

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ
СОВМЕСТНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ
ВОДА/ВОЗДУХ**

Е.С. Карташинская¹, Ю.Б. Высоцкий²

¹ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

²ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»
83001, Украина, Донецк, ул. Артема, 58
elenafofina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.466

Аннотация: В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические параметры образования и совместной димеризации алифатических аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$ и кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n = 6-16$). Установлено, что порог самопроизвольной димеризации смешанных ассоциатов ПАВ составляет 18–19 углеродных атомов в цепи при 298 К. При этом образование трех из четырех типов смешанных димеров изоэнергетично и занимают промежуточное положение между соответствующими чистыми димерами аминов и карбоновых кислот, что говорит в пользу дальнейшего образования смешанной 2D–пленки доменной структуры.

Ключевые слова: алифатические амины, карбоновые кислоты, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса димеризации, метод РМЗ.

1. Введение

Изучение мономолекулярных пленок, состоящих из нескольких компонентов, является интересным, поскольку они могут выступать модельными системами для исследования различных физико-химических процессов, протекающих, например, в мембранах [1]. При этом создание смешанных моно- и мультислоев с заданными свойствами требует знания возможных взаимодействий, возникающих между гомо- и гетеромолекулами участвующих ПАВ. Кроме того, различные компоненты пленок не всегда хорошо смешиваются между собой, что вызывает дальнейшее разделение фаз в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт [2]. Как правило, смешанные монослои проявляют неидеальное поведение за счет взаимодействий гидрофильных частей разноименных ПАВ в системе [3-6].

Несмотря на то, что экспериментально смешанные монослои ПАВ изучены с различных позиций, теоретических работ, моделирующих поведение смесей дифильных веществ при пленкообразовании значительно меньше. Ранее нами был разработан подход к описанию 2D–кластеризации индивидуальных неионогенных ПАВ (карбоновых кислот [7, 8], аминов [9] и др.) на межфазной поверхности вода/воздух. Кроме того, этот подход был применен к оценке поведения карбоновых

кислот и алифатических спиртов в смешанных монослоях. Хорошее согласие полученных результатов позволило нам распространить применяемую схему на случай карбоновых кислот и аминов.

Процесс димеризации является начальной стадией пленкообразования, поэтому рассмотрение взаимодействий между двумя разноименными молекулами сможет дать представление о дальнейшей структуре образующейся пленки: будут ли компоненты смешиваться между собой на молекулярном уровне или образовывать домены одноименных ПАВ. Целью данной работы является расчет термодинамических параметров совместной димеризации алифатических аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$ и карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ с длиной цепи $n = 6-16$ метиленовых фрагментов на поверхности раздела фаз вода/воздух в стандартных условиях.

2. Метод расчета

Расчеты термодинамических параметров совместного пленкообразования алифатических аминов и карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/воздух, как и ранее, проводились в квантово-химическом программном пакете Морас 2000 [10] с использованием полуэмпирического метода РМ3. Он параметризован по теплотам образования и, несмотря на некоторые ограничения, адекватно описывает экспериментальные данные относительно образования монослоев различных классов дифильных соединений, что было показано нами в предыдущих работах, посвященных кластеризации индивидуальных неионогенных ПАВ [7-9]. Расчет значений термодинамических параметров кластеризации аминов и карбоновых кислот были получены в рамках квантово-химической модели, детально описанной нами подробно ранее в работе [11].

3. Результаты и обсуждение

Мономеры. В наших предыдущих работах [7-9] был проведен конформационный анализ мономеров алифатических аминов и кислот. Для аминов были определены три устойчивые конформации мономеров со следующими значениями торсионного угла аминогруппы $\angle C_2 - C_1 - N - H_1 = 60^\circ, 180^\circ$ и 300° соответственно (см. рис. 1, а), последний из которых является зеркальным отражением первого конформера. Конформер 1 стабилизирован за счет наличия в нем водород-водородных взаимодействий между α -водородными атомами углеводородной цепи и одним из водородов аминогруппы, а конформер 2 – за счет взаимодействия двух β -водородных атомов цепи с двумя атомами водорода аминогруппы. Проведенный в этой же работе конформационный анализ димеров аминов,

полученных на основе обеих конформаций мономеров, показал, что наиболее устойчивыми являются структуры димеров, построенных из конформера 1. Поэтому в дальнейшей работе нами была выбрана именно эта структура мономеров аминов.

