

УДК 539.192

ОСОБЕННОСТИ ДЕНДРИТНОГО РОСТА МОНОСЛОЕВ N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АЛАНИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Е. С. Карташинская, Ю. Б. Высоцкий

Показано, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ сказывается на увеличении содержания бесконечных «линейных» 1D-кластеров, приводя к дендритности образующегося монослоя на межфазной поверхности вода/воздух. Преимущественное образование ассоциатов на основе димеров с «параллельным» ориентированием гидрофильных «голов» ПАВ, приводящее к формированию «линейных» 1D-кластеров, связано с потерей $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий при «последовательном» ориентировании молекул с объемными гидрофильными частями, несмотря на практически равные дестабилизирующие вклады обоих типов взаимодействий «голов» в энергию Гиббса кластеризации.

Ключевые слова: неионогенные ПАВ, температурный эффект, дендритная структура.

Введение

2D-Монослои различных классов поверхностно-активных соединений являются хорошими модельными системами для изучения большого числа проблем в физической химии, биологии, биохимии. Одной из них является вопрос соотношения между структурой кристаллической решетки образующихся монослоев и их морфологией, что интересно с точки зрения материаловедения [1]. На структуру монослоев ПАВ оказывает влияние большое число факторов, в частности, температурные условия проведения эксперимента [2-4], pH субфазы, а также наличие в ней добавок органической или неорганической природы [5-7]. С развитием методов микроскопии [8, 9, 10] 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.

Большое количество работ посвящено экспериментальному исследованию морфологии дифильных монослоев. Среди них можно отметить работы Hoffmann и соавт. [11], исследовавших монослои гомо- и гетерохиральных N-ацилпроизводных аминокислот в зависимости от свойств водной субфазы (pH, наличие ионов металлов в ней). Авторы объясняют морфологические особенности гомохиральных доменов ПАВ с позиции модели их электростатического роста. В целом, образование дендритных структур характерно для любых систем, где рост кластеров определяется диффузионным механизмом [12, 13]. Отметим, что дендритную структуру монослоев хирального ПАВ D-миристоилаланина Akamatsu и соавт. [14] объясняют в рамках теории микрорастворимости. В работе Miller и Möhwald [15], посвященной исследованию структуры монослоев фосфолипидов, морфологию доменов последних объясняют с позиции диффузионной модели с примесями, поскольку данные исследования были проведены с использованием красителей с помощью поляризационной флуоресцентной микроскопии. Следует сказать также, что морфологические особенности доменов, образующихся в процессе формирования 2D-пленок различных классов ПАВ, также зависят от строения молекул исследуемого класса дифильных соединений. Так, в работах [16, 17] была показана зависимость формы доменов гидроксистеариновой кислоты от положения ОН-группы относительно гидрофобного радикала молекулы. А исследования [18, 19] показали, что на форму доменов карбоновых кислот влияет наличие в их гидрофобных цепях двойных связей, а также их конформационные особенности. Также различная структура доменов характерна для энантиомерно чистых и рацемических монослоев ПАВ [20].

Целью настоящей работы является квантово-химический анализ влияния температуры и длины цепи на морфологические особенности протекания кластеризации неионогенных ПАВ на примере левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина с длиной алкильной цепи от 8 до 17 метиленовых фрагментов на межфазной поверхности вода/воздух.

Модель и методы проведения расчетов

Предпосылкой к применению квантово-химического подхода относительно морфологии пленок ПАВ явились работы, посвященные изучению температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации [21, 22], на основе которой можно определить пороговую температуру, ниже которой ПАВ с заданной длиной цепи способны самопроизвольно образовывать 2D-монослой. Необходимым условием для оценки «температурного эффекта» является знание вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными «головами» ПАВ в энтальпию и энтропию кластеризации, величина которых также зависит от температуры. Эта температурная зависимость может быть учтена в нескольких схемах с различной степенью их теоретической обоснованности. В данной работе использована наиболее упрощенная схема, позволяющая использовать величины упомянутых вкладов, определенных лишь для одной температуры. Величина соответствующих вкладов для N-ацилпроизводных аланина была оценена с помощью аддитивной схемы. Данная схема была построена нами для оценки термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок неионогенных ПАВ в предыдущей работе [23]. Она основана на анализе значений термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов в зависимости от длины цепи. Аналогично 2D-монослоям разработанный подход может быть применен и к определению энергии Гиббса кластеризации «линейных» 1D-кластеров 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.

В данной работе для оценки морфологических особенностей пленок ПАВ мы используем расчетные значения термодинамических параметров кластеризации левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина на поверхности раздела фаз вода/воздух. Эти параметры были рассчитаны ранее [23] с использованием квантово-химического программного пакета Морас2000 в рамках полуэмпирического метода PM3 [24]. Использование данного метода в серии работ, посвященных изучению поведения различных классов ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, обусловлено его параметризацией по теплотам образования [25, 26]. Кроме того данный метод содержит в себе атом-атомные потенциалы, позволяющие в определенной мере учитывать дисперсионное взаимодействие молекул при расчете Ван-дер-ваальсовских кластеров. Несмотря на то, что метод PM3 переоценивает силы $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ) [27], все же он адекватно воспроизводит термодинамические и структурные параметры кластеризации различных классов неионогенных дифильных соединений (см., например, [28-30]).

