

УДК 539.192

ХИРАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРИЗАЦИИ α -АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР В РАМКАХ МЕТОДА РМЗ

© 2009 Е. С. Фомина, Е. А. Беляева, Ю. Б. Высоцкий

В рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса) образования и димеризации α -аминокислот с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ (где $n=5-15$). Были рассмотрены гомохиральные димеры двух типов: с последовательным и параллельным расположением функциональных групп. При этом угол наклона углеводородного радикала относительно нормали к межфазной поверхности для «последовательных» димеров составил $\sim 9^\circ$, а для «параллельных» $\sim 30^\circ$. Показано, что в случае гетерохиральных димеров угол наклона углеводородного радикала относительно нормали к межфазной поверхности для «последовательных» димеров составил $\sim 20^\circ$ и $\sim 33^\circ$, а для «параллельных» $\sim 9^\circ$. Для всех описанных структур димеров были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации. Показано, что данные величины ступенчато зависят от длины углеводородного радикала и указывают на предпочтительность образования гетерохиральных димеров из рацемической смеси.

Введение

Изучение хиральных эффектов в монослоях на поверхности раздела фаз вода/пар актуально, в первую очередь, для биологических систем: например, при установлении механизмов ферментативных процессов, в разработке методов создания искусственных биомембран [1]. С этой целью проведено достаточно много экспериментальных [2-10] и теоретических [11-16] исследований N -ацилпроизводных α -аминокислот и их метиловых эфиров, в то время как изучение α -аминокислот с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ и неразветвленным строением радикала ограничивается лишь несколькими работами [17-20]. В работах [4-6,11] отмечалась сильная зависимость процесса разделения энантиомеров от внешних факторов: температуры, рН, содержания катионов металлов в водной фазе. Все это затрудняет однозначный ответ на вопрос о предпочтительности гоми- или гетерохиральных взаимодействий в кластерах того или иного класса оптически активных ПАВ. Поэтому в данной работе мы рассматриваем вопрос о гоми- или гетерохиральном предпочтении протекания реакций димеризации, как первой стадии образования 2D-пленок, α -аминокислот в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ. Целью данной работы является определение структурных и термодинамических характеристик процесса димеризации рацемических α -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/пар.

Методы проведения расчета

Расчеты структурных и энергетических параметров димеризации α -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/пар проводились в квантово-химическом программном пакете Морас2000 [21] в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Данный метод параметризован по теплотам образования [22, 23], а также позволяет учитывать межмолекулярные Н-Н взаимодействия между углеводородными радикалами, которые являются определяющими в процессе образования пленок ПАВ. Влияние межфазной поверхности учитывалось опосредованно, через ее ориентирующее и растягивающее действие. Статистическую обработку полученных данных проводили в программной среде Microsoft Excel.

Мономеры

Ранее [24] был проведен конформационный анализ мономеров. Для этого была построена поверхность потенциальной энергии мономера α -аминогексадекановой кислоты от величин торсионных углов $\angle \alpha = C2-C1-C3-O1$ карбоксильной группы и $\angle \beta = C2-C1-N-H1$ амногруппы (см. рис.1). В результате были определены шесть устойчивых конформаций мономеров (см. рис.2), среди которых наибо-

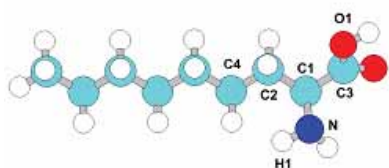


Рис. 1. Торсионные углы функциональных групп S - α -аминокислот

лее энергетически выгодным является мономер1 со следующими значениями торсионных углов $\alpha=-81^\circ$ и $\beta=-55^\circ$. При этом торсионный угол между гидрофильной «головой» и углеводородным радикалом молекулы $\angle\gamma=C4-C2-C1-C3$ составил 74° . Следует отметить, что для R-энантиомеров справедливы те же значения торсионных углов, что и для S-энантиомеров, но взятые с обратным знаком. Остальные параметры R- и S-энантиомеров одинаковы. В этой связи расчет значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования были проведены только для S-энантиомеров.

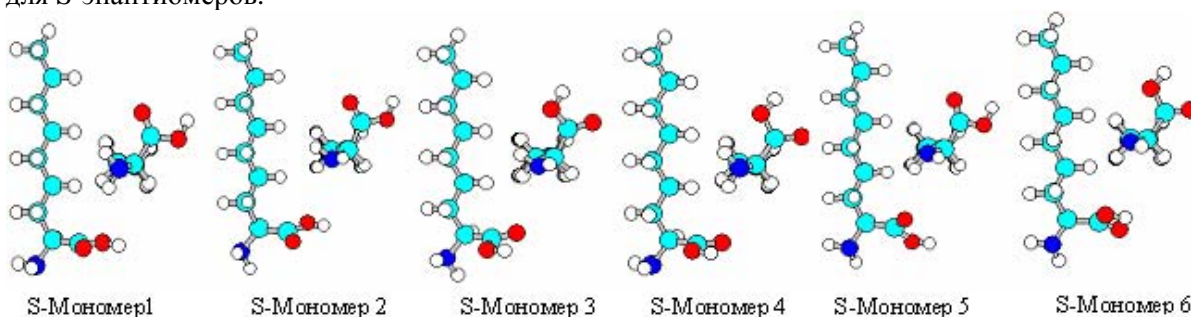


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры мономеров α -аминокислот S-ряда.

На рис.3 приведено схематическое изображение лево- и правовращающего энантиомера на примере структуры мономера1. Здесь на виде снизу молекулы схематически обозначены квадратом, где правовращающий энантиомер отмечен буквой R, а левовращающий – буквой S, стрелкой обозначено условное направление отрезка, соединяющего азот аминокруппы и ОН-кислород карбоксильной группы.

Гомохиральные димеры

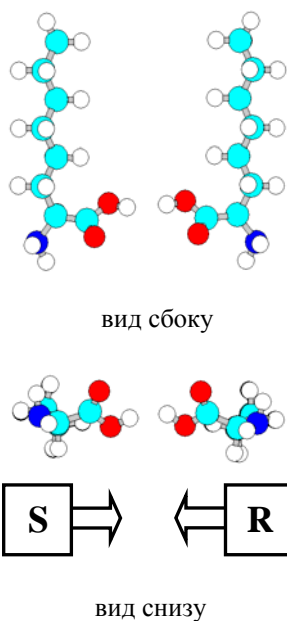


Рис. 3. Структура энантиомеров α -аминокислот

На основе полученных шести конформаций мономеров были построены димеры, структура которых приведена на рис. 4 (на примере мономера 1). Здесь, как и в мономерах, стрелки указывают взаимную ориентацию «голов» молекул. По этому признаку структуры димеров условно разделили на два типа – с параллельной (см. рис.4,a) и последовательной (см. рис.4,b) взаимной ориентацией «голов». Показано, что в димерах с последовательной ориентацией «голов» молекулы располагались под углом 9° , а в димерах с параллельной ориентацией – под углом в 30° относительно нормали к поверхности раздела фаз.

В табл.1 приведены рассчитанные термодинамические параметры димеризации «последовательных» и «параллельных» димеров на основе шести конформаций мономеров исследуемых α -аминокислот. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам: $\Delta H_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^0 - 2 \cdot H_T^0_{\text{mon}}$; $\Delta S_T^{\text{dim}} = S_T^0 - 2 \cdot S_T^0_{\text{mon}}$; $\Delta G_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_T^{\text{dim}}$, где ΔH_T^0 и S_T^0 – энтальпия и энтропия димеров при соответствующей температуре T ; $H_T^0_{\text{mon}}$ и $S_T^0_{\text{mon}}$ – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров при той же температуре T . Порядковый номер димеров соответствует номеру исходного мономера, из которого он был построен. В табл.1 после названия соответствующего димера приведены структурные параметры (торсионные углы) исходных мономеров.