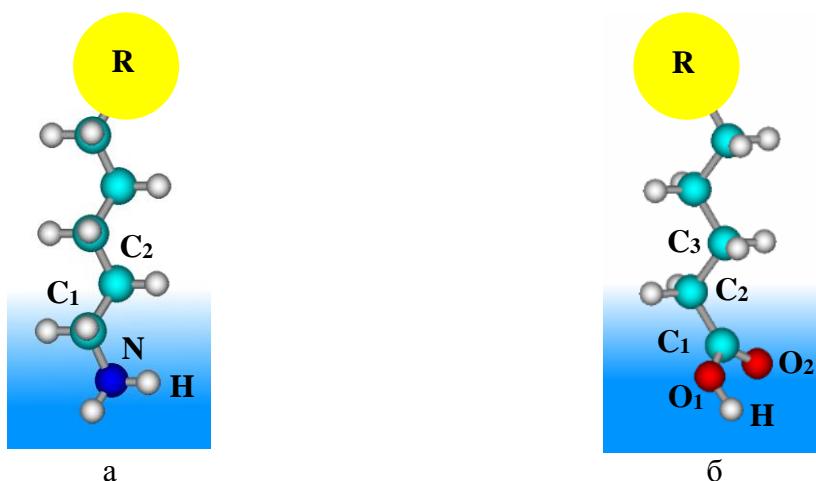


Рис. 1. Оптимизированные геометрические структуры мономеров аминов (а) и кислот (б).

В работах [7, 8], посвященных изучению термодинамики пленкообразования карбоновых кислот, было показано, что наиболее энергетически выгодной конформацией карбоновых кислот является структура со следующими значениями торсионных углов в функциональной группе: $\angle C_2 - C_1 - O_1 - H = 180^\circ$ и $\angle C_3 - C_2 - C_1 - O_2 = -78^\circ$. Структура мономеров карбоновых кислот проиллюстрирована на рис. 1 б. Согласно выводам экспериментальных исследований [12] мономеры ПАВ кристаллического монослоя находятся в максимально вытянутой «линейной» конформации. Структуры таких мономеров были использованы при построении смешанных димеров «амин – кислота».

Расчетные значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров карбоновых кислот и аминов хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными [13] и приведены в наших предыдущих работах [7-9], посвященных изучению образования индивидуальных монослоев этими ПАВ на поверхности воды. На основе расчетных значений были построены корреляционные зависимости термодинамических параметров от длины цепи рассматриваемых классов соединений. Значения корреляционных коэффициентов в уравнениях вида $y = (a \pm \Delta a)n + (b \pm \Delta b)$, где n – число метиленовых звеньев в цепи, составили для энтальпии (в кДж/моль): $a = -22,68$ и $-22,67$, $b = -399,47$ и $-199,92$ для карбоновых кислот и аминов соответственно; для абсолютной энтропии (в Дж/(моль·К): $a = 31,57$ и

33,1833,18, $b = 267,24$ и $201,74$; для энергии Гиббса (в кДж/моль): $a = 6,56$ и $7,95$, $b = -377,66$ и $-190,59$. Соответствующие коэффициенты корреляции превышают $0,9999$.

Димеры. В данном разделе мы рассматриваем смешанные димеры аминов и карбоновых кислот, которые при последующем укрупнении сформировали бы смешанные монослои, где молекулы индивидуальных ПАВ не образуют доменов, а одиночно распределены друг среди друга. Фрагмент подобного смешанного монослоя приведен на рис. 2 для предельного случая, когда амины и кислоты содержатся в соотношении 1:1. Хотя возможно образование монослоев, содержащих один из компонентов в количестве, превосходящем содержание другого. В этом случае будет иметь смысл рассматривать также чистые димеры этих ПАВ. Таким образом, можно выделить четыре типа смешанных димеров: по два в каждом из p и q -направлений распространения монослоя, а также по два типа димеров для двух индивидуальных компонентов смешанных монослоев.