Используемые в данной работе расчетные значения термодинамических параметров кластеризации N-ацилпроизводных аланина были получены в рамках квантово-химической модели, детально описанной нами ранее [31]. Согласно данной схемы было рассмотрено поведение одиннадцати классов дифильных соединений (насыщенных и монооксиэтилированных спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, α -амино- и α -гидроксикислот, амидов карбоновых кислот и замещенных меламина). Для N-ацилпроизводных аланина в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 были рассчитаны их термодинамические параметры кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при нескольких температурах: 288 К, 293 К и 298 К, что позволяет провести анализ влияния данного фактора на морфологические особенности образующихся монослоев.

Результаты и обсуждение

Геометрические параметры элементарных ячеек 2D-пленок N-ацилпроизводных аланина. Рассмотрим вначале геометрию элементарных ячеек гомохиральных монослоев N-ацилпроизводных аланина, фрагмент которых схематически приведен на рис. 1. Здесь красным пунктиром обозначены структурные типы гомохиральных димеров, формирующие данный тип пленки, в p и q-направлениях распространения монослоя на межфазной поверхности. Молекулы мономеров обозначены квадратом и буквой S, что соответствует левовращающему стереоизомеру. Стрелкой обозначен вектор, условно проведенный через центры атомов азота амидной связи и углерода метильной группы аланина и направленный от азота к углероду. На-

правление данных векторов было принято условно для определения взаимного ориентирования «голов» мономеров в димерах и более крупных кластерах в p и q -направлениях распространения монослоя. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров ПАВ условно разделены на два типа – с «параллельной» (p) и «последовательной» (s) взаимной ориентацией «голов». Структура «последовательных» и «параллельных» димеров для N-ацилпроизводных аланина приведена на рис. 2 и соответствует ассоциатам, построенным на основе наиболее энергетически предпочтительных конформаций мономеров. Описанные структуры димеров формируют косоугольную элементарную ячейку 2D-монослоев. Геометрические параметры элементарной ячейки, полученные в рамках метода РМЗ, составили: $a=4.65\text{\AA}$, $b=6.20\text{\AA}$, $\theta=100^\circ$ и угол наклона гидрофобных цепей ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности $t=47^\circ$ [23]. Полученные значения, хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа: $a=4.93\text{\AA}$, $b=5.64\text{\AA}$, $\theta=104^\circ$, $t=46^\circ$ [20].

Термодинамические параметры образования бесконечных 1D и 2D-кластеров N-ацилпроизводных аланина. В нашей предыдущей работе [23] для оценки термодинамических параметров пленкообразования рассматриваемых ПАВ с описанной выше элементарной ячейкой были построены ряды малых кластеров с длиной цепи 8-17 углеродных атомов. Для мономеров и малых ассоциатов в рамках метода РМЗ были рассчитаны их энтальпия и энтропия образования, что в дальнейшем позволило рассчитать значения термодинамических параметров кластеризации для рассматриваемых кластеров. Корреляционный анализ зависимостей термодинамических параметров кластеризации ассоциатов позволил определить значение вкладов парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся между гидрофобными цепями молекул, и взаимодействий между гидрофильными частями. Близость вкладов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий для малых кластеров разной размерности позволила объединить все частные корреляционные зависимости в общую и разработать аддитивную схему. Согласно этой схеме значения термодинамических параметров кластеризации замещенных алканов могут быть представлены через сумму вкладов, вносимых парными $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями и взаимодействиями между гидрофильными частями молекул ПАВ. После некоторых преобразований выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров дифильных соединений, будут описываться линейными зависимостями вида:

$$\Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m, \quad \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (1)$$

Здесь $K_{a,\infty}/m$ – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, которое зависит от длины углеводородной цепи замещенных алканов (n) и структурных особенностей кластеров. Коэффициенты $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta H}$ и $V_{\Delta S}$, $U_{\Delta S}$ – это значения вкладов взаимодействий «голов» и межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий соответственно, приходящихся на один мономер рассматриваемых пленок в энтальпию и энтропию кластеризации. Эти вклады зависят от класса ПАВ, температуры и структурных особенностей конформеров, формирующих кластер.

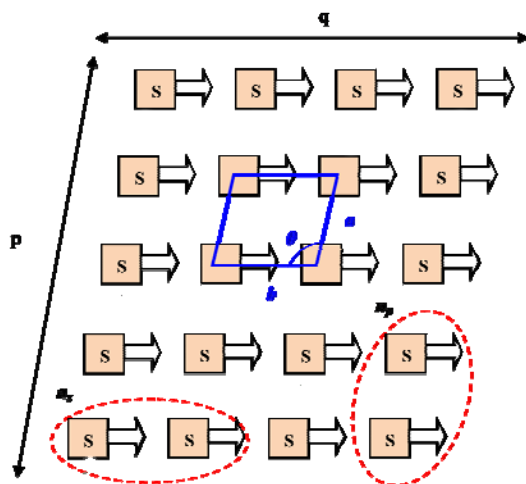


Рисунок 1. Схематический фрагмент гомохирального монослоя N-ацилпроизводных аланина

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 N-ацилпроизводных аланина при 288 К приведены в табл. 1. На основе этих данных не представляет затруднений рассчитать значение энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных 1D и 2D-кластеров при 288 К, воспользовавшись выражением:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (2)$$

