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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 539.192

Оригинальная статья

ИЗМЕНЕНИЕ pK_a НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АМИНОВ ПРИ ИХ ДИМЕРИЗАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Ю.Б. Высоцкий¹, Е.С. Карташинская²

¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»
83001, Украина, Донецк, ул. Артема, 58

²ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
elenafofmina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.370

Аннотация: Предложен теоретический подход к оценке pK_a димеров насыщенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ и аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=6-16$) на межфазной поверхности вода/воздух. Модель основана на расчете лишь энергий Гиббса образования и ассоциации димеров ПАВ в нейтральной и ионизированной форме в водной и газовой фазах. Расчеты проведены с использованием полуэмпирического квантово-химического метода PM3 и PM6 в рамках модели экранирования проводникового типа COSMO. Показано, что наиболее энергетически выгодным является образование димеров с одной ионизированной и одной нейтральной молекулой ПАВ. Установлено, что величина поверхностного pK_a для димеров ПАВ зависит от их длины цепи ПАВ.

Ключевые слова: диссоциация, алифатические амины, карбоновые кислоты, pK_a , энтальпия, энтропия, энергия Гиббса димеризации, полуэмпирические методы.

1. Введение

Способность вещества присоединять или отдавать протон является ключевой в биологии, органическом синтезе, фармации, токсикологии и других сферах. Степень ионизированности вещества во многом определяет его растворимость в различных средах, что особенно важно при предсказании его поведения на различных межфазных границах. На сегодняшний день разработано большое количество методов экспериментального определения pK_a . С развитием возможностей современных ПК к ним добавились также и расчетные методы оценки pK_a . Несмотря на очень широкий спектр методов экспериментального и расчетного определения, в большинстве случаев они используются для оценки pK_a веществ в объемной фазе. В то время как сведений для поверхностного слоя дифильных соединений существенно меньше, а имеющиеся данные довольно разрознены, а порой, и противоречивы. Цель данной работы – выявить зависимость величины константы диссоциации насыщенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ и аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=6-16$) от длины цепи при димеризации.

2. Методы

Расчет мономеров и димеров карбоновых кислот и аминов производился в программном пакете Морас2000 в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМ3. Как показали наши предыдущие работы [1-3] посвященные расчету энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации карбоновых кислот и аминов на водной поверхности, метод РМ3 адекватно описывает зависимость данных параметров от длины цепи ПАВ. Это дает нам возможность использовать данный метод в настоящей работе. Для расчетов параметров мономеров и димеров ПАВ в воде была использована электропроводящая модель экранирования COSMO, которая является весьма популярной и часто применяемой наряду с COSMO-RS при расчетах pK_a . В качестве сравнения с экспериментальными данными для мономеров нами также были проведены расчеты pK_a в более поздней версии Морас2016 с применением метода РМ6.

3. Теория

Для оценки величины pK_a ПАВ в димере необходимо оценить величину энергии Гиббса димеризации нейтральных, а также ионизированных молекул. Ранее [1] было показано, что величины термодинамических параметров образования и димеризации ПАВ являются попарно аддитивными. Это дает возможность в дальнейшем оценивать энергию Гиббса кластеризации больших и бесконечных ассоциатов на основе энергии Гиббса димеризации ПАВ в двух направлениях распространения пленки. Энергию Гиббса кластеризации ассоциата с той или иной степенью диссоциации α можно представить в виде суммы соответствующих параметров для нейтрального (неионизированного) димера и димеров, где один или оба мономера присутствуют в ионизированной форме (см. рис. 1). Отметим, что геометрические структуры этих димеров были оптимизированы в газовой фазе, поскольку в дальнейших расчетах pK_a участвуют термодинамические параметры кластеризации ПАВ, рассчитанные именно в газовой фазе. При оптимизации последнего из димеров карбоновых кислот с обоими мономерами в форме анионов полученная структура в газовой фазе существенно отличается от таковой для двух других типов димеров на рис. 1 а за счет сильного взаимного отталкивания двух отрицательно заряженных COO^- -групп. При оптимизации геометрической структуры такого димера в приближении COSMO он выглядит подобно двум другим димерам в неионизированной и наполовину ионизированной форме, т.е. сильного отталкивания COO^- -групп не наблюдается. Однако по