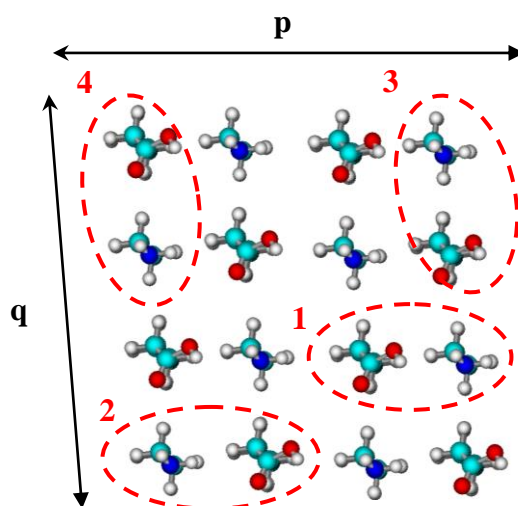


Рис. 2. Фрагмент геометрической структуры бесконечного смешанного $2D$ -кластера аминов и кислот (1:1). Обозначения базовых кластеров: 1 – Димер 1, p ; 2 – Димер 2, p ; 3 – Димер 1, s ; 4 – Димер 2, s .

Для последующей оптимизации геометрической структуры димеров были построены по четыре серии смешанных димеров с одинаковой длиной цепи аминов и карбоновых кислот, содержащих от 6 до 16 метиленовых фрагментов в цепи. Отметим, что возможно создание смешанных пленок, содержащих амины и карбоновые кислоты с разной длиной цепи. Наша предыдущая работа [14], посвященная внедрению молекул алканов в монослои спиртов, показала, что учет структур смешанных димеров со всеми возможными вариантами длин цепей

индивидуальных компонентов практически не сказывается величине вкладов межмолекулярных $CH \cdots HC$ –взаимодействий, найденных затем путем корреляционного анализа термодинамических параметров димеризации. Поэтому для получения зависимостей числа межмолекулярных $CH \cdots HC$ –взаимодействий от числа CH_2 –фрагментов мы ограничились рядом смешанных димеров выделенных четырех типов с одинаковой длиной цепи.

Оптимизированные структуры рассматриваемых димеров приведены на рис. 3 на примере ассоциатив аминов и кислот, содержащих 12 метиленовых фрагментов в цепи. Отметим, что в смешанном димере 2, *p* реализуется водородная связь между карбонильным кислородом $COOH$ –группы кислоты и водородом NH_2 –группы амина, в то время как в смешанном димере 1, *s* подобная связь крайне слаба. В смешанном димере 1, *p* можно выделить весьма слабое водородное связывание между одним из водородов аминогруппы и кислородом гидроксильной группы кислоты. В смешанном димере 2, *s* водородное связывание отсутствует.

Для всех описанных выше структур димеров были рассчитаны термодинамические параметры их образования и димеризации. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^0 - \Delta H_{298,mon(NH_2)}^0 - \Delta H_{298,mon(COOH)}^0$; $\Delta S_{298}^{dim} = S_{298}^0 - S_{298,mon(NH_2)}^0 - S_{298,mon(COOH)}^0$, где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – изменение энтальпии и энтропии образования соответствующих димеров при температуре 298 К; $\Delta H_{298,mon(NH_2)}^0$, $S_{298,mon(NH_2)}^0$ и $\Delta H_{298,mon(COOH)}^0$, $S_{298,mon(COOH)}^0$ – изменение энтальпии и абсолютная энтропия образования мономеров аминов и карбоновых кислот соответственно при 298 К.

Для всех типов чистых и смешанных димеров были построены частные корреляционные зависимости термодинамических параметров димеризации от длины цепи ПАВ. Значения вкладов одного $CH \cdots HC$ –взаимодействия в энтальпию димеризации для смешанных димеров варьируется в пределах от –10,22 до –10,27 кДж/моль. Учитывая погрешности расчета, эти различия являются статистически незначимыми, что в дальнейшем позволяет объединить полученные частные корреляции в одну общую. Кроме того, эти значения практически идентичны с соответствующими вкладами для чистых димеров аминов и карбоновых кислот. В случае энтропии вклады одного $CH \cdots HC$ –взаимодействия составили –(24,77–26,94) Дж/(моль·К), что также практически совпадает с соответствующими значениями для димеров индивидуальных веществ. Для энергии Гиббса вклад одного $CH \cdots HC$ –взаимодействия варьировался в пределах от –2,24 до –2,86 кДж/моль. Вклад одного взаимодействия

функциональных групп ПАВ в энтальпию димеризации оказался статистически незначимым, кроме смешанного димера 1, s , как, впрочем, и для димеров индивидуальных ПАВ за исключением димера NH_2 , p . По энтропии димеризации вклад одного взаимодействия «голов» в смешанных димерах почти одинаков в пределах погрешности оценки.