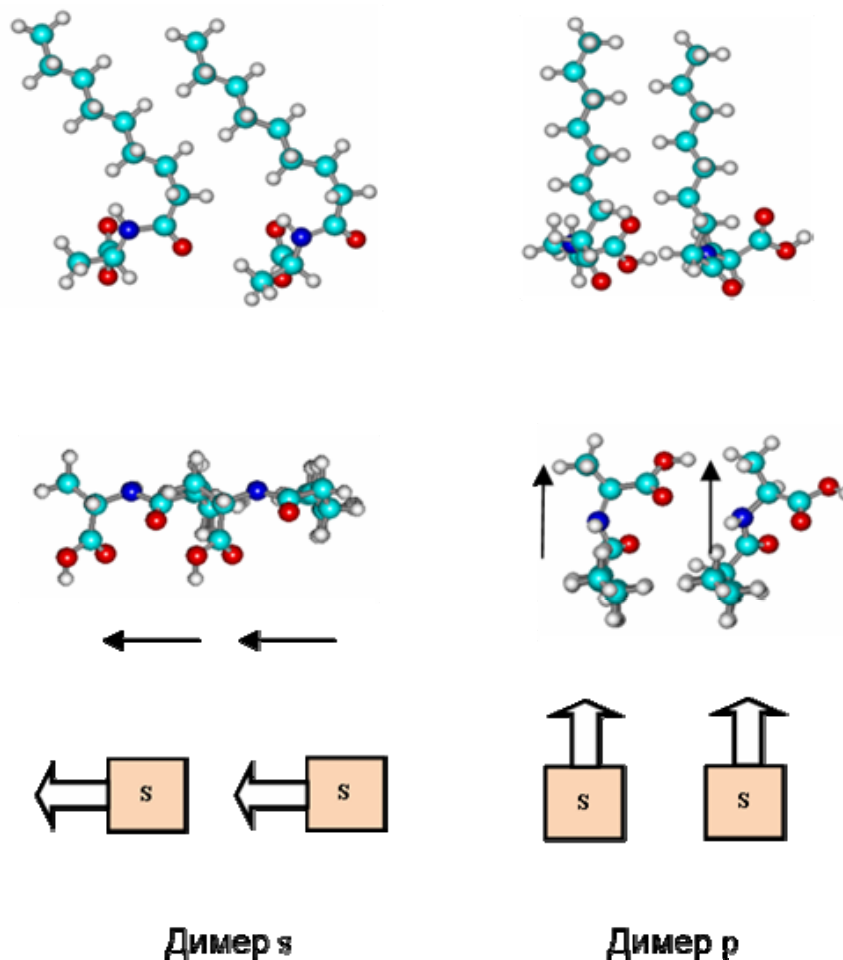


Рисунок 2. Геометрические структуры димеров N-ацилпроизводных аланина, построенные на основе наиболее энергетически выгодной структуры мономера (число метиленовых фрагментов $n=8$).

Таблица 1. Значения коэффициентов для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на один мономер N-ацилпроизводных аланина при 288 К.

Тип бесконечного кластера	$K_{a,\infty}/m$ *	$\Delta H_{288,\infty}^{Cl}$, кДж/моль		$\Delta S_{288,\infty}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	
		$V_{\Delta H} \pm \Delta V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H} \pm \Delta U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S} \pm \Delta V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S} \pm \Delta U_{\Delta S}$
1D-кластер в p-направлении	$\{(n-1)/2\}$	-9.10 ± 1.00	-10.25 ± 0.14	-115.0 ± 6.7	-22.36 ± 1.0
1D-кластер в q-направлении	$\{(n-3)/2\}$	-5.19 ± 0.89	-10.25 ± 0.14	-99.5 ± 6.0	-22.36 ± 1.0
2D-кластер	$\{(n-3)/2\} + \{(n-1)/2\}$	-14.29 ± 1.89	-10.25 ± 0.14	-214.43 ± 12.7	-22.36 ± 1.0

* $\{\dots\}$ обозначает целую часть числа

Поскольку ранее [23] расчет термодинамических параметров кластеризации для N-ацилпроизводных аланина был выполнен для трех температур 288 К, 293 К и 298 К, то были получены соответствующие значения вкладов для формул (1) (см. табл. 2), позволяющие рассчитать $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ при этих температурах и построить температурные зависимости $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$. Полученные зависимости для бесконечных 1D и 2D-кластеров N-ацилпроизводных аланина с длиной углеводородной цепи от 10 до 25 метиленовых фрагментов представлены на рис. 3 и указывают на следующую закономерность. Для короткоцепочечных молекул характерно предпочтительное образование «линейных» 1D-кластеров по сравнению с 2D-пленкой. При этом «линейные» кластеры в r-направлении распространения монослоя, состоящие из «параллельных» димеров, являются более энергетически выгодными, чем кластеры на основе «последовательных» димеров. Вклад того или иного взаимодействия «голов» ПАВ в димере в энергию Гиббса определяется балансом вкладов соответствующих взаимодействий в энтальпию и энтропию кластеризации. Например, для рассматриваемых производных аланина вклад взаимодействий между гидрофильными частями ПАВ «последовательных» димеров в энтальпию и энтропию кластеризации является большим по модулю, чем вклад соответствующего взаимодействия «параллельно» расположенных гидрофильных частей. В итоге вклады «параллельных» и «последовательных» взаимодействий гидрофильных групп в энергию Гиббса кластеризации являются практически одинаковыми. При этом чуть большей предпочтительностью отличаются «последовательные» взаимодействия «голов» производных аланина. Для других ПАВ может наблюдаться иная картина, когда меньший вклад в энергию Гиббса кластеризации вносят взаимодействия, реализуемые между гидрофильными частями в «параллельных» димерах, чем в «последовательных». Однако, в большинстве случаев для рассмотренных нами ранее классов ПАВ положительный вклад «параллельных» взаимодействий гидрофильных групп в величину энергии Гиббса является меньшим, чем «последовательных» взаимодействий (как, например, в случае α -гидроксикарбоновых кислот [28]).