энергии Гиббса кластеризации такой димер является наименее энергетически выгодным среди остальных. Аналогичная картина характерна и для димеров аминов с той лишь разницей, что ионизированная форма аминов заряжена положительно и наблюдается отталкивание двух положительно заряженных NH_3^+ -групп в полностью ионизированном димере. В наполовину продиссоциировавших димерах происходит водородное связывание одного из атомов водорода катиона и азота нейтральной NH_2 -группы.

Рис. 1. Оптимизированные геометрические структуры димеров карбоновых кислот (а) и аминов (б) в газовой фазе (R – углеводородная цепь).

Нами были получены зависимости энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на один мономер ассоциата, состоящего из димеров с мономерами в нейтральной форме, с одним ионом и двумя ионами на примере гептадекановой кислоты и гексадецилового амина. Эти зависимости получены на основе энергий Гиббса димеризации, приходящихся на один мономер, для разных типов димеров ПАВ, взятых в средневзвешенном соотношении в зависимости от величины степени диссоциации. Она имеет вид V -образной ломаной прямой с минимумом, соответствующим степени диссоциации $\alpha = 0,5$, как для расчетных данных, полученных в газовой фазе, так и с учетом водной фазы в приближении COSMO. Разница состоит лишь в том, что V -образная ломаная для данных в COSMO смещена вниз относительно оси ординат примерно на 30 кДж/моль.

Различные величины pH обуславливают различные значения α и наоборот. Поскольку процесс диссоциации является самопроизвольным, то в чистом виде по критерию ΔG он будет происходить в направлении достижения такой структуры, которая соответствует минимуму (то есть $\alpha = 0,5$). Выгодность структур с соотношением нейтральная молекула:ион=1:1 подтверждается имеющимися экспериментальными данными касательно поверхностных свойств пены мыла с различной длиной цепи от 10 до 16 углеродных атомов [4, 5]. Ниже приведена упрощенная схема диссоциации димера карбоновых кислот:

В ассоциате, состоящем из $m=2$ нейтральных молекул карбоновых кислот, происходит диссоциация одной из молекул. При этом в водную фазу переходит $m \cdot \alpha = 1$ ионов водорода. Этот случай соответствует степени диссоциации $\alpha = 0,5$, хотя в общем случае при образовании монослоя значение α может быть любым. Константу равновесия реакции можно рассчитать, определив изменение энергии Гиббса протекающего процесса:

$$\ln K^{surf} = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G_{an} - \Delta G_{neu} + m \cdot \alpha \cdot \Delta G_{H^+}}{RT} . \quad (2)$$

Здесь ΔG_{neu} , ΔG_{an} , ΔG_{H^+} – энергии Гиббса образования нейтрального ассоциата и ассоциата с продиссоциировавшими в зависимости от степени диссоциации мономерами, энергия Гиббса сольватированного протона.

Для энергии Гиббса димеризации ассоциатов в нейтральной и продиссоциировавшей форме можно записать:

$$\Delta G_{neu}^{dim} = \Delta G_{neu} - m \cdot \Delta G_{neu}^{air} \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\Delta G_{an}^{dim} = \Delta G_{an} - m \cdot \alpha \cdot \Delta G_{an}^{air} - m \cdot (1 - \alpha) \cdot \Delta G_{neu}^{air} , \quad (4)$$

где ΔG_{neu}^{air} и ΔG_{an}^{air} – энергии Гиббса образования мономеров нейтральных и продиссоциировавших карбоновых кислот, рассчитанные в газовой фазе.