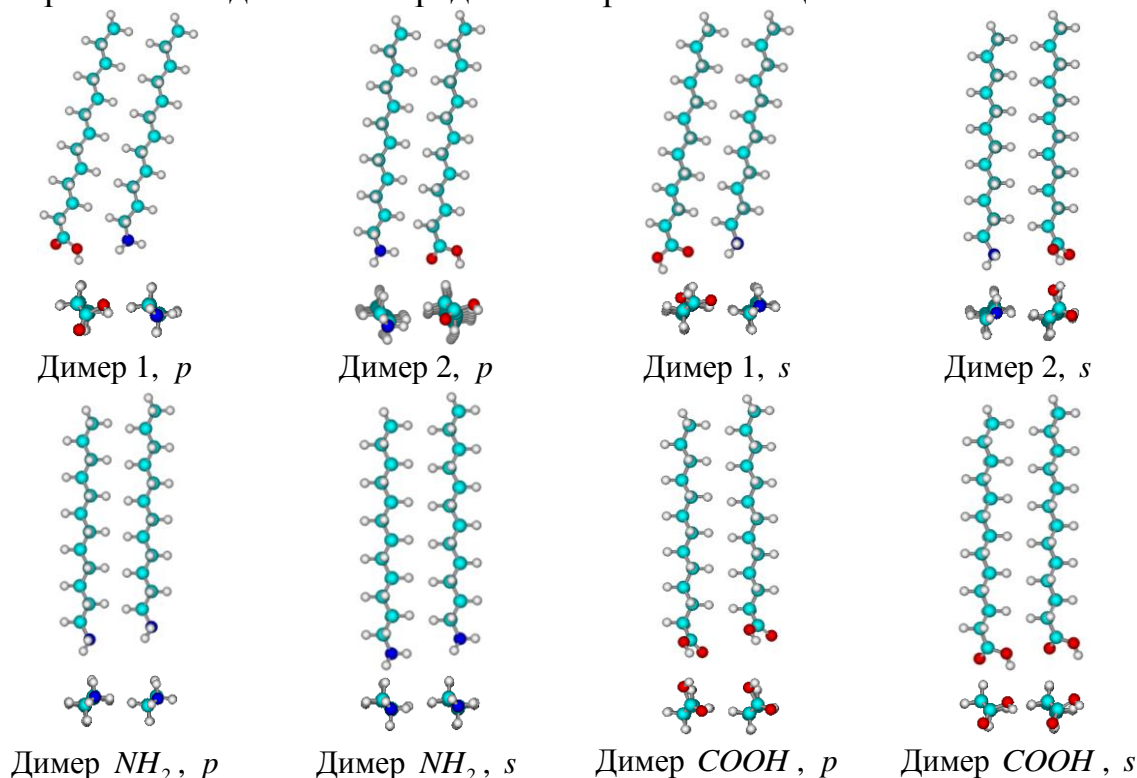


Рис. 3. Оптимизированные структуры смешанных и чистых димеров аминов и карбоновых кислот с $n=12$ метиленовых фрагментов в цепи

Как и ранее [8], частные корреляции для смешанных димеров были объединены в общую с целью выделить вклады межмолекулярных $CH \cdots HC$ – взаимодействий, а также вклады от взаимодействий функциональных групп:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\text{dim}} = & -(10,31 \pm 0,05) \cdot K_a (2,29 \pm 0,46) \cdot n_{NH_2,p} - \\ & -(1,02 \pm 0,31) \cdot (n_{1,p} + n_{2,p} + n_{2,s} + n_{COOH,s}) - (4,09 \pm 0,46) \cdot n_{1,s} \\ & [N = 88; R = 0,9998; S = 1,31 \text{ кДж/моль}], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\text{dim}} = & -(24,98 \pm 0,44) \cdot K_a - (79,92 \pm 3,02) \cdot n_{NH_2,s} - (105,14 \pm 3,02) \cdot n_{COOH,s} - \\ & -(86,80 \pm 2,56) \cdot (n_{NH_2,p} + n_{1,p} + n_{2,s}) - (92,50 \pm 2,56) \cdot (n_{2,p} + n_{1,p} + n_{COOH,p}) \\ & [N = 88; R = 0,9996; S = 6,53 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\text{dim}} = & -(2,78 \pm 0,07) \cdot K_a + (24,61 \pm 0,42) \cdot (n_{1,p} + n_{2,s}) + \\ & +(26,82 \pm 0,42) \cdot (n_{2,p} + n_{NH_2,p} + n_{NH_2,s}) + (29,83 \pm 0,47) \cdot n_{COOH,s} \\ & [N = 88; R = 0,9964; S = 1,01 \text{ кДж/моль}], \end{aligned} \quad (3)$$