Таблица 2. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера пленок N-ацилпроизводных аланина.

Тип бесконечного кластера	$\Delta H_{(T),\infty}^{Cl}/m$, кДж/моль		$\Delta S_{(T),\infty}^{Cl}/m$, Дж/(моль·К)	
	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S}$
T=288 К				
1D (p)	-9.10	-10.25	-114.97	-22.36
1D (q)	-5.19	-10.25	-99.45	-22.36
2D	-14.29	-10.25	-214.43	-22.36
T=293 К				
1D (p)	-10.32	-10.06	-119.09	-21.74
1D (q)	-6.21	-10.06	-102.91	-21.74
2D	-16.53	-10.06	-222.00	-21.74
T=298 К				
1D (p)	-8.98	-10.26	-114.57	-21.41
1D (q)	-5.06	-10.26	-99.02	-21.41
2D	-14.05	-10.26	-213.59	-21.41

На основе температурных зависимостей энергии Гиббса кластеризации представляется возможным рассчитать процентное соотношение «линейных» 1D и 2D-монослоев, содержащихся в пленке дифильных веществ. Для этого воспользуемся предложенным и апробированным нами ранее подходом к оценке «температурного эффекта» кластеризации ПАВ [21].

Температурная зависимость термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ. Как видно из данных табл. 2, значения коэффициентов $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, участвующие в выражениях (1) и (2), зависят от температуры. Поэтому при описании температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации есть несколько различных возможностей учета данного фактора, которые можно реализовать в нижеприведенных схемах по мере их теоретического упрощения. Основная идея схемы 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 ΔH_{298}^{Cl} и ΔS_{298}^{Cl} , должны быть разложены на вклады от гидрофильных частей взаимодействующих молекул ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействий. Значения ΔH_{298}^{Cl} , ΔS_{298}^{Cl} , a , b и c' должны быть также разложены по вкладам от взаимодействия «голов» ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействий. Ввиду отсутствия справочных данных для значений коэффициентов разложения теплоемкости (a , b , c') исследуемого класса ПАВ не представляется возможным применить эту схему расчета. Поэтому упрощение схемы 1 можно провести несколькими путями:

- соответствующие коэффициенты при T , T^2 , T^3 , $T \ln T$, $K_a T$, $K_a T^2$ и $K_a T \ln T$ могут быть найдены с помощью регрессионного анализа данных для ΔG_T^{Cl} при всех имеющихся температурах (288 К, 293 К, 298 К) (схема 2);
- для каждой из температур могут быть построены регрессионные зависимости для определения энтальпии и энтропии кластеризации малых кластеров (схема 3);
- температурной зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации можно пренебречь и использовать значения необходимых коэффициентов, найденных при одной из возможных температур, а зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры учитывать только при помощи сомножителя T во втором слагаемом формулы (2).

Ранее в работах [21, 22] мы продемонстрировали, что две последние схемы 3 и 4 корректно описывают температурную зависимость термодинамических параметров кластеризации. При этом погрешность описания $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ в случае α -амино- и α -гидроксикислот в рамках рассматриваемых схем 3 и 4 составила 0,2-0,6 кДж/моль соответственно по сравнению с результатами расчетов, произведенными по аддитивной схеме в [28]. 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, как правило, 298 К. Результаты расчетов согласно схемы 4 для N-ацилпроизводных аланина проиллюстрированы на рис. 4. Как можно видеть на приведенном графике, чем длиннее гидрофобная цепь ПАВ и ниже температура, тем в большем количестве пленка содержит 2D-кластеры. С ростом температуры и укорочением длины цепи молекул увеличивается содержание одномерных кластеров на основе «параллельных» и «последовательных» димеров, причем получающийся монослой имеет более разветвленное (дендритное) строение в r -направлении.

Например, N-ацилпроизводные аланина с длиной цепи $n=15-16$ метиленовых фрагментов в интервале температур 278-298 К формируют преимущественно смесь, состоящую из двумерного кластера (63,79 – 18,94%) и «линейного» 1D-кластера в r -направлении (29,97 – 61,68%) (Рис. 4). В q -направлении 1D-кластер образуется незначительно (в пределах 6,24 – 19,38%). При увеличении длины цепи ПАВ до 17-18 углеродных атомов преимущество так же остается за образованием смеси «линейных» кластеров в r -направлении и 2D-кластеров, при этом содержание последних уже доходит до 91% при наименьшей из рассматриваемых температур. В то время как для высшей температурной границы характерно почти 1,5-кратное превышение совместного содержания «линейных» кластеров в r и q -направлении по сравнению с содержанием двумерных кластеров. Для соединений с $n>20$ во всем температурном интервале происходит преимущественное образование двумерных пленок (57,86 – 99,99%).