Из данных, приведенных в табл.1, следует, что энергетически более выгодными являются те ассоциаты, в которых молекулы расположены под 30° к нормали относительно поверхности раздела фаз. Это обусловлено большим числом взаимодействий между углеводородными радикалами, реализующихся в данных структурах, чем в структурах с практически перпендикулярным расположением молекул относительно межфазной поверхности. Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров димеризации (энтальпии,

энтропии и энергии Гиббса) были построены их корреляционные зависимости от числа Н-Н-взаимодействий между углеводородными радикалами (которые в свою очередь зависят от длины углеводородного радикала молекул α -аминокислот).

Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад Н-Н-взаимодействий между радикалами молекул α -аминокислот, для энтальпии находятся в пределах от $-9,41$ до $-10,20$ кДж/моль, для энтропии от $-22,58$ до $-24,89$ Дж/(моль·К) и энергии Гиббса от $-3,07$ до $-3,67$ кДж/моль при $T=278$ К. Величина свободного члена (характеризующего вклад гидрофильной части ассоциата) в корреляциях для энтальпии для «параллельных» димеров 1-6 составила $-2,27$; $1,97$; $-2,63$; $0,40$; $0,34$; $-4,05$ а для «последовательных» димеров 1-6 – $19,49$; $-7,58$; $-18,95$; $-6,37$; $2,03$; $-10,34$ кДж/моль соответственно. Для энтропии эти величины составляют: $-94,72$; $-85,21$; $-106,94$; $-96,11$; $-103,21$; $-106,87$; и $-159,95$; $-143,80$; $-160,54$; $-133,21$; $-108,52$; $-140,06$ Дж/(моль·К) соответственно. Для энергии Гиббса: $24,06$; $25,66$; $27,10$; $27,12$; $29,03$; $25,66$; и $24,97$; $32,39$; $25,68$; $30,67$; $32,20$; $28,59$ кДж/моль соответственно.

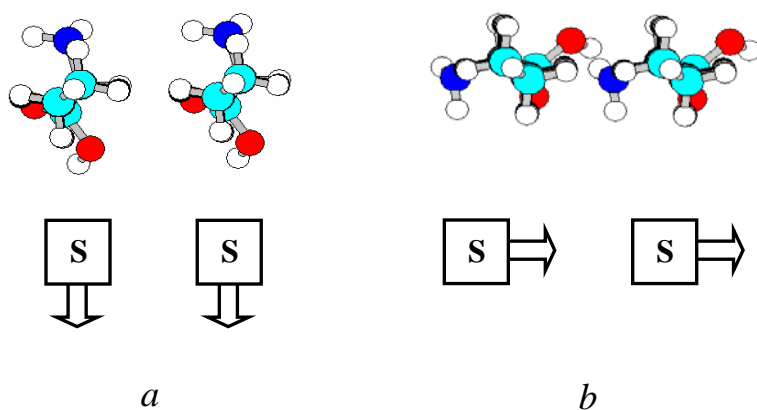


Рис. 4. Взаимное расположение мономеров в гомохиральных димерах:
а – параллельное; б – последовательное.

Отметим, что самопроизвольная димеризация α -аминокислот возможна лишь при такой длине углеводородного радикала, при которой отрицательный вклад Н-Н-взаимодействий в энергию Гиббса димеризации перекрывает положительный вклад взаимодействия гидрофильных частей молекул. Из анализа приведенных данных можно сделать следующие выводы. Взаимодействия в димерах с последовательной ориентацией «голов» вносят больший вклад (отрицательный по знаку) в значение энтальпии, чем димеры с параллельной ори-

ентацией, а для энтропии наблюдается обратный эффект: меньший вклад (отрицательный по знаку) вносят взаимодействия в димерах с параллельной ориентацией. В итоге, по энергии Гиббса кластеризация более выгодным является параллельное расположение «голов» в димере.

Таблица 1. Термодинамические характеристики димеризации гомохиральных димеров α -аминокислот в приближении метода РМЗ

| Система | $\Delta H_{278}^{\text{dim}}$, кДж/моль | $\Delta S_{278}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_{278}^{\text{dim}}$, кДж/моль | $\Delta H_{278}^{\text{dim}}$, кДж/моль | $\Delta S_{278}^{\text{dim}}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_{278}^{\text{dim}}$, кДж/моль |
|--|---|--|--|---|--|---|
| «параллельные» димеры | | | «последовательные» димеры | | | |
| Димер 1 (мономер 1, $\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$) | | | Димер 1 (мономер 1, $\alpha=-81^\circ$, $\beta=-55^\circ$) | | | |
| $C_7H_{15}NO_2$ | -31,54 | -156,18 | 11,87 | -31,48 | -185,81 | 20,18 |
| $C_8H_{17}NO_2$ | -33,66 | -172,56 | 14,31 | -36,99 | -194,86 | 17,18 |
| $C_9H_{19}NO_2$ | -41,72 | -185,07 | 9,73 | -40,22 | -216,42 | 19,95 |
| $C_{10}H_{21}NO_2$ | -43,94 | -197,58 | 10,99 | -46,89 | -217,29 | 13,52 |
| $C_{11}H_{23}NO_2$ | -52,00 | -212,50 | 7,08 | -49,62 | -238,74 | 16,75 |
| $C_{12}H_{25}NO_2$ | -54,30 | -221,98 | 7,41 | -57,17 | -245,41 | 11,05 |
| $C_{13}H_{27}NO_2$ | -62,35 | -237,65 | 3,72 | -59,70 | -255,19 | 11,25 |
| $C_{14}H_{29}NO_2$ | -64,73 | -246,48 | 3,79 | -67,53 | -270,37 | 7,64 |
| $C_{15}H_{31}NO_2$ | -72,69 | -263,36 | 0,53 | -70,06 | -279,32 | 7,59 |
| $C_{16}H_{33}NO_2$ | -74,06 | -255,55 | -3,02 | -77,89 | -293,60 | 3,73 |
| $C_{17}H_{35}NO_2$ | -83,06 | -286,49 | -3,42 | -80,40 | -305,04 | 4,40 |

Таблица 1. Продолжение.

