенных алканов независимо от класса ПАВ. В рамках развитого подхода описаны четыре схемы для расчета температурных зависимостей термодинамических параметров кластеризации, которые отличаются разной степенью теоретической обоснованности.

Показано, что с использованием наиболее упрощенной схемы 4 температуру начала самопроизвольной кластеризации ПАВ ( $T$ ) можно описать дробно-линейной функцией от  $K_a$  – числа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в кластерах. Так как  $K_a$  – число взаимодействий в свою очередь зависит линейно или ступенчато от длины цепи, то и соответствующие температурные зависимости кластеризации ПАВ от  $n$  могут быть либо дробно-линейными, либо наложением дробно-линейной и ступенчатой функции (см. рис.9).

Установлено, что использование наиболее упрощенной схемы 4 позволяет оценить  $T$  для амидов с погрешностью менее 1 %. Сопоставление результатов расчетов, проведенных по менее и наиболее упрощенным схемам 2 и 4 соответственно, выявило необходимость учета систематической ошибки, зависящей от длины цепи рассматриваемого ПАВ. Сравнение расчетных значений  $T$  с имеющимися экспериментальными данными было проиллюстрировано на примере алифатических спиртов. При этом погрешность оценки  $T$  составила в пределах 0,5-3,5%. Наиболее упрощенная схема 4 с учетом поправки ( $2.4\pm 0.5$ ) К позволяет рассчитать значения изменения температуры  $\Delta T$  самопроизвольной кластеризации ПАВ при увеличении их гидрофобного радикала на два метиленовых фрагмента с погрешностью не более 0,8 К.

Установлено, что удлинение углеводородной цепи различных классов замещенных алканов на два метиленовых фрагмента равносильно эффекту понижения температуры на 10-20 К, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [42-45]. При этом с увеличением длины углеродного остова молекул дифильных соединений различие в значениях температуры начала самопроизвольной кластеризации уменьшается, что говорит об определяющем вкладе межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализуемых между гидрофобными цепями молекул в монослое [48].

*Данная работа с благодарностью посвящается очередному юбилею основателя научной школы, к которой принадлежат авторы этой работы, Михаила Марковича Местечкина.*

### Литература

1. Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc. 1917, 39, 1848.
2. Campbell, I. H., Kress, J. D., Martin, R. S., Smith, D. L., Barashkov, N. N., Ferraris, J. P. Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 3528.
3. Oliveira, O. N. Brazilian Journal of Physics. 1992, 2, 60.
4. Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston. 1991.
5. Scherer, I., Vogt, M. R., Mangussen, O. M., Behm, R. J. Langmuir 1997, 13, 7045.
6. Labinis, P. E., Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9022.
7. Flink, S., Veggel, C. J., Reinhoudt, D. N. Adv. Mater. 2000, 12, 1315.
8. Somasundaran, P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor & Francis: Pennsylvania, 2006, 6675 p.
9. Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamohanan, K. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 2001, 113, 659.
10. Henry, D. J., Dewan, V. I., Prime, E. L., Qiao, G. G., Solomon, D. H., Yarovsky, I. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 3869.
11. Gutierrez-Campos, A., Diaz-Leines, G., Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5046.
12. Vollhardt, D. Adv. Coll. Int. Sci. 1999, 79, 19.
13. Flores, A., Corvera-Poire, E., Garza, C., Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2006, 110, 4824.
14. Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., et al. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 11110.
15. Ben-Naim, A. New-York: Springer, 1980, 320.