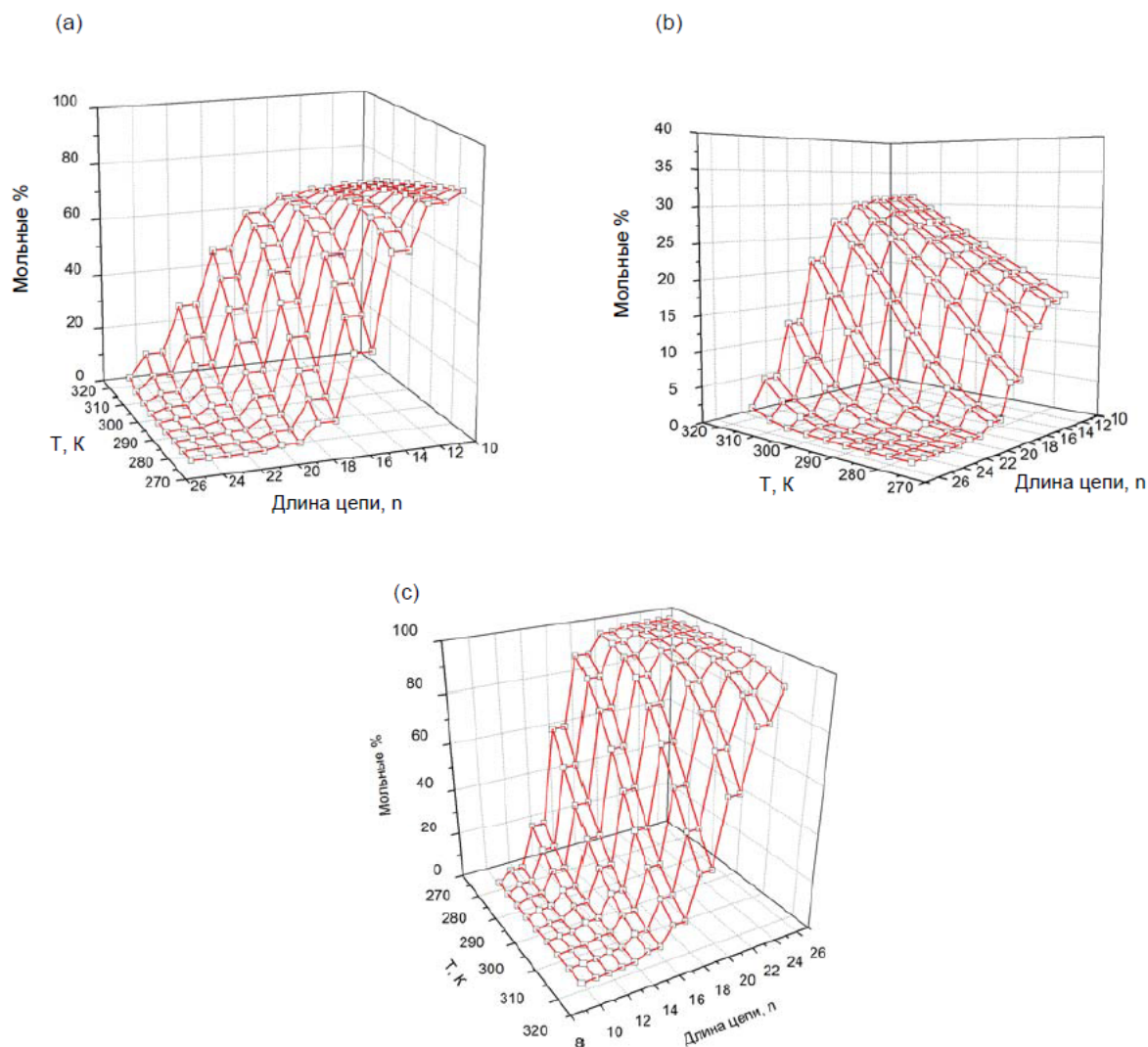


Рисунок 4. Зависимость содержания кластеров при формировании пленки N-ацилпроизводных аланина, рассчитанной в рамках схемы 4: а) 1D-кластеры в p-направлении распространения монослоя; б) 1D-кластеры в q-направлении распространения монослоя; в) 2D-кластеры.

Следует также обратить внимание на то, что зависимости на рис. 4 имеют ступенчатый характер, который обусловлен следующим фактором. Зависимость числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер рассматриваемых кластеров $K_{a,\infty}/m$, носит ступенчатый характер от длины цепи (см. табл.1), что отражается на характере изменения $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ от n .

Таким образом, полученные расчетные данные для N-ацилпроизводных аланина хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований монослоев различных ПАВ методом брюстеровской микроскопии. В работе [2] авторы исследовали структуру монослоев нервоновой кислоты, диоктадециламина, этилстеарата и этилпальмитата и выявили, что образование монослоев данными ПАВ имеет ярко выраженный ориентационный порядок с образованием дендритов. При этом, как можно видеть на рис. 5, дендритность образующегося монослоя для ПАВ с заданной длиной цепи увеличивается с ростом температуры проведения эксперимента.

Структура 2D-пленок при 298 и 303 К была исследована Hoffmann и сотр. [11] для N-гексадецил-L-аланина. Авторы выявили, что, хотя полученные для монослоев П-А-изотермы практически идентичны, морфологические отличия образующихся монослоев существенны. При 298 К сразу же после процедуры введения ПАВ на поверхность воды наблюдается образо-

вание кристаллических «островков» размером в несколько миллиметров, сосуществующих с более мелкими лучеподобными структурами. С ростом поверхностного давления образуется однородный кристаллический монослой. Иная структура монослоя характерна для более высокой температуры 303 К. После процедуры нанесения ПАВ происходит образование изогнутых дендритных доменов, похожих на «крюки», которые исчезают по истечении 30 минут. Однако с увеличением поверхностного давления они появляются снова и уплотняются в более структурированный монослой, который, тем не менее, имеет дендритную структуру. В работе [32] была также выявлена дендритная структура монослоя N-гексадецил-L-аланина при чуть более высокой температуре 308 К. Таким образом, предсказанная нами на основе расчетных данных тенденция дендритного роста доменов ПАВ при повышении температуры подтверждается имеющимся экспериментом.