| Димер 2 (мономер 2, $\alpha=-107^\circ$, $\beta=48^\circ$) | | | | Димер 2 (мономер 2, $\alpha=-107^\circ$, $\beta=48^\circ$) | | |
|---|--------|---------|-------|---|---------|-------|
| C ₇ H ₁₅ NO ₂ | -27,80 | -157,32 | 15,94 | -19,70 | -172,25 | 28,18 |
| C ₈ H ₁₇ NO ₂ | -29,33 | -159,16 | 14,91 | -24,60 | -178,97 | 25,15 |
| C ₉ H ₁₉ NO ₂ | -38,00 | -182,62 | 12,77 | -27,90 | -197,92 | 27,12 |
| C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ | -39,69 | -183,01 | 11,19 | -34,09 | -202,61 | 22,24 |
| C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ | -48,27 | -206,84 | 9,23 | -36,92 | -220,72 | 24,44 |
| C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ | -49,76 | -207,99 | 8,06 | -44,31 | -229,07 | 19,37 |
| C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ | -58,57 | -234,23 | 6,55 | -46,80 | -238,78 | 19,58 |
| C ₁₄ H ₂₉ NO ₂ | -60,04 | -228,73 | 3,54 | -54,57 | -254,14 | 16,08 |
| C ₁₅ H ₃₁ NO ₂ | -68,91 | -257,46 | 2,66 | -57,05 | -263,84 | 16,29 |
| C ₁₆ H ₃₃ NO ₂ | -70,33 | -249,71 | -0,91 | -64,85 | -278,44 | 12,56 |
| C ₁₇ H ₃₅ NO ₂ | -79,26 | -282,84 | -0,63 | -67,35 | -289,62 | 13,17 |
| Димер 3 (мономер 3, $\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$) | | | | Димер 3 (мономер 3, $\alpha=88^\circ$, $\beta=-53^\circ$) | | |
| C ₇ H ₁₅ NO ₂ | -31,74 | -169,15 | 15,28 | -30,76 | -189,65 | 21,96 |
| C ₈ H ₁₇ NO ₂ | -34,25 | -181,57 | 16,23 | -37,20 | -206,30 | 20,16 |
| C ₉ H ₁₉ NO ₂ | -42,05 | -193,92 | 11,86 | -39,43 | -207,76 | 18,33 |
| C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ | -44,58 | -206,90 | 12,94 | -47,16 | -232,38 | 17,44 |
| C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ | -52,39 | -218,37 | 8,32 | -49,47 | -234,28 | 15,66 |
| C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ | -54,93 | -230,74 | 9,21 | -57,39 | -255,04 | 13,51 |
| C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ | -62,75 | -244,75 | 5,29 | -59,80 | -260,85 | 12,71 |
| C ₁₄ H ₂₉ NO ₂ | -65,30 | -255,46 | 5,72 | -67,70 | -279,38 | 9,97 |
| C ₁₅ H ₃₁ NO ₂ | -73,12 | -268,28 | 1,47 | -70,14 | -288,06 | 9,94 |
| C ₁₆ H ₃₃ NO ₂ | -75,66 | -280,97 | 2,45 | -78,04 | -304,25 | 6,54 |
| C ₁₇ H ₃₅ NO ₂ | -83,04 | -285,07 | -3,80 | -80,52 | -311,05 | 5,95 |
| Димер 4 (мономер 4, $\alpha=67^\circ$, $\beta=64^\circ$) | | | | Димер 4 (мономер 4, $\alpha=67^\circ$, $\beta=64^\circ$) | | |
| C ₇ H ₁₅ NO ₂ | -28,76 | -157,68 | 15,08 | -18,44 | -157,86 | 25,44 |
| C ₈ H ₁₇ NO ₂ | -31,02 | -168,52 | 15,83 | -24,60 | -172,79 | 23,44 |
| C ₉ H ₁₉ NO ₂ | -39,03 | -184,57 | 12,28 | -24,28 | -192,31 | 29,18 |
| C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ | -41,37 | -200,46 | 14,36 | -34,04 | -198,34 | 21,10 |
| C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ | -49,35 | -211,20 | 9,37 | -33,89 | -201,98 | 22,26 |
| C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ | -51,73 | -224,72 | 10,74 | -41,89 | -201,96 | 14,26 |
| C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ | -59,69 | -236,06 | 5,93 | -44,24 | -229,30 | 19,51 |
| C ₁₄ H ₂₉ NO ₂ | -61,14 | -231,17 | 3,13 | -52,17 | -241,66 | 15,01 |
| C ₁₅ H ₃₁ NO ₂ | -70,05 | -260,41 | 2,35 | -54,66 | -254,07 | 15,97 |
| C ₁₆ H ₃₃ NO ₂ | -71,49 | -258,52 | 0,38 | -62,51 | -269,36 | 12,37 |
| C ₁₇ H ₃₅ NO ₂ | -80,41 | -284,20 | -1,40 | -65,00 | -278,37 | 12,38 |
| Димер 5 (мономер 5, $\alpha=-160^\circ$, $\beta=160^\circ$) | | | | Димер 5 (мономер 5, $\alpha=-160^\circ$, $\beta=160^\circ$) | | |
| C ₇ H ₁₅ NO ₂ | -28,71 | -169,81 | 18,50 | -18,66 | -146,13 | 21,96 |
| C ₈ H ₁₇ NO ₂ | -31,18 | -177,78 | 18,24 | -26,35 | -177,63 | 23,03 |
| C ₉ H ₁₉ NO ₂ | -38,96 | -197,17 | 15,86 | -27,42 | -179,64 | 22,52 |
| C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ | -41,43 | -207,13 | 16,15 | -35,87 | -201,78 | 20,23 |
| C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ | -49,23 | -223,16 | 12,81 | -37,35 | -203,93 | 19,34 |
| C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ | -51,71 | -231,08 | 12,53 | -45,74 | -224,53 | 16,68 |
| C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ | -59,50 | -248,22 | 9,50 | -47,24 | -219,39 | 13,75 |
| C ₁₄ H ₂₉ NO ₂ | -61,97 | -253,82 | 8,59 | -55,76 | -245,52 | 12,49 |
| C ₁₅ H ₃₁ NO ₂ | -69,77 | -271,10 | 5,60 | -57,17 | -234,51 | 8,02 |
| C ₁₆ H ₃₃ NO ₂ | -72,25 | -279,07 | 5,33 | -65,88 | -268,22 | 8,69 |
| C ₁₇ H ₃₅ NO ₂ | -80,03 | -293,87 | 1,67 | -67,33 | -266,33 | 6,71 |
| Димер 6 (мономер 6, $\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$) | | | | Димер 6 (мономер 6, $\alpha=34^\circ$, $\beta=160^\circ$) | | |
| C ₇ H ₁₅ NO ₂ | -33,48 | -175,86 | 15,41 | -22,67 | -169,86 | 24,55 |
| C ₈ H ₁₇ NO ₂ | -35,61 | -185,92 | 16,07 | -27,66 | -178,85 | 22,06 |
| C ₉ H ₁₉ NO ₂ | -43,63 | -199,90 | 11,94 | -30,97 | -197,35 | 23,89 |
| C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ | -45,94 | -212,17 | 13,04 | -37,67 | -205,89 | 19,57 |

Таблица 1. Продолжение.

| | | | | | | |
|--------------------|--------|---------|-------|--------|---------|-------|
| $C_{11}H_{23}NO_2$ | -53,89 | -227,02 | 9,22 | -40,17 | -213,23 | 19,10 |
| $C_{12}H_{25}NO_2$ | -56,28 | -237,13 | 9,64 | -48,02 | -231,29 | 16,28 |
| $C_{13}H_{27}NO_2$ | -64,21 | -251,71 | 5,77 | -50,52 | -241,04 | 16,49 |
| $C_{14}H_{29}NO_2$ | -66,66 | -262,19 | 6,23 | -58,38 | -259,46 | 13,75 |
| $C_{15}H_{31}NO_2$ | -74,55 | -278,74 | 2,93 | -60,91 | -268,32 | 13,69 |
| $C_{16}H_{33}NO_2$ | -77,04 | -285,50 | 2,33 | -68,76 | -280,78 | 9,29 |
| $C_{17}H_{35}NO_2$ | -84,91 | -302,98 | -0,68 | -71,25 | -292,75 | 10,14 |

На основе рассчитанных значений энтальпии и энтропии димеризации были построены общие корреляционные зависимости термодинамических параметров димеризации от числа реализуемых в димере Н-Н-взаимодействий (длины радикала):

- для «параллельных» димеров:

$$\begin{aligned} \Delta H_{278}^{\text{dim}} = & - (9,95 \pm 0,08) \cdot \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} - (3,34 \pm 0,58) \cdot n_{1,a} + (0,67 \pm 0,58) \cdot n_{2,a} - \\ & - (3,79 \pm 0,58) \cdot n_{3,a} - (0,61 \pm 0,58) \cdot n_{4,a} - (0,68 \pm 0,58) \cdot n_{5,a} - (5,36 \pm 0,58) \cdot n_{6,a} \end{aligned} \quad (1)$$

(N=132; R = 0,9997; S = 1,40 кДж/моль);

$$\begin{aligned} \Delta S_{278}^{\text{dim}} = & - (23,66 \pm 0,36) \cdot \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} - (96,65 \pm 2,75) \cdot n_{1,a} - (88,88 \pm 2,75) \cdot n_{2,a} - \\ & - (103,79 \pm 2,75) \cdot n_{3,a} - (95,02 \pm 2,75) \cdot n_{4,a} - (107,27 \pm 2,75) \cdot n_{5,a} - (113,35 \pm 2,75) \cdot n_{6,a} \end{aligned} \quad (2)$$

(N=132; R = 0,9996; S = 6,62 Дж/моль·К),

- для «последовательных» димеров:

$$\begin{aligned} \Delta H_{278}^{\text{dim}} = & - (9,95 \pm 0,08) \cdot \left\{ \frac{n-2}{2} \right\} - (19,08 \pm 0,51) \cdot n_{1,b} - (6,37 \pm 0,51) \cdot n_{2,b} - \\ & - (19,05 \pm 0,51) \cdot n_{3,b} - (4,33 \pm 0,51) \cdot n_{4,b} + (2,98 \pm 0,55) \cdot n_{5,b} - (9,90 \pm 0,51) \cdot n_{6,b} \end{aligned} \quad (3)$$