16. Du, X., Liang, Y. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10047.
17. Hoffmann, F., Huhnerfuss, H., Stine, K.J. *Langmuir*. 1998, 14, 4525.
18. Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3547.
19. Huhnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. *Langmuir*. 1996, 12, 2561.
20. Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 6805.
21. Vollhardt, D., Finerman, V.B. *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006, 127, 83.
22. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 8996.
23. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.047>
24. Kaplan, I.G., Rodimova, O. V. *Sov. Phys. Usp.*, 1978, 21, 918.
25. Tsuzuki, S., Tanabe, K. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 2272.
26. Williams, D. E., Craycroft, D. J. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6365.
27. Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimar, T., Mikami, M. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 114304.
28. Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 11285.
29. Соловьев, М. Е.; Соловьев, М. М. *Компьютерная химия; СОЛОН-Пресс: М.*, 2005, 536 с.
30. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force.* Clarendon Press: Oxford, 1996, 264 p.
31. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 2173.
32. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 2264.
33. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 16557.
34. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15342.
35. Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4717.
36. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5374.
37. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4347.
38. Vysotsky, Yu. B., Shved, A.A., Belyaeva, E.A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 13235.
39. Stewart J. J. *MOPAC 2000.00 Manual; Fujitsu Limited: Tokyo: Japan*, 1999, 555 p.
40. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Miller, R. *МАСС-4, Lviv*, 28 June-2 July, 2011, p. 83.
41. Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10662.
42. Ghaskadvi, R. S., Ketterson, J. B., Dutta, P. *Langmuir*, 1997, 13, 5137.
43. Nagle, J. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980, 31, 157.
44. Schmidt, F., Stadler, C., Lange, H. *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.* 1999, 149, 301.
45. Birdi, K. S. *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces.* Springer: N.-Y., 1999, 390 p.
46. Berge, B., Renault, A. *Europhys. Lett.*, 1993, 21, 773.
47. Loste, E., Díaz-Martí, E., Zorbakhsh, A., Meldrum, F. C. *Langmuir*, 2003, 19, 2830.
48. Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* 2002, 65, 151.

#### References

1. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1917, 39, 1848.
2. Campbell, I. H., Kress, J. D., Martin, R. S., Smith, D. L., Barashkov, N. N., Ferraris, J. P. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3528.
3. Oliveira, O. N. *Brazilian Journal of Physics.* 1992, 2, 60.
4. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly,* Academic Press, Boston. 1991.

5. Scherer, I., Vogt, M. R., Mangussen, O. M., Behm, R. J. *Langmuir* 1997, 13, 7045.
6. Labinis, P. E., Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9022.
7. Flink, S., Veggel, C. J., Reinhoudt, D. N. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1315.
8. Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor & Francis: Pennsylvania, 2006.
9. Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamohan, K. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 2001, 113, 659.
10. Henry, D. J., Dewan, V. I., Prime, E. L., Qiao, G. G., Solomon, D. H., Yarovsky, I. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 3869.
11. Gutierrez-Campos, A., Diaz-Leines, G., Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 5046.
12. Vollhardt, D. *Adv. Coll. Int. Sci.* 1999, 79, 19.
13. Flores, A., Corvera-Poire, E., Garza, C., Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 4824.
14. Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11110.
15. Ben-Naim, A. New-York: Springer, 1980, 320.
16. Du, X., Liang, Y. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 10047.
17. Hoffmann, F., Huhnerfuss, H., Stine, K.J. *Langmuir.* 1998, 14, 4525.
18. Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3547.
19. Huhnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. *Langmuir.* 1996, 12, 2561.
20. Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6805.
21. Vollhardt, D., Finerman, V.B. *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006, 127, 83.
22. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 8996.
23. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.047>
24. Kaplan, I.G., Rodimova, O. V. *Sov. Phys. Usp.*, 1978, 21, 918.
25. Tsuzuki, S., Tanabe, K. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 2272.
26. Williams, D. E., Craycroft, D. J. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6365.
27. Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimar, T., Mikami, M. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 114304.
28. Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 11285.
29. Solov'ev, M. E.; Solov'ev, M. M. *Komp'yuternaya himiya*; SOLON-Press: M., 2005.
30. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force*. Clarendon Press: Oxford, 1996.
31. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 2173.
32. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 2264.
33. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 16557.
34. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15342.
35. Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4717.
36. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5374.
37. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4347.
38. Vysotsky, Yu. B., Shved, A.A., Belyaeva, E.A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 13235.
39. Stewart J. J. *MOPAC 2000.00 Manual*; Fujitsu Limited: Tokyo: Japan, 1999.
40. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Miller, R. *MACC-4*, Lviv, 28 June-2 July, 2011, p. 83.
41. Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10662.
42. Ghaskadvi, R. S., Ketterson, J. B., Dutta, P. *Langmuir*, 1997, 13, 5137.
43. Nagle, J. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980, 31, 157.