Тогда, выразив ΔG_{neu} и ΔG_{an} из (3) и (4), подставив их в (2) и разделив уравнение это на $m \cdot \alpha$, получим выражение на один акт отрыва протона:

$$-RT \ln K_a^{surf} = \frac{\Delta G_{an}^{dim}}{m \cdot \alpha} - \frac{\Delta G_{neu}^{dim}}{m \cdot \alpha} + \Delta G_{an}^{air} - \Delta G_{neu}^{air} + \Delta G_{H^+}. \quad (5)$$

Для диссоциации молекул мономеров в объемной фазе можно записать:

$$-RT \ln K_a^{bulk} = \Delta G_{an}^{water} - \Delta G_{neu}^{water} + \Delta G_{H^+} \quad (6)$$

где ΔG_{neu}^{water} и ΔG_{an}^{water} – энергии Гиббса образования мономеров нейтральных и продиссоциировавших карбоновых кислот, рассчитанные в водной фазе. Тогда, выразив ΔG_{H^+} из (6) и подставив его в (5), получим после некоторых преобразований:

$$-RT \ln \frac{K_a^{surf}}{K_a^{bulk}} = \frac{\Delta G_{an}^{dim}}{m \cdot \alpha} - \frac{\Delta G_{neu}^{dim}}{m \cdot \alpha} - \Delta G_{an}^{solv} - \Delta G_{neu}^{solv}, \quad (7)$$

где ΔG_{neu}^{solv} и ΔG_{an}^{solv} – энергии Гиббса сольватации нейтрального и ионизированного мономера, рассчитанных в водной фазе.

Учитывая то, что для рассматриваемых димеров $m \cdot \alpha = 1$, то выражение (7) можно переписать в виде:

$$pK_a^{surf} = pK_a^{bulk} + 0,434 \frac{\Delta G_{an}^{dim} - \Delta G_{neu}^{dim} - \Delta G_{an}^{air} + \Delta G_{neu}^{air}}{RT}. \quad (8)$$

Такой подход позволяет избежать непосредственной оценки величины энергии Гиббса образования сольватированного протона, которая зависит от выбранной методики экспериментальной или теоретической оценки. Отметим, что в случае аминов следует рассматривать процесс отщепления водорода от димера нейтральной молекулы амина и его сопряженной кислоты $C_n H_{2n+1} NH_3^+$ с образованием нейтрального димера амина. Тогда, используя описанную выше логику расчета величины поверхностного pK_a для димеров карбоновых кислот, в случае аминов формула (8) будет выглядеть следующим образом:

$$pK_a^{surf} = pK_a^{bulk} + 0,434 \frac{\Delta G_{neu}^{dim} - \Delta G_{kat}^{dim} - \Delta G_{neu}^{air} + \Delta G_{kat}^{air}}{RT}. \quad (9)$$

4. Результаты и обсуждение

Момеры

Согласно выводам экспериментальных исследований [6], момеры ПАВ кристаллического монослоя находятся в максимально вытянутой «линейной» конформации. Поэтому для оптимизации и расчета термодинамических параметров образования и димеризации рассматриваемых классов ПАВ нами были выбраны именно такие структуры. В данной работе мы используем такие структуры мономеров

карбоновых кислот и аминов, которые являются наиболее энергетически выгодными согласно конформационному анализу, проведенному нами ранее в работах [1-3]. Для карбоновых кислот это структура со следующими значениями торсионных углов в функциональной группе: $\angle C_2-C_1-O_1-H=180^\circ$ и $\angle C_3-C_2-C_1-O_2=-78^\circ$, а для аминов – $\angle C_2-C_1-N-H_1=60^\circ$ (см. рис. 1). Для этих мономеров карбоновых кислот и аминов в нейтральной и ионизированной формах были рассчитаны значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса их образования в газовой и водной фазах.