(N=132; R = 0,9997; S = 1,40 кДж/моль);

$$\begin{aligned} \Delta S_{278}^{\text{dim}} = & - (23,66 \pm 0,36) \cdot \left\{ \frac{n-2}{2} \right\} - (157,46 \pm 2,40) \cdot n_{1,b} - (141,49 \pm 2,40) \cdot n_{2,b} - \\ & - (163,54 \pm 2,40) \cdot n_{3,b} - (129,82 \pm 2,40) \cdot n_{4,b} - (103,40 \pm 2,62) \cdot n_{5,b} - (142,62 \pm 2,40) \cdot n_{6,b} \end{aligned} \quad (4)$$

(N=132; R = 0,9996; S = 6,62 Дж/моль·К),

где n – число углеродных атомов в углеводородном радикале, фигурные скобки обозначают целую часть числа; $n_{i,a}$ и $n_{j,b}$ – идентификаторы взаимодействия соответственно параллельно и последовательно расположенных «голов» в структуре; i отвечает номеру соответствующего димера. Если $n_{i,a}=1$ или $n_{j,b}=1$, то данное взаимодействие реализуется в данной структуре, если $n_{i,a}=0$ или $n_{j,b}=0$, то нет.

На основе коэффициентов полученных регрессий (1)–(4) легко рассчитать энтальпию, энтропию и энергию Гиббса димеризации рассмотренных димеров. На рис.5 представлен график зависимостей энергии Гиббса димеризации гомохиральных димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп от числа CH_2 -групп в радикале (n). Здесь номера ступенчатых кривых соответствуют номерам мономеров, из которых построены соответствующие димеры.

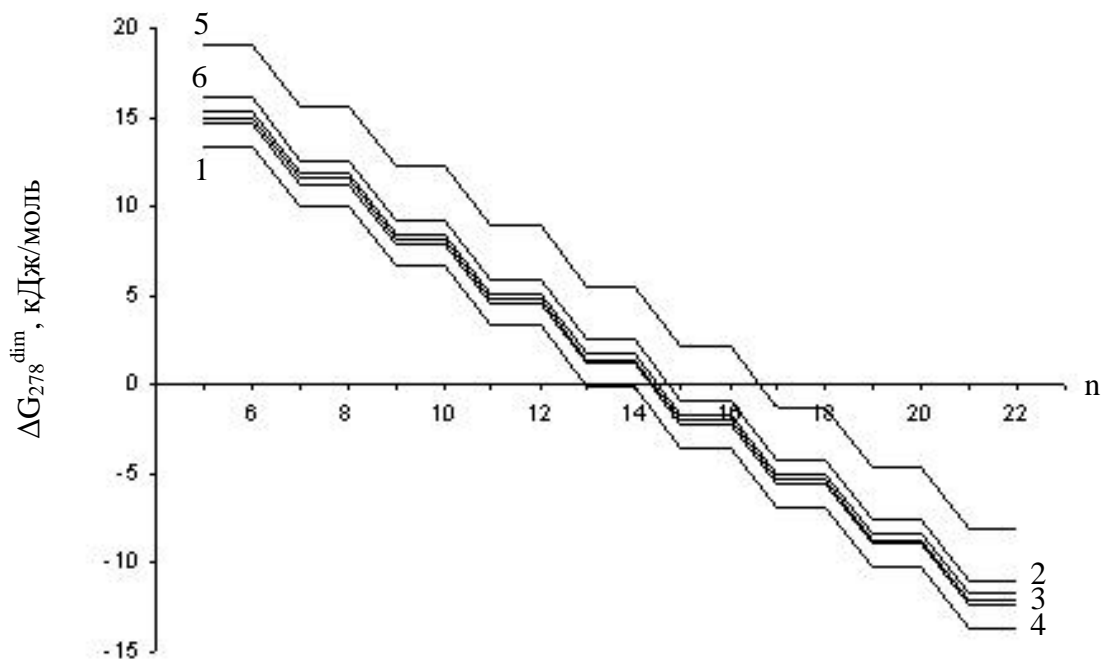


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала гомохиральных димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп

Видно, что для гомохирального димера 1 самопроизвольная димеризация возможна при длине радикала 13–14 атомов углерода в цепи, тогда как для всех остальных конформаций этот процесс будет протекать при больших длинах углеводородного радикала. Из формул (3), (4) следует, что самопроизвольная димеризация «последовательных» димеров будет протекать при больших длинах радикала, чем для «параллельных» димеров. Длина гидрофобного радикала, при котором возможна самопроизвольная кластеризация «последовательных» димеров, увеличивается в следующем ряду: димер1 < димер3 < димер5 < димер6 < димер4 < димер2 и для димера 1 составляет 18 углеродных атомов в цепи.

Рацемические димеры

На основе структуры описанных выше мономеров α -аминокислот были построены рацемические димеры с реализацией «а»-типа водород-водородных взаимодействий между гидрофобными радикалами молекул, поскольку данные взаимодействия являются наиболее энергетически выгодными [25]. Строение алкильного радикала молекул таково, что позволяет сформировать из двух мономеров четыре димера с реализацией «а»-типа межмолекулярных водород-водородных взаимодействий. При этом угол, определяющий взаимное расположение гидрофильных «голов» молекул, может принимать значения близкие к кратным 90° . Исходя из этого, нами были построены тринадцать димеров с разными видами взаимного расположения энантиомеров в них (см. рис.б). Среди приведенных димеров можно выделить пять пар структур, взаимно дополняющих друг друга при формировании более крупных кластеров: димер1«р» и димер5«р», димер2«р» и димер6«р», димер3«р» и димер8«р», димер4«р» и димер7«р», димер9«р» и димер10«р» (буква «р» в названии означает, что димер образован из двух энантиомеров α -аминокислот). Отметим, что возможно построение димеров с различным углом наклона их гидрофобных радикалов относительно межфазной поверхности вода/пар. В предыдущей работе [24] нами было показано, что практически перпендикулярное (угол $t=9^\circ$) ориентирование молекул α -аминокислот в кластере относительно нормали к поверхности раздела фаз менее выгодно, чем наклонное. Как и ранее, для определения угла наклона молекул монослоя к поверхности раздела фаз из двух энантиомеров образуем димер с «а»-типом Н-Н-взаимодействий, и параллельно смещая одну молекулу относительно другой, строим зависимость энергии Гиббса от угла наклона молекул к межфазной поверхности. При этом минимальным значениям

энергии Гиббса (примерно одинаковым) отвечают два угла наклона углеводородного радикала молекул α -аминокислот относительно нормали к межфазной поверхности: $t_1=20^\circ$ и $t_2=33^\circ$.

Для описанных типов рацемических димеров на основе всех конформаций мономеров и с двумя возможными углами наклона молекул к меж фазной поверхности были рассчитаны термодинамические параметры димеризации при $T=278$ К. Для иллюстрации влияния взаимного расположения мономеров в димере на термодинамические параметры димеризации в табл.2 представлены термодинамические характеристики димеризации димеров, представленных на рис.6, построенных на основе мономера 1.