44. Schmidt, F., Stadler, C., Lange, H. Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999, 149, 301.
45. Birdi, K. S. Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces. Springer: N.-Y., 1999.
46. Berge, B., Renault, A. Europhys. Lett., 1993, 21, 773.
47. Loste, E., Díaz-Martí, E., Zorbakhsh, A., Meldrum, F. C. Langmuir, 2003, 19, 2830.
48. F. Schreiber. Prog. Surf. Sci. 2002, 65, 151.

*Поступила в редакцию 29 июня 2012 г.*

О.С. Фомина, О.О. Беляева, Ю.Б. Висоцкий. Квантово-хімічна оцінка температури початку 2D-кластеризації заміщених алканів на поверхні розділу фаз вода/повітря.

У роботі продемонстровано, що параметри моделі для оцінки температури початку самочинної кластеризації (Т) різних класів неіоногенних ПАР на міжфазній поверхні вода/повітря не залежать від класу ПАР, розрахункові дані якого були покладені в основу розроблених схем. В даній роботі у якості ілюстрації були використані температурні залежності енергій Гіббса кластеризації аліфатичних амідів  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ), отримані в рамках двох схем, що різняться ступенем їх теоретичної обґрунтованості.

Показано, що на основі найбільш спрощеної схеми з урахуванням знайденої поправки температуру початку самочинної кластеризації заміщених алканів можна описати дробово-лінійною функцією від числа  $CH\cdots HC$ -взаємодій, реалізованих у кластері. Розраховані в рамках даної схеми значення температур самочинної кластеризації аліфатичних спиртів добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. При цьому похибка даної схеми для оцінки Т не перевищує 1%. Встановлено, що подовження вуглеводневого ланцюга ПАР на два метиленові фрагменти відповідає ефекту, який викликається зниженням температури субфази  $\Delta T$  на 10-20 К, що відповідає наявним експериментальним даним..

**Ключові слова:** заміщені алкани, поверхня розділу фаз вода/повітря, самочинна кластеризація.

E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, Yu. B. Vysotsky. Quantum-chemical estimation of the threshold temperature of spontaneous 2D clusterization of substituted alkanes at the water/air interface.

In this work it was show that parameters used in the framework of the model to the assessment of the threshold temperature of spontaneous clusterization of non-ionic surfactants at the air/water interface (T) do not depend on the surfactant class which was inherently used in the developed schemes. The temperature dependencies of the Gibbs' energies of alkilamide clusterization  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ) were used in this study for example. These dependencies were obtained in the frameworks of the schemes which differ from each other by the degree of their theoretical validity.

It was shown that the threshold temperature of spontaneous clusterization of substituted alkanes can be described using the fractionally linear function versus the number of  $CH\cdots HC$  interactions in the framework of the simplest scheme with account of the found correction. The values of the threshold temperature of spontaneous clusterization of alcohols calculated using this scheme agrees well with available experimental data. The relative error of this scheme for T assessment does not exceed 1%. It was determined that the effect of the alkyl chain elongation of substituted alkanes by two methylene units corresponds to subphase temperature reduction ( $\Delta T$ ) by 10-20 K in good agreement with the available experimental data.

**Key words:** substituted alkans, water/air interface, spontaneous clusterization.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).