Расчетные значения pK_a кислот, оцененные по методике Стюарта [7] в программном комплексе Морас2016 с помощью метода РМ6 приведены в Таблице 1. Отметим, что эти значения pK_a относятся к объемным, и на сегодняшний момент пока нет такого программного пакета, позволяющего рассчитывать величины поверхностного pK_a ассоциатов, тем более, монослоя ПАВ на межфазной поверхности. Как видно из (6) между величиной объемного pK_a и разностью энергий Гиббса образования нейтрального и ионизированного мономера в воде $\Delta G_{an}^{water} - \Delta G_{neu}^{water}$ существует линейная зависимость. Аналогичная зависимость будет присутствовать для аминов, но только между величиной pK_a и разностью энергий Гиббса образования катиона и нейтрального мономера в воде $\Delta G_{neu}^{water} - \Delta G_{kat}^{water}$. Эти зависимости можно установить, используя расчетные значения для данных соединений в методе РМ3. Зависимость получена исходя из согласования с имеющимися экспериментальными данными (для кислот от уксусной до нонановой и аминов от метилового до октилового), и имеет следующий вид:

$$pK_a^{bulk} = 0,434 \frac{\Delta G_{an}^{water} - \Delta G_{neu}^{water}}{RT} + 4,15, \quad (10)$$

$$pK_a^{bulk} = 0,434 \frac{\Delta G_{neu}^{water} - \Delta G_{kat}^{water}}{RT} + 9,66. \quad (11)$$

Рассчитанные по ним значения объемных pK_a карбоновых кислот и аминов также приведены в Таблице 1. Можно видеть, полученные расчетные данные касательно объемного pK_a , полученные в результате прямого расчета в РМ6 и по (10), хорошо согласуются с экспериментальными значениями, имеющимися для короткоцепочечных представителей гомологического ряда карбоновых кислот. Напомним, что прямой расчет pK_a аминов в методе РМ6 с использованием ключевого слова « pK_a » невозможен, поскольку данная процедура разработана лишь для соединений, содержащих в своем составе связь $-O-H$.

Димеры

Для нейтральных и наполовину ионизированных димеров были рассчитаны их термодинамические параметры образования и димеризации в вакууме и с учетом растворителя. Отметим, что в приведенных на рис. 1 димерах взаимное расположение гидрофильных частей молекул карбоновых кислот соответствует «диагональному». В наших предыдущих работах было показано, что возможно построение пленок карбоновых кислот с косоугольной элементарной ячейкой, где дипольные моменты гидрофильных частей ПАВ расположены «диагонально» [10]. В то время как для аминов рассмотрены два возможных взаимных расположения мономеров в димере с так называемым «последовательным» и «параллельным» расположением функциональных групп в них (соответствующие димеры аминов обозначены буквами «s» и «p» на рис. 1 б) [3].

На основе полученных расчетных данных были построены корреляционные зависимости термодинамических параметров димеризации от числа межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий. Корреляционный анализ показал, что величины вкладов межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий в энергию Гиббса димеризации отличаются почти в пять раз для систем в вакууме и воде за исключением нейтральных димеров аминов, для которых эти вклады почти в десять раз более выгодны. Величины вкладов взаимодействия функциональных групп карбоновых кислот в воде были в 2–4 раза выше, чем для систем вакууме. Для димеров аминов эти вклады в воде также были выше, чем в воде, но в 4–7 раз.

На рис. 2 приведены графические зависимости ΔG_{298}^{dim} для ассоциатов, рассчитанных в обоих фазах. Сплошные линии соответствуют значениям, полученным по корреляционным зависимостям, а точки – результатам прямого расчета в методе РМЗ. Несмотря на то, что результаты расчетов с учётом растворителя в модели COSMO имеют большее стандартное отклонение, можно видеть, что димеризация карбоновых кислот в нейтральной форме и форме наполовину продиссоциировавшего ассоциата в водной фазе начинается для соединений с меньшей длиной цепи, нежели в газовой фазе. Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными, полученными для олеиновой кислоты. В работе [11] показано, что минимум поверхностного натяжения зафиксирован для монослоев при $pH = 9-10$, соответствующему поверхностному pK_a этой кислоты. Он вызван наибольшей выгодностью взаимодействия нейтральная молекула-ионизированная молекула кислоты, что приводит к образованию соответствующего комплекса на межфазной поверхности с большей поверхностной активностью, чем простого ассоциата нейтральных

молекул кислот [12, 13]. Для аминов картина схожа: более выгодным является образование димеров в водной фазе, нежели в газовой. Однако, эта предпочтительность проявляется для ПАВ с длиной цепи от 14 углеродных атомов в большей степени для нейтрального димера. Более короткоцепочечные амины являются более устойчивыми в вакууме в форме наполовину ионизированного димера.

Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса димеризации карбоновых кислот (а) и аминов (б) от длины цепи ПАВ.

Таблица 1. Величины pK_a мономеров и димеров для гомологического ряда карбоновых кислот и аминов.

Длина цепи ПАВ $C_nH_{2n+1}X$ ($X = COOH, NH_3^+$)	Объемный pK_a для мономеров					Поверхностный pK_a для димеров	
	Карбоновые кислоты			Амины		Расчет по (8), (9)	
	Расчет в РМ6	Расчет в РМ3 по (10)	Эксперимент [8]	Расчет в РМ3 по (11)	Эксперимент [8, 9]	Карбоновые кислоты	Амины
CH_3	4,97	4,75	4,76	10,60	10,64	–	–
C_2H_5	4,73	4,81	4,87	10,60	10,63	–	–
C_3H_7	4,84	4,76	4,82	10,61	10,54	–	–
C_4H_9	4,77	4,87	4,84	10,71	10,64	–	–
C_5H_{11}	4,84	4,87	4,85	10,71	10,60	–	–
C_6H_{13}	4,84	4,87	4,89	10,71	10,64	4,67	8,18
C_7H_{15}	4,84	4,87	4,89	10,71	10,60	5,10	8,21
C_8H_{17}	4,84	4,86	4,95	10,71	10,64	5,47	8,12
C_9H_{19}	4,83	4,87	–	10,71	–	5,90	8,14
$C_{10}H_{21}$	4,85	4,85	–	10,70	–	6,29	8,04
$C_{11}H_{23}$	4,82	4,86	–	10,71	–	6,70	8,04
$C_{12}H_{25}$	4,83	4,85	–	10,70	–	7,08	7,92
$C_{13}H_{27}$	4,83	4,87	–	10,70	–	7,52	7,96
$C_{14}H_{29}$	4,83	4,85	–	10,71	–	7,89	7,82
$C_{15}H_{31}$	4,84	4,82	–	10,71	–	8,33	7,87
$C_{16}H_{33}$	4,83	4,82	–	10,71	–	8,70	7,67
$C_{17}H_{35}$	4,84	4,75	–	10,71	–	9,12	7,70
$C_{18}H_{37}$	4,84	4,81	–	10,71	–	9,54	7,57
$C_{19}H_{39}$	4,84	4,76	–	10,71	–	9,96	7,60
$C_{20}H_{41}$	4,83	4,87	–	10,71	–	10,38	7,47

Полученные по корреляционным зависимостям значения энергии Гиббса димеризации были использованы для расчета pK_a димеров, используя формулы (8) и (9). Полученные значения сведены в Таблице 1. Как можно видеть, pK_a на поверхности раздела фаз даже таких малых ассоциатов как димеры существенно отличается от pK_a этих соединений в объемной фазе. Причем с ростом длины цепи на один метиленовый фрагмент величина поверхностного pK_a для димеров карбоновых кислот возрастает на 0,4 единицы, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [14-17], где величина этого вклада варьировалась в пределах от 0,1 до 0,7 единиц pK_a . Для аминов этот вклад

составляет в среднем 0,05 единицы pK_a и малосущественен с учетом погрешности оценки. Выявить зависимость величины pK_a для монослоев аминов трудно, поскольку в отличие от карбоновых кислот, для них отсутствуют систематические данные для аналогичных членов гомологического ряда за исключением соединений с 18, 19 и 22 углеродными атомами в цепи. При этом авторы работ [18, 19] указывают величину pK_a для $C_{19}H_{39}NH_2$ и $C_{22}H_{45}NH_2$ практически на одном уровне 9,9–10,2, а в работе [14] приводится величина 8,5 для $C_{18}H_{37}NH_2$. Несомненно, величину поверхностного pK_a для димеров ПАВ нельзя сравнивать с таковой для монослоев в целом. Однако, по полученным величинам для димеров, как первых агрегатов при образовании более крупных кластеров вплоть до монослоя, можно судить о тенденциях в изменении величины pK_a ПАВ при их агрегировании.