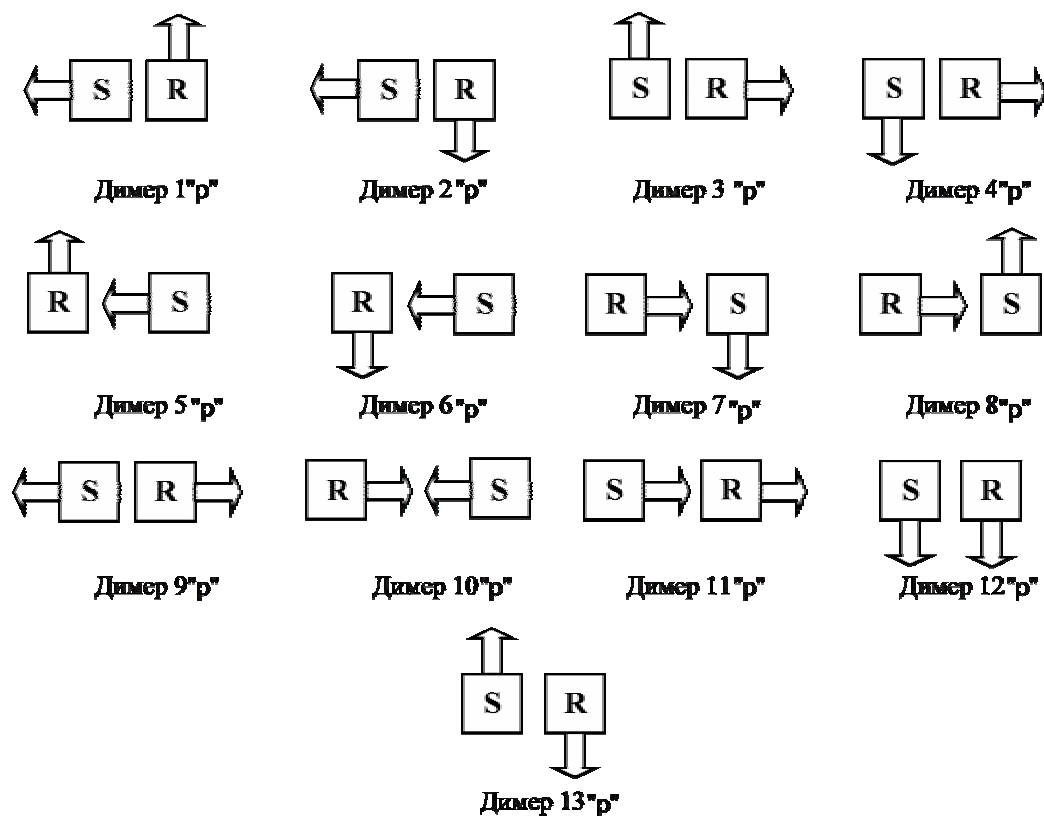


Рис. 6. Виды взаимной ориентации энантиомеров в гетерохиральных димерах

Таблица 2. Термодинамические параметры кластеризации рацемических димеров с различным углом наклона t гидрофобного радикала молекул к межфазной поверхности

| Порядковый номер димера | $\Delta H_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль | $\Delta S_m^{\text{dim}}_{278}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль | $t_1=20^\circ$ | | | $t_2=33^\circ$ | | |
|-------------------------|--|---|--|--|---|--|--|---|--|
| | | | | $\Delta H_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль | $\Delta S_m^{\text{dim}}_{278}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль | $\Delta H_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль | $\Delta S_m^{\text{dim}}_{278}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_m^{\text{dim}}_{278}$, кДж/моль |
| Димер 1«р» | -62,12 | -230,16 | 1,86 | -54,76 | -226,32 | 8,16 | - | - | - |
| Димер 2«р» | -59,41 | -239,49 | 7,17 | - | - | - | - | - | - |
| Димер 3«р» | -55,79 | -233,14 | 9,02 | -45,00 | -204,92 | 11,97 | - | - | - |
| Димер 4«р» | -54,75 | -232,88 | 9,99 | - | - | - | - | - | - |
| Димер 5«р» | -50,23 | -230,41 | 13,83 | -40,88 | -204,06 | 15,85 | - | - | - |
| Димер 6«р» | -42,30 | -217,19 | 18,08 | - | - | - | - | - | - |
| Димер 7«р» | -53,93 | -235,93 | 11,66 | -53,94 | -235,77 | 11,60 | - | - | - |
| Димер 8«р» | -56,63 | -244,82 | 11,43 | -48,78 | -220,10 | 12,41 | - | - | - |
| Димер 9«р» | -53,12 | -221,87 | 8,56 | -55,66 | -234,29 | 9,48 | - | - | - |
| Димер 10«р» | -45,43 | -229,58 | 18,40 | -45,10 | -223,51 | 17,03 | - | - | - |
| Димер 11«р» | -39,84 | -213,33 | 19,47 | -35,57 | -221,66 | 26,05 | - | - | - |
| Димер 12«р» | -54,70 | -227,90 | 8,65 | -54,70 | -227,48 | 8,54 | - | - | - |
| Димер 13«р» | -60,60 | -238,19 | 5,62 | -54,71 | -232,90 | 10,04 | - | - | - |

Из табл.2 видим, что среди димеров с углом наклона углеводородного радикала молекул α -аминокислот относительно нормали к межфазной поверхности равным $t_1=20^\circ$ наиболее энергетически выгодным является димер 1«р» с «перпендикулярным» взаимным расположением «голов». Среди пар комплементарных димеров наиболее энергетически выгодной является пара димеров 1«р» и 5«р», на основе которой возможно дальнейшее построение более крупных кластеров. Отметим, что построение димеров 2«р», 4«р» и 6«р» с $t_2=33^\circ$ стерически затруднено, поэтому в табл.2 на месте значений термодинамических параметров данных структур димеров стоят прочерки. Среди димеров с $t_2=33^\circ$ практически одинаковый энергетический выигрыш дает комбинация димеров 1«р» и 5«р» и димеров 3«р» и 8«р». Однако можно предположить, что их реализация в тетрамерах менее предпочтительна, чем пары димеров 9«р» и 10«р». Это связано с тем, что при построении тетрамеров из пары рацемических димеров 9«р» и 10«р» в данных тетрамерах можно выделить две пары гомохиральных димеров с «параллельной» взаимной ориентацией «голов», которая, как было показано выше, энергетически более предпочтительна. В то время как в тетрамерах, построенных на основе пар димеров 1«р» и 5«р» и 3«р» и 8«р», реализуется лишь одно такое взаимодействие и одно менее выгодное взаимодействие с «последовательной» взаимной ориентацией «голов» между одинаковыми энантиомерами. Отметим, что при этом угол наклона гомохиральных димеров в тетрамере составлял 9° к нормали относительно поверхности раздела фаз. Описанные структуры наиболее энергетически выгодных димеров с двумя возможными наклонными ориентациями относительно межфазной поверхности приведены на рис.7 (на основе структуры мономера 1).

Для иллюстрации влияния геометрического строения конформеров в димерах на термодинамические параметры димеризации были рассчитаны термодинамические параметры димеризации наиболее выгодных димеров 1«р» и 5«р» (см. рис.6) с $t_1=20^\circ$ относительно нормали к поверхности раздела фаз и димеров 9«р» и 10«р» (см. рис.6) с $t_2=33^\circ$ относительно нормали к поверхности раздела фаз для димеров, построенных из мономеров 1-6. Для всех рядов рассчитаны энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации рацемических α -аминокислот (кроме димеров с $\alpha=-160^\circ$, $\beta=160^\circ$ и $t_1=20^\circ$, построение которых геометрически затруднено). Построены корреляционные зависимости от числа Н-Н-взаимодействий (K_a). Коэффициенты соответствующих корреляционных уравнений приведены в табл.3.