где K_a – число межмолекулярных $СН \cdots НС$ – взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом димере; его можно определить как $K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}$ в зависимости от n – числа метиленовых фрагментов цепи ПАВ в обоих направлениях образования димеров; фигурные скобки обозначают целую часть числа; $n_{1,p}$, $n_{2,p}$, $n_{1,s}$, $n_{2,s}$, и $n_{NH_2,p}$, $n_{NH_2,s}$, $n_{COOH,p}$, $n_{COOH,s}$ – идентификаторы взаимодействий функциональных групп аминов и карбоновых кислот в структурах смешанных и чистых димеров соответственно. Если, например, $n_{1,p} = 1$, то данное взаимодействие реализуется в рассматриваемом димере, если же значение соответствующего идентификатора равно нулю, то нет.

Рассмотрим несколько подробнее, как число $СН \cdots НС$ – взаимодействий в димере будет зависеть от длин цепей ПАВ в случае, если они неодинаковы. Рассчитать число таких взаимодействий можно по формуле для смешанных димеров в обоих направлениях распространения монослоя:

$$K_a = \min \left[\left\{ \frac{n_{COOH} + 1}{2} \right\}; \left\{ \frac{n_{NH_2}}{2} \right\} \right], \quad (4)$$

где n_{NH_2} и n_{COOH} – число метиленовых фрагментов в цепи соответствующего амина и карбоновой кислоты.

Так, если, например, длина цепи карбоновой кислоты $n_{COOH} = 10$, а $n_{NH_2} = 6$, то в таком димере будет реализовываться три $СН \cdots НС$ – взаимодействия. При увеличении длины цепи амина до $n_{NH_2} = 7$ или 8, в соответствующих димерах с ундекановой кислотой число $СН \cdots НС$ – взаимодействий увеличится на одно и составит четыре. При удлинении цепи амина еще на 1–2 метиленовых фрагмента, число возможных $СН \cdots НС$ – взаимодействий достигнет максимума (пяти) при той же длине цепи карбоновой кислоты. Дальнейшее увеличение цепи амина при постоянстве длины цепи изначально выбранной кислоты никак не скажется на числе $СН \cdots НС$ – взаимодействий в получаемых димерах. Таким образом, максимально возможное число таких взаимодействий определяется длиной цепи более короткоцепочечного ПАВ из рассматриваемой пары соединений. В то время как до достижения этого максимума число $СН \cdots НС$ – взаимодействий ступенчато зависит от длины цепи амина или карбоновой кислоты с более короткой гидрофобной частью.

На рис. 4 продемонстрирован график зависимостей энергии Гиббса димеризации для структур смешанных димеров «амин – кислота» от длин цепей соответствующих ПАВ (в случае, когда $n_{NH_2} = n_{COOH}$). Здесь

сплошными линиями обозначены зависимости, рассчитанные по корреляционным уравнениям (1)-(3), а точками – результаты прямого расчета. Для сравнения на данных рисунках приведены также зависимости термодинамических параметров димеризации для чистых димеров аминов и карбоновых кислот, рассчитанных ранее в работах [8, 9]. Данные прямого расчета в рамках метода РМЗ, хорошо согласуются с предсказанными значениями. Как можно видеть, среди четырех возможных типов смешанных димеров наиболее энергетически выгодным является димер 2, *p*, а наименее энергетически выгодным – димер 1, *s*. Образование оставшихся двух типов димеров изоэнергетично. По энергии Гиббса димеризации эти смешанные структуры (за исключением димера 1, *s*) занимают промежуточное положение между соответствующими чистыми димерами аминов и карбоновых кислот. Это дает возможность предположить, что при протекании совместной кластеризации амины и карбоновые кислоты будут образовывать монослои так называемой доменной структуры, образованные путем сшивки «островков» индивидуальных ПАВ, что наблюдается в экспериментальных условиях [3]. Хотя, необходимо заметить, что возможно образование смешанных монослоев, состоящих из пар амин-кислота, непосредственно контактирующих друг с другом, а не с молекулами своего же класса [4]. Как отмечают авторы [3], образование той или иной структуры смешанного монослоя зависит от методики проведения эксперимента, а именно, стадии предварительного смешивания амина и карбоновой кислоты в растворителе перед нанесением на водную поверхность.