Следует отметить, что прямой расчет pK_a для димеров карбоновых кислот с использованием соответствующего ключевого слова в программном пакете Морас2016 в рамках метода РМ6 никакого удовлетворительного результата не дал (получаемая величина pK_a не зависела от длины цепи мономеров, входящих в димер, и составляла 4,38–4,43). Это указывает на неадекватность введенных в данный метод расчётных формул к определению pK_a для ассоциатов ПАВ и говорит в пользу предлагаемой нами схемы в рамках метода РМ3.

5. Заключение

В рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМ3 предложен подход, позволяющий оценить величину поверхностного pK_a дифильных соединений при их агрегации на межфазной поверхности вода/воздух. Данный подход основывается на попарной аддитивности межмолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся между молекулами ПАВ. Это позволило ограничиться расчетом энергий Гиббса образования лишь мономеров и димеров нейтральных и заряженных форм карбоновых кислот и аминов в водной и газовой фазах. Расчет показал, что:

1. образование димеров с нейтральными и заряженными молекулами ПАВ в соотношении 1:1 является более энергетически выгодным;

2. величина поверхностного pK_a димеров карбоновых кислот и аминов отличается от такового для мономеров в объемной фазе и зависит от длины цепи ПАВ, что обусловлено различием вкладов метиленовых звеньев цепи и функциональных групп в энергию Гиббса сольватации нейтральных и ионизированных мономеров;

3. увеличение длины цепи карбоновых кислот на один метиленовый фрагмент приводит к смещению величины pK_a димеров на 0,4 единицы в область больших значений, в то время как для аминов это смещение почти несущественно и составляет 0,05 единиц в сторону меньших значений.

Описанный подход связывает величины объемных и поверхностных pK_a при димеризации ПАВ и адекватно отражает экспериментально зафиксированную тенденцию изменения величины pK_a при агрегации дифильных соединений. Это дает толчок к его дальнейшему развитию для описания pK_a не только малых кластеров, но монослоев ПАВ в целом на основе как теоретических, так и экспериментальных данных.

Библиографический список:

1. **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. DOI: 10.1021/jp055804l.
2. **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. DOI: 10.1039/C3CP54124J.
3. **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. DOI: 10.1021/jp069025w.
4. **Kanicky, J.R.** Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effect of chain length on pKa of fatty acid salt solutions / J.R. Kanicky, A.F. Poniatowski, N.R. Mehta, D.O. Shah // Langmuir. – 2000. – V. 16. – I. 1. – P. 172-177. DOI: 10.1021/la990719o.
5. **Hossain, Md.S.** Aggregation behavior of medium chain fatty acids studied by coarse-grained molecular dynamics simulation / Md.S. Hossain, S. Berg, C.A.S. Bergstrom, P. Larsson // AAPS PharmSciTech. – 2019. – V. 20. – I. 2. – Art. № 61. – 8 p. DOI: 10.1208/s12249-018-1289-4.
6. **Knobler, C.M.** Phase transitions in monolayers / C.M. Knobler, R.C. Desai // Annual Review of Physical Chemistry. – 1992. – V. 43. – P. 207-236. DOI: 10.1146/annurev.pc.43.100192.001231.
7. **Stewart, J.J. P.** Application of the PM6 method to modeling proteins // J.J.P. Stewart // Journal of Molecular Modeling. – 2009. – V. 15. – I. 7. – P. 765–805. DOI: 10.1007/s00894-008-0420-y.
8. Lange's handbook of chemistry. – 15-th ed.; ed. by J. A. Deane. – New-York: McGRAW-HILL, INC., 1999. – 1291 p.
9. **Albert, A.** Ionization constants of acids & bases / A. Albert, E.P. Serjeant. – New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1962. – xii, 179 p. DOI: 10.1002/jps.2600520632.
10. **Vysotsky, Yu.B.** Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the

air/water interface // Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – V. 326. – I. 2. – P. 339-346. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.06.059.