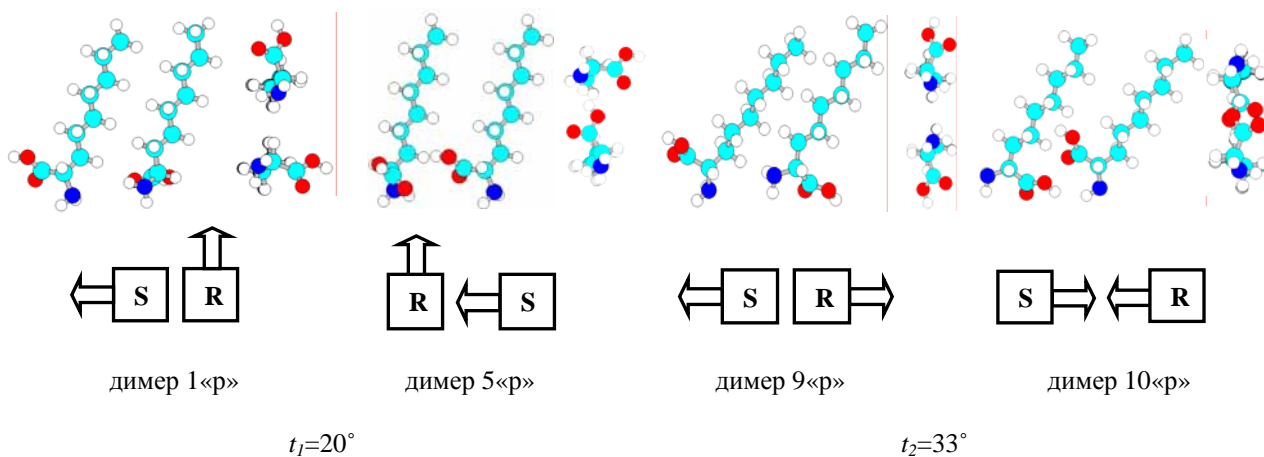


Рис. 7. Геометрические структуры рацемических димеров α -аминокислот

Из данных, приведенных в табл.3, видим, что большие по модулю вклады в значение энтальпии и энтропии вносят взаимодействия гидрофильных частей молекул, расположенных при $t_1=20^\circ$ как в димере 5«р» и расположенных при $t_2=33^\circ$ как в димере 10«р». Однако при расчете вкладов этих взаимодействий в значение энергии Гиббса происходит компенсация энтальпийного и энтропийного факторов. В результате по энергии Гиббса более энергетически предпочтительным является образование димеров 1«р» (9«р»), чем димеров 5«р» (10«р»). Это связано также с тем, что в димерах 5«р» (10«р») реализуется меньшее количество Н-Н взаимодействий ввиду отталкивания одноименно заряженных атомов кислорода карбоксильных групп «голов».

Кроме того, из сравнения значений энергии Гиббса димеризации рацемических димеров с $t_l=20^\circ$ (на примере мономера1) α -аминопентадекановой кислоты ($\Delta G_{278}^{\text{dim}} = -1,26$ кДж/моль) и аналогичных им гомохиральных пар с «параллельной» и «последовательной» ориентацией «голов» соответственно ($\Delta G_{278}^{\text{dim}} = 0,53$ кДж/моль и $\Delta G_{278}^{\text{dim}} = 7,59$ кДж/моль, см. табл.1) видим, что образование рацемических пар димеров 1«р» (9«р») является предпочтительным, чем образование гомохиральных SS- или RR-димеров. Таким образом, можно предположить возможный путь ассоциации малых кластеров α -аминокислот из рацемических смесей: сначала идет образование наиболее энергетически выгодных димеров 1«р» (9«р»), затем происходит их сшивка в тетрамеры, которые в свою очередь объединяются между собой в более крупные кластеры, содержащие и менее энергетически выгодные по энергии Гиббса взаимодействия гидрофильных частей молекул, как в димерах 5«р» и 10«р».

Объединив частные корреляции в общую, получим:

- для димеров1«р» с углом наклона радикала относительно нормали к межфазной поверхности равным $t_l=20^\circ$

$$\Delta H_{278}^{\text{dim}} = - (9,98 \pm 0,09) \cdot \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} - (3,40 \pm 0,51) \cdot (n_{1,\text{SR}} + n_{2,\text{SR}} + n_{3,\text{SR}} + n_{4,\text{SR}}) - (7,52 \pm 0,63) \cdot n_{6,\text{SR}} \quad (5)$$

(N=109; R = 0,9997; S = 1,44 кДж/моль);

$$\Delta S_{278}^{\text{dim}} = - (24,28 \pm 0,39) \cdot \left\{ \frac{n+1}{2} \right\} - (88,20 \pm 2,26) \cdot (n_{1,\text{SR}} + n_{2,\text{SR}} + n_{3,\text{SR}} + n_{4,\text{SR}}) - (104,61 \pm 2,82) \cdot n_{6,\text{SR}} \quad (6)$$

(N=109; R = 0,9996; S = 6,43 Дж/(моль·К));

Таблица 3. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации α -аминокислот $y=(a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b)$ (объем выборки N=11)

| Система | (a ± Δa) | (b ± Δb) | Система | (a ± Δa) | (b ± Δb) |
|---|-------------|--------------|--------------------|-------------|--------------|
| $t_l=20^\circ$ | | | $t_l=33^\circ$ | | |
| $\Delta H_{278}^0, \text{dim}, \text{ кДж/моль}$ | | | | | |
| Димер1«р» (мон.1) | -10,20±0,27 | -2,08±1,48 | Димер9«р» (мон.1) | -10,24±0,14 | -5,08±0,65 |
| Димер5«р» (мон.1) | -9,71±0,23 | -12,34±0,85 | Димер10«р» (мон.1) | -9,19±0,32 | -17,39±1,09 |
| Димер1«р» (мон.2) | -10,20±0,25 | -2,12±1,38 | Димер9«р» (мон.2) | -10,19±0,18 | -12,56±0,84 |
| Димер5«р» (мон.2) | -9,60±0,30 | -16,25±1,69 | Димер10«р» (мон.2) | -9,27±0,33 | -14,52±1,11 |
| Димер1«р» (мон.3) | -10,21±0,26 | -2,07±1,45 | Димер9«р» (мон.3) | -10,23±0,14 | -5,20±0,64 |
| Димер5«р» (мон.3) | -10,17±0,16 | -9,67±0,58 | Димер10«р» (мон.3) | -9,90±0,29 | -21,29±0,96 |
| Димер1«р» (мон.4) | -10,11±0,26 | -3,10±0,41 | Димер9«р» (мон.4) | -10,05±0,19 | -10,81±0,89 |
| Димер5«р» (мон.4) | -10,12±0,16 | -9,96±0,63 | Димер10«р» (мон.4) | -10,85±0,82 | -18,62±2,73 |
| Димер1«р» (мон.5) | - | - | Димер9«р» (мон.5) | -10,21±0,17 | -6,74±0,80 |
| Димер5«р» (мон.5) | - | - | Димер10«р» (мон.5) | -9,37±0,30 | -7,87±0,77 |
| Димер1«р» (мон.6) | -10,12±0,27 | -6,79±1,49 | Димер9«р» (мон.6) | -10,23±0,17 | -6,89±0,75 |
| Димер5«р» (мон.6) | -10,09±0,15 | -11,66±0,60 | Димер10«р» (мон.6) | -9,66±0,27 | -12,73±0,89 |
| $\Delta S_{278}^0, \text{dim}, \text{ Дж/моль·К}$ | | | | | |
| Димер1«р» (мон.1) | -24,73±1,47 | -86,63±8,09 | Димер9«р» (мон.1) | -23,90±0,34 | -114,02±1,53 |
| Димер5«р» (мон.1) | -25,70±0,89 | -126,70±3,23 | Димер10«р» (мон.1) | -20,95±1,14 | -154,80±3,77 |
| Димер1«р» (мон.2) | -25,06±1,25 | -82,70±6,89 | Димер9«р» (мон.2) | -24,56±0,83 | -125,31±3,79 |
| Димер5«р» (мон.2) | -23,85±1,25 | -146,87±4,56 | Димер10«р» (мон.2) | -20,82±0,96 | -155,76±3,17 |
| Димер1«р» (мон.3) | -24,56±1,45 | -87,02±7,97 | Димер9«р» (мон.3) | -23,31±0,36 | -115,96±1,65 |
| Димер5«р» (мон.3) | -25,01±0,53 | -133,85±1,95 | Димер10«р» (мон.3) | -23,24±0,63 | -164,62±2,10 |
| Димер1«р» (мон.4) | -23,18±1,82 | -94,21±10,05 | Димер9«р» (мон.4) | -25,37±0,97 | -118,06±4,41 |
| Димер5«р» (мон.4) | -24,56±0,64 | -136,47±2,57 | Димер10«р» (мон.4) | -26,10±2,69 | -156,35±8,92 |
| Димер1«р» (мон.5) | - | - | Димер9«р» (мон.5) | -23,88±0,95 | -119,86±4,31 |
| Димер5«р» (мон.5) | - | - | Димер10«р» (мон.5) | -20,71±1,04 | -136,73±3,45 |
| Димер1«р» (мон.6) | -23,11±1,17 | -110,78±6,46 | Димер9«р» (мон.6) | -24,18±0,63 | -118,52±2,87 |
| Димер5«р» (мон.6) | -24,60±0,91 | -141,72±3,62 | Димер10«р» (мон.6) | -24,00±1,70 | -140,37±5,63 |