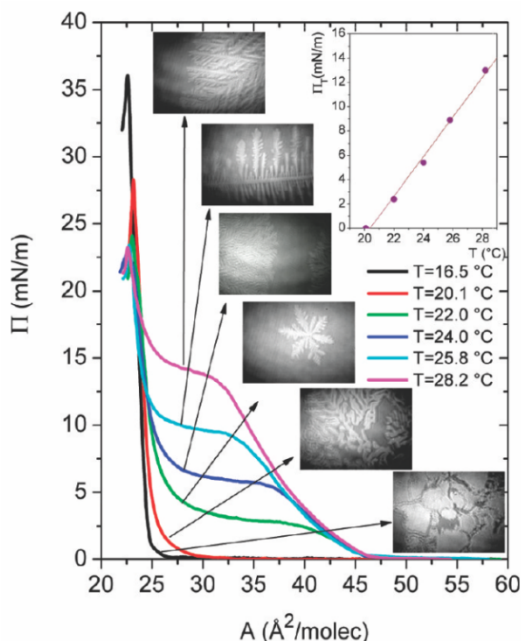


Рисунок 5. Фотографии структуры монослоев нервоновой кислоты при различных температурах, полученные с помощью микроскопии Брюстера. Воспроизведено из работы [2]. © American Chemical Society, 2010, подпись к рисунку: *Π-A-изотермы монослоев нервоновой кислоты при различных температурах (pH=5.7 - 5.8) и фотографии, полученные с помощью микроскопии Брюстера, для фазового перехода жидкорастянутый-жидкоконденсированный монослой. Внутренний рисунок: температурная зависимость равновесного давления фазового перехода.*

Существует довольно много теорий для описания процесса образования дендритных структур. Для монослоев были разработаны механизм, основанный на эффекте Марангони [33], и 2D-диффузионный механизм [34]. Первый подход описывает разветвленные структуры нерегулярной дендритной формы, второй же позволяет объяснить образование анизотропных форм путем введения параметра, описывающего силу анизотропии поверхностного натяжения. Для того чтобы ввести анизотропию, должна существовать направленная сила между взаимодействующими молекулами ПАВ, приводящая к предпочтительному росту структур в определенном направлении. Поскольку $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия энергетически и структурно идентичны в обоих r и q -направлениях распространения монослоя, то решающую роль в образовании дендритных структур будет играть взаимодействие между гидрофильными частями ПАВ. Например, в случае образования монослоев N-гексадецил-L-аланина авторы [13] полагают, что за образование дендритных монослоев отвечают направленные амид-амидные H-связи между полярными «головами» производных N-ацил-аминокислот. Следует также учесть тот факт, что число парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между молекулами ПАВ в кластерах в r и q -направлениях могут различаться и приводить к большей энергетической предпочтительности образования кластера в том направлении распространения пленки, в котором это число больше. В работе [35] мы показали, как зависит число $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными

цепями от геометрических размеров гидрофильной части ПАВ. Так, с увеличением геометрических размеров гидрофильной части молекулы ПАВ возникает необходимость в вертикальном сдвиге взаимодействующих молекул друг относительно друга во избежание их взаимного наложения. Это вызывает потерю одного или нескольких $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями по сравнению с максимально возможным их числом для димеров ПАВ с заданной длиной. Такая потеря $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий вместе большим дестабилизирующим вкладом взаимодействий «голов» в димерах в одном из направлений распространения монослоя приводит к анизотропности роста пленки. В результате наблюдается преимущественное образование кластеров на основе более энергетически предпочтительных димеров с образованием «линейных» 1D-кластеров.

Такой подход к описанию дендритного роста кластеров ПАВ можно подтвердить, зная структуру элементарной ячейки 2D-монослоя. Как правило, энантиомерные дифильные молекулы образуют пленки с косоугольной элементарной ячейкой [11], где одна из сторон несколько больше второй. Тогда угол между двумя линейными кластерами в дендритной структуре, приведенной на рис. 6, можно определить как острый угол между p и q -направлениями элементарной ячейки монослоя ($180^\circ - \theta$). Для α -гидроксикислот этот острый угол составит 85° , для α -аминокислот - 77° , для N-ацилпроизводных аланина - 75° . Действительно, как зафиксировано авторами [11], угол между двумя основными ветвями «крюка», образующими дендритную структуру N-ацилпроизводных аланина, составляет 65° . Кроме того, на основе геометрии косоугольной элементарной ячейки можно объяснить хиральность доменов ПАВ, когда разветвление происходит лишь в одном из направлений той или иной ветви «крюка».