11. **Kanicky, J.R.** Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pK_a of long-chain fatty acids / J. R. Kanicky, D. O. Shah // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 256. – I. 1. – P. 201-207. DOI: 10.1006/jcis.2001.8009.

12. **Kanicky, J.R.** Effect of premicellar aggregation on the pK_a of fatty acid soap solutions / J. R. Kanicky, D. O. Shah // Langmuir. – 2003. – V. 19. – I. 6. – P. 2034-2038. DOI: 10.1021/la020672y.

13. **Pugh, R.** Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector / R. Pugh, P. Stenius // International Journal of Mineral Processing. – 1985. – V. 15. – I. 3. – P. 193-218. DOI: 10.1016/0301-7516(85)90035-3.

14. **Glazer, J.** Ionization of protein monolayers and related substances / J. Glazer, M.Z. Dogan // Transactions of the Faraday Society. – 1953. – V. 49. – P. 448-455. DOI: 10.1039/TF9534900448.

15. **Wellen, B.A.** Surface pK_a of octanoic, nonanoic, and decanoic fatty acids at the air-water interface: applications to atmospheric aerosol chemistry / B.A. Wellen, E.A. Lach, H.C. Allen // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19. – I. 39. – P. 26551-26558. DOI: 10.1039/C7CP04527A.

16. **Cratin, P.D.** Surface and interfacial dissociation constants: apparent vs. absolute / P.D. Cratin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. – 1994. – V. 89. – I. 2-3. – P. 103-108. DOI: 10.1016/0927-7757(94)80110-X.

17. **Strazdaite, S.** Reduced acid dissociation of amino-acids at the surface of water / S. Strazdaite, K. Meister, H. J. Bakker // Journal of American Chemical Society. – 2017. – V. 139. – I. 10. – P. 3716-3720. DOI: 10.1021/jacs.6b12079.

18. **Zhao, X.** New method for determination of surface pK_a using second harmonic generation / X. Zhao, S. Ong, H. Wang, K.B. Eisenthal // Chemical Physics Letters. – 1993. – V. 214. – I. 2. – P. 203-207. DOI: 10.1016/0009-2614(93)90082-C.

19. **Porter, E.F.** Monomolecular films of α -aminostearic acid, stearic acid, and heptadecylamine / E.F. Porter // Journal of American Chemical Society. – 1937. – V. 59. – I. 10. – P. 1883-1888. DOI: 10.1021/ja01289a026.

References:

1. **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. DOI: 10.1021/jp055804l.

2. **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. DOI: 10.1039/C3CP54124J.

3. **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. DOI: 10.1021/jp069025w.