Таблица 3. Продолжение

| $\Delta G_{278}^0, \text{ кДж/моль}$ | | | | | |
|--------------------------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|
| Димер1«р» (мон.1) | -3,33±0,16 | 22,01±0,86 | Димер9«р» (мон.1) | -3,60±0,14 | 26,62±0,65 |
| Димер5«р» (мон.1) | -2,57±0,25 | 22,88±0,92 | Димер10«р» (мон.1) | -3,37±0,27 | 25,65±0,90 |
| Димер1«р» (мон.2) | -3,32±0,13 | 20,87±0,74 | Димер9«р» (мон.2) | -3,36±0,03 | 22,28±0,42 |
| Димер5«р» (мон.2) | -3,06±0,20 | 27,58±0,73 | Димер10«р» (мон.2) | -3,48±0,17 | 28,79±0,55 |
| Димер1«р» (мон.3) | -3,38±0,16 | 22,11±0,89 | Димер9«р» (мон.3) | -3,75±0,17 | 27,03±0,76 |
| Димер5«р» (мон.3) | -3,21±0,27 | 27,54±0,98 | Димер10«р» (мон.3) | -3,44±0,18 | 24,47±0,59 |
| Димер1«р» (мон.4) | -3,67±0,28 | 23,10±1,55 | Димер9«р» (мон.4) | -3,00±0,11 | 22,01±0,50 |
| Димер5«р» (мон.4) | -3,29±0,30 | 27,97±1,20 | Димер10«р» (мон.4) | -3,60±0,18 | 24,84±0,59 |
| Димер1«р» (мон.5) | - | - | Димер9«р» (мон.5) | -3,57±0,17 | 26,58±0,79 |
| Димер5«р» (мон.5) | - | - | Димер10«р» (мон.5) | -3,61±0,35 | 30,14±1,16 |
| Димер1«р» (мон.6) | -3,69±0,11 | 24,00±0,59 | Димер9«р» (мон.6) | -3,51±0,16 | 26,06±0,72 |
| Димер5«р» (мон.6) | -3,26±0,34 | 27,74±1,36 | Димер10 (мон.6) | -2,99±0,36 | 26,29±1,18 |

- для димеров5«р» с углом наклона радикала относительно нормали к межфазной поверхности равным $t_1=20^\circ$

$$\Delta H_{278}^{\text{dim}} = - (9,98 \pm 0,09) \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} - (11,27 \pm 0,52) \cdot n_{1,RS} - (15,30 \pm 0,51) \cdot n_{2,RS} - (10,77 \pm 0,42) \cdot (n_{3,RS} + n_{4,RS}) - (12,16 \pm 0,55) \cdot n_{6,RS} \quad (7)$$

(N=109; R = 0,9997; S = 1,44 кДж/моль);

$$\Delta S_{278}^{\text{dim}} = - (24,28 \pm 0,39) \cdot \left\{ \frac{n-3}{2} \right\} - (130,68 \pm 2,32) \cdot n_{1,RS} - (145,39 \pm 2,32) \cdot n_{2,RS} - (137,69 \pm 1,87) \cdot (n_{3,RS} + n_{4,RS}) - (142,90 \pm 2,44) \cdot n_{6,RS} \quad (8)$$

(N=109; R = 0,9996; S = 6,43 Дж/(моль·К));

- для димеров 9«р» с углом наклона радикала относительно нормали к межфазной поверхности равным $t_2=33^\circ$:

$$\Delta H_{278}^{\text{dim}} = - (9,99 \pm 0,09) \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} - (6,15 \pm 0,62) \cdot n_{1,SR} - (13,41 \pm 0,62) \cdot n_{2,SR} - (6,22 \pm 0,62) \cdot n_{3,SR} - (11,07 \pm 0,62) \cdot n_{4,SR} - (7,67 \pm 0,62) \cdot n_{5,SR} - (7,92 \pm 0,62) \cdot n_{6,SR} \quad (9)$$

(N=109; R = 0,9996; S = 1,58 кДж/моль);

$$\Delta S_{278}^{\text{dim}} = - (23,54 \pm 0,34) \cdot \left\{ \frac{n-1}{2} \right\} - (115,41 \pm 2,25) \cdot n_{1,SR} - (129,67 \pm 2,25) \cdot n_{2,SR} - (114,96 \pm 2,25) \cdot n_{3,SR} - (125,89 \pm 2,25) \cdot n_{4,SR} - (121,31 \pm 2,25) \cdot n_{5,SR} - (121,24 \pm 2,25) \cdot n_{6,SR} \quad (10)$$

(N=109; R = 0,9997; S = 5,74 Дж/(моль·К)),

- для димеров 10«р» с углом наклона радикала относительно нормали к межфазной поверхности равным $t_2=33^\circ$:

$$\Delta H_{278}^{\text{dim}} = - (9,99 \pm 0,09) \cdot \left\{ \frac{n-4}{2} \right\} - (15,00 \pm 0,57) \cdot n_{1,RS} - (12,36 \pm 0,57) \cdot n_{2,RS} - (21,03 \pm 0,55) \cdot n_{3,RS} - (21,21 \pm 0,57) \cdot n_{4,RS} - (6,00 \pm 0,57) \cdot n_{5,RS} - (11,74 \pm 0,57) \cdot n_{6,RS} \quad (11)$$

(N=109; R = 0,9996; S = 1,58 кДж/моль);

$$\Delta S_{278}^{\text{dim}} = - (23,54 \pm 0,34) \cdot \left\{ \frac{n-4}{2} \right\} - (147,02 \pm 2,08) \cdot n_{1,RS} - (147,60 \pm 2,08) \cdot n_{2,RS} - (163,73 \pm 2,08) \cdot n_{3,RS} - (164,03 \pm 2,08) \cdot n_{4,RS} - (128,21 \pm 2,08) \cdot n_{5,RS} - (141,74 \pm 2,08) \cdot n_{6,RS} \quad (12)$$

(N=109; R = 0,9997; S = 5,74 Дж/(моль·К)),

где n – число углеродных атомов в углеводородном радикале, фигурные скобки обозначают целую часть числа; $n_{i,SR}$, $n_{i,RS}$ – идентификаторы взаимодействий функциональных групп «голов» в структурах рацемических димеров «1р» (9«р») и димеров 5«р» (10«р») соответственно, i – указывает на порядковый номер структуры мономера, формирующего соответствующий димер. Если $n_{i,SR}=1$ или $n_{i,RS}=1$, то данное взаимодействие реализуется в структуре, если $n_{i,SR}=0$ или $n_{i,RS}=0$, то нет.

Зависимость энергии Гиббса димеризации от количества метиленовых групп в радикале проиллюстрирована на примере нескольких наиболее энергетически выгодных рацемических димеров с углами наклона гидрофобных радикалов относительно межфазной поверхности равными $t_1=20^\circ$ и $t_1=33^\circ$ (см. рис.8, 9 соответственно).