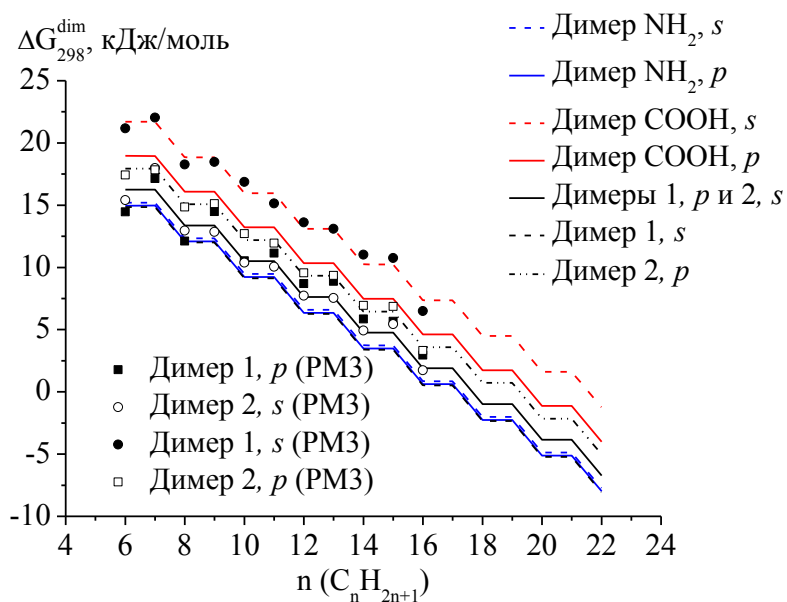


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации чистых и смешанных димеров от числа метиленовых звеньев в цепи карбоновой кислоты и амина.

Предпочтительность взаимодействия аминов с кислотами в смешанных димерах может быть обусловлено несколькими причинами. Принадлежность данных ПАВ к категориям кислот и оснований дает возможность протеканию реакции нейтрализации с образованием соли [4]. Существует также возможность того, что две гидрофильные части рассматриваемых ПАВ находятся в ионизированном состоянии и адсорбируются вместе с образованием «катионно-анионного ПАВ» [15]. В любом случае для дальнейшего прогнозирования структуры смешанного 2D-монослоя необходим расчет более крупных кластеров для построения аддитивной схемы, которая позволит рассчитать термодинамические параметры кластеризации ПАВ, приходящиеся на одну молекулу монослоя.

4. Выводы

В настоящей работе в рамках полуэмпирического метода РМЗ была изучена термодинамика процесса совместной димеризации карбоновых кислот и аминов с неразветвленным строением цепи и ее длиной от 6 до 16 метиленовых фрагментов на поверхности раздела фаз вода/воздух. На основе наиболее энергетически предпочтительных конформаций мономеров были построены по два типа смешанных димеров в p и q -направлениях распространения монослоя. Зависимости термодинамических параметров димеризации для них имеют ступенчатый характер.

Выявлено, что образование двух из четырех типов смешанных димеров амин-кислота изоэнергетично за исключением структур димеров 1, s и 2, p . Самопроизвольная совместная димеризация аминов и кислот возможна для соединений с более чем 17 метиленовыми фрагментами в цепи. По энергии Гиббса димеризации смешанные структуры (кроме димера 1, s) занимают промежуточное положение между соответствующими чистыми димерами аминов и карбоновых кислот, что дает возможность предположить доменную структуру образующихся смешанных монослоев. Хотя более точный вывод по структуре смешанного 2D-монослоя можно сделать после построения аддитивной схемы, куда должны входить кроме димеров и более крупные кластеры (тримеры, тетрамеры, гексамеры).