4. **Kanicky, J.R.** Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various

- technological processes: effect of chain length on pK_a of fatty acid salt solutions / J.R. Kanicky, A.F. Poniatowski, N.R. Mehta, D.O. Shah // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – I. 1. – P. 172-177. DOI: 10.1021/la990719o.
5. **Hossain, Md.S.** Aggregation behavior of medium chain fatty acids studied by coarse-grained molecular dynamics simulation / Md.S. Hossain, S. Berg, C.A.S. Bergstrom, P. Larsson // *AAPS PharmSciTech*. – 2019. – V. 20. – I. 2. – Art. № 61. – 8 p. DOI: 10.1208/s12249-018-1289-4.
6. **Knobler, C.M.** Phase transitions in monolayers / C.M. Knobler, R.C. Desai // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 43. – P. 207-236. DOI: 10.1146/annurev.pc.43.100192.001231.
7. **Stewart, J.J. P.** Application of the PM6 method to modeling proteins // J.J.P. Stewart // *Journal of Molecular Modeling*. – 2009. – V. 15. – I. 7. – P. 765–805. DOI: 10.1007/s00894-008-0420-y.
8. Lange's handbook of chemistry. – 15-th ed.; ed. by J.A. Deane. – New-York: McGRAW-HILL, INC., 1999. – 1291 p.
9. **Albert, A.** Ionization constants of acids & bases / A. Albert, E.P. Serjeant. – New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1962. – xii, 179 p. DOI: 10.1002/jps.2600520632.
10. **Vysotsky, Yu.B.** Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface // Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 326. – I. 2. – P. 339-346. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.06.059.
11. **Kanicky, J.R.** Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pK_a of long-chain fatty acids / J. R. Kanicky, D. O. Shah // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 256. – I. 1. – P. 201-207. DOI: 10.1006/jcis.2001.8009.
12. **Kanicky, J.R.** Effect of premicellar aggregation on the pK_a of fatty acid soap solutions / J. R. Kanicky, D. O. Shah // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – I. 6. – P. 2034-2038. DOI: 10.1021/la020672y.
13. **Pugh, R.** Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector / R. Pugh, P. Stenius // *International Journal of Mineral Processing*. – 1985. – V. 15. – I. 3. – P. 193-218. DOI: 10.1016/0301-7516(85)90035-3.
14. **Glazer, J.** Ionization of protein monolayers and related substances / J. Glazer, M.Z. Dogan // *Transactions of the Faraday Society*. – 1953. – V. 49. – P. 448-455. DOI: 10.1039/TF9534900448.
15. **Wellen, B.A.** Surface pK_a of octanoic, nonanoic, and decanoic fatty acids at the air-water interface: applications to atmospheric aerosol chemistry / B.A. Wellen, E.A. Lach, H.C. Allen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – I. 39. – P. 26551-26558. DOI: 10.1039/C7CP04527A.
16. **Cratin, P.D.** Surface and interfacial dissociation constants: apparent vs. absolute / P.D. Cratin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. – 1994. – V. 89. – I. 2-3. – P. 103-108. DOI: 10.1016/0927-7757(94)80110-X.
17. **Strazdaite, S.** Reduced acid dissociation of amino-acids at the surface of water / S. Strazdaite, K. Meister, H. J. Bakker // *Journal of American Chemical Society*. – 2017. – V. 139. – I. 10. – P. 3716-3720. DOI: 10.1021/jacs.6b12079.
18. **Zhao, X.** New method for determination of surface pK_a using second harmonic generation / X. Zhao, S. Ong, H. Wang, K.B. Eisenthal // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 214. – I. 2. – P. 203-207. DOI: 10.1016/0009-2614(93)90082-C.

19. Porter, E.F. Monomolecular films of α -aminostearic acid, stearic acid, and heptadecylamine / E.F. Porter // Journal of American Chemical Society. – 1937. – V. 59. – I. 10. – P. 1883-1888. DOI: 10.1021/ja01289a026.

Original paper

**pK_A CHANGE OF SATURATED CARBOXYLIC ACIDS AND AMINES DURING THEIR
DIMERIZATION AT THE AIR/WATER INTERFACE. QUANTUM-CHEMICAL
APPROACH**

Yu.B. Vysotsky¹, E.S. Kartashynska²

¹Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

²L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.370

Abstract: A theoretical approach to the pK_a assessment for dimers of saturated carboxylic acids $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n=6-16$) and amines $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=6-16$) at the air/water interface is proposed. The model is based on calculation of the formation and dimerization Gibbs energies of the surfactants in neutral and ionized form in the water and gas phases. The calculations are done using semi-empirical quantum-chemical methods PM3 and PM6 within the framework of the conductor-like screening model (COSMO). It is shown that the dimer formation with one ionized and one neutral surfactant molecules is the most energetically favorable. The surface pK_a value for surfactant dimers is found to depend on their surfactant chain length.

Keywords: dissociation, aliphatic amines, carboxylic acids, pK_a , enthalpy, entropy, dimerization Gibbs energy, semi-empirical methods.

Высоцкий Юрий Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей, физической и органической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»

Карташинская Елена Сергеевна – д.х.н., научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

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

Elena S. Kartashynska – Dr. Sc., Researcher of Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revise: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.