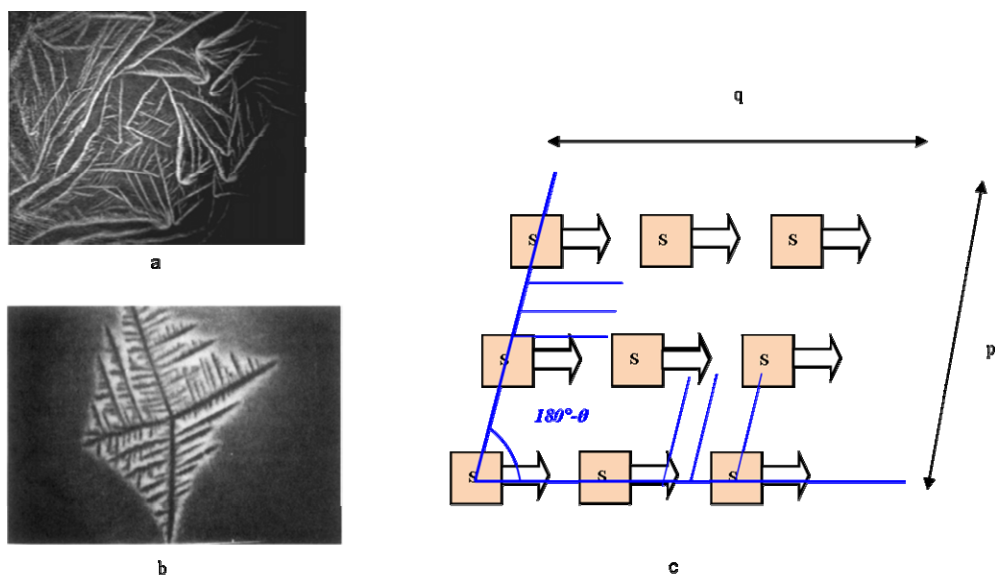


Рисунок 6. Структура дендритных кластеров ПАВ: а) фотография N-гексадецил-L-аланина на чистой водной поверхности ($\text{pH}=2$, $T=303\text{ K}$), полученная с помощью микроскопии Брюстера [11]; б) фотография N-тетрадецил-D-аланина на чистой водной поверхности ($\text{pH}=2$, $T=289,5\text{ K}$), полученная с помощью флуоресцентной микроскопии [14]; в) схема образования дендритных структур для левовращающих ПАВ.

Выводы

На примере левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина рассмотрена температурная зависимость морфологии пленок неионогенных дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух. Установлено, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ приводит к увеличению содержания бесконечных «линейных» 1D-кластеров, что сказывается на дендритности получаемого монослоя. Полученные результаты отвечают имеющимся экспериментальным данным [2]. Кластеризация ПАВ протекает анизотропно с преимущественным образованием «линейных» одномерных кластеров на основе димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп. Это связано с тем, что несмот-

ря на изоэнергетичность вкладов в энергию Гиббса кластеризации взаимодействий «параллельно» и «последовательно» расположенных гидрофильных «голов» ПАВ в *p* и *q*-направлениях распространения монослоя, в «последовательных» димерах реализуется меньшее число межмолекулярных СННС-взаимодействий ввиду стерических затруднений при ориентировании довольно объемных гидрофильных частей мономеров. Такой подход хорошо согласуется с результатами Брюстеровской микроскопии по структуре монослоев ПАВ при различных температурах [11, 32, 35], 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.

Литература

- Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Bringezu, F.; De Meijere, K.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 148-153.
- Gutierrez-Campos, A.; Diaz-Leines, G.; Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 5034-5046.
- Hossain, Md. M.; Iimura, K.; Kato, T. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 348-355.
- Islam, N.; Kato, T. *Langmuir.* 2003, 19, 7201-7205.
- Johann, R.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 2957-2965.
- Shih, M.C.; Bohanon, T.M.; Mikrut, J.M.; Zschack, P.; Dutta, P. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 1556-1559.
- Kundu, S.; Langevin, D. *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008, 325, 81-85.
- Vollhardt, D. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014, 19, 183-197.
- Stine, K. J. *Brewster Angle Microscopy. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials: John Wiley & Sons, Ltd.,* 2012.
- Schwartz, D. K.; Knobler, C. M. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 8849-8851.
- Hoffmann, F.; Stine, K. J.; Hühnerfuss, H. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 240 - 252.
- Witten, T. A.; Sander, L. M. *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 1400-1403.
- Witten, T. A.; Sander, L. M. *Phys. Rev. B.* 1983, 27, 5686-5697.
- Akamatsu, S.; Bouloussa, O.; To, K.; Rondelez, F. *Phys. Rev. A.* 1992, 46, R4504-4507.
- Miller, A.; Möhwald, H. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 4258-4265.
- Crisofolini, L.; Fontana, M.P.; Boga, C.; Konovalov, O. *Langmuir.* 2005, 21, 11213-11219.
- Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D. A. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 17448-17456.
- Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6805-6812.
- Iimura, K.; Yamauchi, Y.; Tsuchiya, Y.; Kato, T. *Langmuir.* 2001, 17, 4602 - 4609.
- Nandi, N., Vollhardt, D. *Chem. Rev.* 2003, 103, 4033-4075.
- Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 8996 - 9006.
- Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 11623-11628.
- Фомина, Е.С.; Высоцкий, Ю.Б. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* 2014, 2, 19-31.
- Stewart, J. J. *МОРАС 2000.00 Manual.* Tokyo : Fujitsu Limited, 1999.
- Соловьев, М.Е.; Соловьев, М.М. *Компьютерная химия.* М.: СОЛОН-Пресс, 2005, 536 с.
- Stone, A. J. *The theory of intermolecular force.* Oxford: Clarendon Press, 1996.
- Csonka, G.I.; Angyan, J.C.; Csonka, G.I. *J. Mol. Struct. (Theochem.).* 1997, 393, 31-38.
- Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu. B.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Soft Matter.* 2013, 9, 7601-7616.
- Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 3187-3199.
- Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B.; Belyaeva, E.A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V.B.; Miller, R. *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 4122-4130.
- Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. *J. Phys. Chem. C.* 2012, 116, 26358-26376.
- Parazak, D. P.; Uang, J. Y.-J.; Turner, B.; Stine, K. J. *Langmuir.* 1994, 10, 3787-3793.
- Bruinsma, R.; Rondelez, F.; Levine, A. *Eur. Phys. J. E.* 2001, 6, 191-200.
- Brener, E.; Muller-Krumbhaar, H.; Temkin, D.; Abel, T. *Physica A.* 1998, 249, 73-81.

35. Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E.S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 5523–5533.

References

1. Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Bringezu, F.; De Meijere, K.; Möhwald, H. J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 148-153.
2. Gutierrez-Campos, A.; Diaz-Leines, G.; Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5034-5046.
3. Hossain, Md. M.; Iimura, K.; Kato, T. J. Colloid Interface Sci. 2006, 298, 348–355.
4. Islam, N.; Kato, T. Langmuir. 2003, 19, 7201-7205.
5. Johann, R.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Möhwald, H. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 2957-2965.
6. Shih, M.C.; Bohanon, T.M.; Mikrut, J.M.; Zschack, P.; Dutta, P. J. Chem. Phys. 1992, 96, 1556-1559.
7. Kundu, S.; Langevin, D. Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 2008, 325, 81–85.
8. Vollhardt, D. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2014, 19, 183-197.
9. Stine, K. J. Brewster Angle Microscopy. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials: John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
10. Schwartz, D. K.; Knobler, C. M. J. Phys. Chem. 1993, 97, 8849-8851.
11. Hoffmann, F.; Stine, K. J.; Hühnerfuss, H. J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 240 - 252.
12. Witten, T. A.; Sander, L. M. Phys. Rev. Lett. 1981, 47, 1400-1403.
13. Witten, T. A.; Sander, L. M. Phys. Rev. B. 1983, 27, 5686-5697.
14. Akamatsu, S.; Bouloussa, O.; To, K.; Rondelez, F. Phys. Rev. A. 1992, 46, R4504-4507.
15. Miller, A.; Möhwald, H. J. Chem. Phys. 1987, 86, 4258-4265.
16. Crisofolini, L.; Fontana, M.P.; Boga, C.; Konovalov, O. Langmuir. 2005, 21, 11213-11219.
17. Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D. A. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 17448-17456.
18. Vollhardt, D. J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 6805-6812.
19. Iimura, K.; Yamauchi, Y.; Tsuchiya, Y.; Kato, T. Langmuir. 2001, 17, 4602 - 4609.
20. Nandi, N., Vollhardt, D. Chem. Rev. 2003, 103, 4033-4075.
21. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. J. Phys. Chem. B. 2012, 116, 8996 – 9006.
22. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 11623-11628.
23. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B. Naukovi praci DonNTU. Seriya: Himiya i himichna tehnologiya. 2014, 2, 19-31.
24. Stewart, J. J. MOPAC 2000.00 Manual. Tokyo : Fujitsu Limited, 1999.
25. Solov'ev, M. E.; Solov'ev, M. M. Komp'yuternaya himiya (in Russian). Moscow: SOLON-Press, 2005, 536 p.
26. Stone, A. J. The theory of intermolecular force. Oxford: Clarendon Press, 1996.
27. Csonka, G.I.; Angyan, J.C.; Csonka, G.I. J. Mol. Struct. (Theochem.). 1997, 393, 31-38.
28. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu. B.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. Soft Matter. 2013, 9, 7601-7616.
29. Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 3187-3199.
30. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B.; Belyaeva, E.A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V.B.; Miller, R. J. Phys. Chem. C. 2014, 118, 4122-4130.
31. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. J. Phys. Chem. C. 2012, 116, 26358-26376.
32. Parazak, D. P.; Uang, J. Y.-J.; Turner, B.; Stine, K. J. Langmuir. 1994, 10, 3787-3793.
33. Bruinsma, R.; Rondelez, F.; Levine, A. Eur. Phys. J. E. 2001, 6, 191-200.
34. Brener, E.; Muller-Krumbhaar, H.; Temkin, D.; Abel, T. Physica A. 1998, 249, 73-81.
35. Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E.S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 5523–5533.

Поступила до редакції 23 березня 2016 р.

О.С. Карташинська, Ю.Б. Висоцький. Особливості дендритного зростання моношарів N-ацилпохідних аланіну на міжфазній поверхні вода/повітря. Квантово-хімічний підхід.

Показано, що підвищення температури та скорочення довжини вуглеводневого ланцюга ПАР відбивається на збільшенні вмісту нескінченних «лінійних» 1D-кластерів, що призводить до дендритності моношару на міжфазній поверхні вода/повітря. Переважне утворення асоціатів на основі димерів з «послідовним» орієнтуванням гідрофільних «голів» N-ацилпохідних аланіну, що призводить до формування «лінійних» 1D-кластерів, яке пов'язане із втратою СН•••НС-взаємодій при «послідовному» орієнтуванні молекул з об'ємними гідрофільними частинами, незважаючи на практично рівні дестабілізуючі внески обох типів взаємодій «голів» в енергію Гіббса кластеризації.

Ключові слова: неіоногенні ПАР, температурний ефект, дендритна структура.

E.S. Kartashynska, Yu.B. Vysotsky. Peculiarities of the dendritic growth of N-acylsubstituted alanine monolayers at the air/water interface. Quantum-chemical approach.

It is shown that temperature increase and shortening of the surfactant alkyl chain length result in an increase of the content of infinite 'linear' 1D clusters leading to dendritic structure of the monolayer formed at the air/water interface. The preferential formation of the associates comprising of dimers with 'parallel' orientation of the hydrophilic head groups of N-acylsubstituted alanine gives rise to the formation of 'linear' 1D clusters. This is caused by the loss of СН•••НС interactions between 'sequentially' orientated molecules with voluminous hydrophilic parts despite almost equal destabilizing increment of the both types of head group interactions in the clusterization Gibbs' energy.

Keywords: nonionic surfactants, temperature effect, dendritic structure.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016