Библиографический список:

1. **Li, T.** Langmuir–Blodgett technique for anisotropic colloids: Young investigator perspective / T. Li, K. Lilja, R.J. Morris, G.B. Brandani // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – V. 540. – P. 420-438.
2. **Matsumoto, M.** Component exchange in phase-separated 1b films of a long-chain silane-

- coupling agent mixed with conventional amphiphiles / M. Matsumoto, M. Tanaka, R. Azumi, et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A.* – 1997. – V. 294. – I. 1. – P. 31-34.
3. **Lee, Y.-L.** Monolayer characteristics of mixed octadecylamine and stearic acid at the air/water interface / Y.-L. Lee, Y.-C. Yang, Y.-J. Shen // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2005. – V. 109. – I. 10. – P. 4662-4667.
4. **Puggelli, M.** Langmuir-Blodgett monolayers and multilayers of stearic acid / M. Puggelli, G. Gabrielli, G. Caminati // *Thin Solid Films.* – 1994. – V. 244. – I. 1-2. – P. 1050-1054.
5. **Mutsuzaki, H.** Salt formation in the langmuir-blodgett films of arachidic acid mixed with amphiphilic ammonium ions and an amphiphilic amine / H. Mutsuzaki, R. Azumi, H. Tachibana, et al. // *Chemistry Letters.* – 1999. – V. 28. – № 6. – P. 505-506.
6. **Stosch, R.** Molecular interactions in mixed monolayers of octadecanoic acid and three related amphiphiles / R. Stosch, H.K. Cammenga // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2000. – V. 230. – I. 2. – P. 291-297.
7. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of n-carboxylic acids at the air/water interface / Yu.B.Vysotsky, D.V. Muratov, F.L. Boldyreva, et al. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – I. 10. – P. 4717-4730.
8. **Vysotsky, Yu.B.** The quantum-chemical approach to calculations of thermodynamic and structural parameters of formation of fatty acid monolayers with hexagonal packing at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, E.S. Fomina, et al // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – V. 16. – I. 7. – P. 3187-3199.
9. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2-dimensional cluster formation of alkylamines at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – V. 111. – I. 42. – P. 15342-15349.
10. МОРАС (Molecular Orbital PАСkage). – Режим доступа: [www.url: http://openmopac.net/](http://openmopac.net/). – 14.10.2019.
11. **Vysotsky, Y.B.** Quantum chemical approach in the description of the amphiphile clusterization at the air/liquid and liquid/liquid interfaces with phase nature accounting. I. Aliphatic normal alcohols at the air/water interface / Y.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, E.S. Kartashynska, V.B. Fainerman, N.A. Smirnova // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2015. – V. 119. – I. 7. – P. 3281-3296.
12. **Knobler, C.M.** Phase transitions in monolayers / C.M. Knobler, R.C. Desai // *Annual Review of Physical Chemistry.* – 1992. – V. 43. – P. 207-236.
13. **Stull, D.R.** The chemical thermodynamics of organic compounds / D.R. Stull, E.F. Westrum Jr., G.C. Sinke. – New York: John Wiley & Sons, 1969. – 865 p.
14. **Vysotsky, Yu.B.** On the inclusion of alkanes into the monolayer of aliphatic alcohols at the water/vapor of alkanes interface. A quantum-chemical approach / Yu.B. Vysotsky, E.S. Fomina, E.A. Belyaeva, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2013. – V. 15. – I. 6. – P. 2159-2176.
15. **Gonçalves da Silva, A.M.** Effect of the spreading procedure on the formation of cationic–anionic mixed monolayers / A.M. Gonçalves da Silva, M.I. Viseu, C.S. Campos, T. Rechená // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 320. – I. 2. – P. 236-240.

References:

1. **Li, T.** Langmuir–Blodgett technique for anisotropic colloids: Young investigator

- perspective / T. Li, K. Lilja, R.J. Morris, G.B. Brandani // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 540. – P. 420-438.
2. **Matsumoto, M.** Component exchange in phase-separated lb films of a long-chain silane-coupling agent mixed with conventional amphiphiles / M. Matsumoto, M. Tanaka, R. Azumi, et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A.* – 1997. – V. 294. – I. 1. – P. 31-34.
3. **Lee, Y.-L.** Monolayer characteristics of mixed octadecylamine and stearic acid at the air/water interface / Y.-L. Lee, Y.-C. Yang, Y.-J. Shen // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – I. 10. – P. 4662-4667.
4. **Puggelli, M.** Langmuir-Blodgett monolayers and multilayers of stearic acid / M. Puggelli, G. Gabrielli, G. Caminati // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 244. – I. 1-2. – P. 1050-1054.
5. **Mutsuzaki, H.** Salt formation in the langmuir-blodgett films of arachidic acid mixed with amphiphilic ammonium ions and an amphiphilic amine / H. Mutsuzaki, R. Azumi, H. Tachibana, et al. // *Chemistry Letters*. – 1999. – V. 28. – № 6. – P. 505-506.
6. **Stosch, R.** Molecular interactions in mixed monolayers of octadecanoic acid and three related amphiphiles / R. Stosch, H.K. Cammenga // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 230. – I. 2. – P. 291-297.
7. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of n-carboxylic acids at the air/water interface / Yu.B.Vysotsky, D.V. Muratov, F.L. Boldyreva, et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – I. 10. – P. 4717-4730.
8. **Vysotsky, Yu.B.** The quantum-chemical approach to calculations of thermodynamic and structural parameters of formation of fatty acid monolayers with hexagonal packing at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, E.S. Fomina, et al // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – I. 7. – P. 3187-3199.
9. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2-dimensional cluster formation of alkylamines at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, V.B. Fainerman, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 42. – P. 15342-15349.
10. MOPAC (Molecular Orbital PACkage). – Режим доступа: [www.url: http://openmopac.net/](http://openmopac.net/). – 14.10.2019.
11. **Vysotsky, Y.B.** Quantum chemical approach in the description of the amphiphile clusterization at the air/liquid and liquid/liquid interfaces with phase nature accounting. I. Aliphatic normal alcohols at the air/water interface / Y.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, E.S. Kartashynska, V.B. Fainerman, N.A. Smirnova // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – V. 119. – I. 7. – P. 3281-3296.
12. **Knobler, C.M.** Phase transitions in monolayers / C.M. Knobler, R.C. Desai // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 43. – P. 207-236.
13. **Stull, D.R.** The chemical thermodynamics of organic compounds / D.R. Stull, E.F. Westrum Jr., G.C. Sinke. – New York: John Wiley & Sons, 1969. – 865 p.
14. **Vysotsky, Yu.B.** On the inclusion of alkanes into the monolayer of aliphatic alcohols at the water/vapor of alkanes interface. A quantum-chemical approach / Yu.B. Vysotsky, E.S. Fomina, E.A. Belyaeva, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – I. 6. – P. 2159-2176.
15. **Gonçalves da Silva, A.M.** Effect of the spreading procedure on the formation of cationic-anionic mixed monolayers / A.M. Gonçalves da Silva, M.I. Viseu, C.S. Campos, T. Rechená // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 320. – I. 2. – P. 236-240.

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF DIMERIZATION THERMODYNAMICS FOR
CARBOXYLIC ACIDS AND ALIPHATIC AMINES AT THE AIR/WATER INTERFACE

E.S. Kartashynska¹, Yu.B. Vysotsky²

¹Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk,
Ukraine

²Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.466

Abstract: In the frameworks of the quantum-chemical semiempiric PM3 method the thermodynamic parameters of the formation and dimerization processes are calculated for aliphatic amines $C_nH_{2n+1}NH_2$ and carboxylic acids $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n=6-16$). It was found that the spontaneous dimerization threshold for mixed associates of surfactants is 18–19 carbon atoms in the chain at 298 K. Formation of three types of mixed dimers from four is isoenergetic. They are mediate between corresponding pure dimers of amines and carboxylic acids. This suggests further formation of mixed 2D – film with the domain structure.

Keywords: aliphatic amines, carboxylic acids, enthalpy, entropy, Gibbs' energy of dimerization, PM3 method.

Карташинская Елена Сергеевна – к.х.н., научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Высоцкий Юрий Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»

Elena S. Kartashynska – Ph. D., Researcher of Supramolecular Chemistry Department, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Yuri B. Vysotsky – Dr. Sc., Head of Department of Physical and Organic Chemistry, Donetsk National Technical University

Поступила в редакцию/received: 10.09.2019; после рецензирования/ revised: 12.10.2019; принята/accepted 01.11.2019.