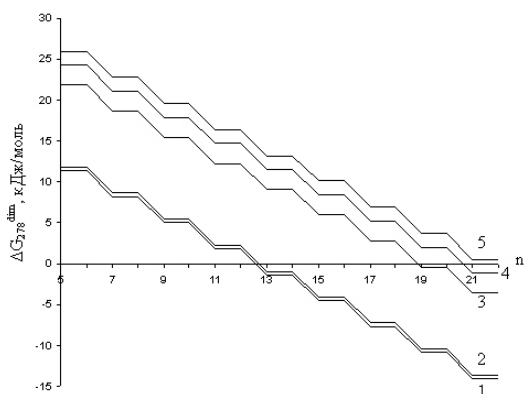


Рис. 8. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала рацемических димеров с $t_1=20^\circ$:

1 – димер 1«р» (мон.1); 2 – димер 1«р» (мон.6); 3 – димер 5«р» (мон.2); 4 – димер 5«р» (мон.6); 5 – димер 5«р» (мон.1)

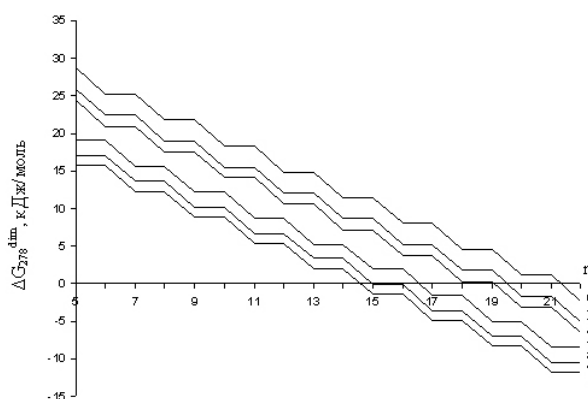


Рис. 9. Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала рацемических димеров с $t_2=33^\circ$:

1 – димер 9«р» (мон.2); 2 – димер 9«р» (мон.4); 3 – RS-димер 9«р» (мон.1); 4 – димер 10«р» (мон.4); 5 – димер 10«р» (мон.1); 6 – димер 10«р» (мон.2)

Сравнение данных рисунков позволяет сделать следующие выводы. Так, образование рацемических димеров более предпочтительно в случае их ориентирования под углом $t_1=20^\circ$ относительно поверхности раздела фаз вода/пар. В этом случае самопроизвольная димеризация возможна для α -аминокислот с длиной радикала 12 атомов углерода в цепи для димера 1«р» на основе мономера 1, в то время как для димеров 9«р» с $t_2=33^\circ$ этот порог составляет 14 атомов углерода для мономера 2. Однако среди комплементарных им димеров 5«р» и 10«р» наблюдается обратная ситуация, когда более энергетически выгодным является расположение молекул в димере под углом $t_2=33^\circ$ относительно нормали к межфазной поверхности. Поэтому в случае образования более крупных кластеров вплоть до 2D-пленки из данных видов димеров трудно судить о предпочтительности того или иного ориентирования молекул относительно межфазной поверхности, поскольку в 2D-пленках имеют место взаимодействия как более выгодные в димерах 1«р» и (9«р»), так и менее выгодные в димерах 5«р» (10«р») взаимодействия.

Выводы

Таким образом, в данной работе на основе полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры димеризации гомо- и гетерохиральных α -аминокислот нормального строения на поверхности раздела фаз вода/пар. Показано, что структуры с «последовательной» ориентацией мономеров в гомохиральных димерах менее энергетически выгодны по энергии Гиббса, чем с «параллельной». Это связано с тем, что в первом случае реализуется меньшее число межмолекулярных Н-Н взаимодействий, вносящих основной вклад в термодинамические параметры димеризации. Самопроизвольная димеризация гомохиральных структур начинается при достижении углеводородным радикалом длины 13–14 атомов углерода для димера 1, тогда как димеризация димеров, построенных на основе всех остальных конформаций мономеров, способны образовывать кластеры в данных условиях при больших длинах углеводородного радикала

Анализ возможных гетерохиральных структур димеров показал наличие тринадцати возможных структур. Причем, среди рассмотренных структур рацемических димеров наиболее энергетически выгодной является димер 1«р», ориентированный под углом $t_1=20^\circ$ относительно межфазной поверхности. В этом случае самопроизвольная димеризация димера 1«р» протекает при наличии 12 атомов углерода в цепи.

Среди структур димеров с $t_2=33^\circ$, наиболее энергетически выгодна димеризация димера 9«р» на основе мономера 2. Его агрегация начинается при 14 атомах углерода в радикале. Видимо, процесс кластеризации гетерохиральных монослоев α -аминокислот нормального строения протекает через образование наиболее энергетически выгодных димеров 1«р» (9«р»), образующих затем тетрамеры, которые объединяются в более крупные кластеры.

Литература

1. Stine, K. J., Uang, J. Y.-J., Dingman, S. D. *Langmuir* 1993, 9, 2112.
2. Parazak, D. P., Uang, J. Y.-J., Turner, B., Stine, K. J. *Langmuir* 1994, 10, 3787.
3. Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3547.
4. Hühnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. *Langmuir*, 1996, 12, 2561.
5. Hoffmann, F., Hühnerfuss, H., Stine, K.J. *Langmuir*, 1998, 14, 1525.
6. Hoffmann, F., Stine, K.J., Hühnerfuss, H. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 240.
7. Harvey, N. G., Mirajovsky, D., Rose, P. L., Verbiar, R., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1115.
8. Gericke, A., Hühnerfuss, H. *Langmuir*, 1994, 10, 3782.
9. Stine, K.J., Uang, J. Y.-J., Dingman, S. D. *Langmuir*, 1993, 9, 2112.
10. Heath, J. G., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4500.
11. Andelman, D., Orland, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 12322.
12. Nandi, N., Bagchi, B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 11208.
13. Thirumoorthy, K., Nandi, N., Vollhardt, D. *Coll. & Surf.*, 2006, 222.
14. Nandi, N., Vollhardt, D. *Coll. & Surf.*, 2002, 207.
15. Nandi, N., Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 10144.
16. Nandi, N., Vollhardt, D. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4033.
17. Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W., Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Lahav, M., Lieserowitz, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119 (5), 933.
18. Weissbuch, I., Lieserowitz, L., Lahav, M. *Curr. Op. In Coll. & Interface Science*, 2008, 13, 12.
19. Kuzmenko, I., Rapaport, H., Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Weissbuch, I., Lieserowitz, L. *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1659.
20. Steed, J. W., Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, N.-Y., 2000.
21. Stewart J. J. *MOPAC 2000.00 Manual*; Fujitsu Limited: Tokyo: Japan, 1999.
22. Soloviov, M. E.; Soloviov, M. M. *Computational Chemistry*; SOLON-Press: Moscow, 2005 (in Russian).
23. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force*; Oxford: Clarendon Press, 1996.
24. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E.A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. In print.
25. Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B. *Phys. Chem. B*, 2002, 106, 121.

Поступила в редакцию 9 сентября 2009 г.

О. С. Фомина, О. О. Беляева, Ю. Б. Высоцкий. Хиральные эффекты димеризации α -аминокислот на поверхности раздела фаз вода/пара в рамках метода РМЗ.

В рамках напівемпіричного методу РМЗ були розраховані термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія та вільна енергія Гіббса) утворення та димеризації α -аминокислот із загальною формулою $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ (де $n=5-15$). Були розглянуті гомохіральні димери двох типів: з послідовним та паралельним розташуванням функціональних груп. При цьому кут нахилу вуглеводневого радикала до нормалі відносно межфазної поверхні для «послідовних» димерів скла $\sim 9^\circ$, а для «паралельних» $\sim 30^\circ$. Показано,

що у випадку гетерохіральних димерів кут нахилу вуглеводневого радикала відносно нормалі до межфазної поверхні для «послідовних» димерів склав $\sim 20^\circ$ та $\sim 33^\circ$, а для «паралельних» $\sim 9^\circ$. Для всіх зазначених структур димерів були розраховані термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія та енергія Гіббса) димеризації. Показано, що ці величини ступінчато залежать від довжини вуглеводневого радикала та вказують на переважне утворення гетерохіральних димерів з рацемічної суміші.

E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, Yu. B. Vysotsky. The chiral effects of α -amino acid dimerization at the air/water interface in the framework of PM3 method.

The semiempirical quantum chemical PM3 method was used to calculate the thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and free Gibbs' energy) of formation and dimerization of α -amino acids with the general composition $C_nH_{2n+1}CHNH_2COOH$ ($n = 5-15$). The homochiral dimers of two types with serial and parallel functional groups orientation were considered. The tilt angle of hydrophobic chain to the normal to the interface for "serial" dimers was $\sim 9^\circ$, it was $\sim 30^\circ$ for "parallel" dimers. It was shown that in case of heterochiral dimers this angle was $\sim 20^\circ$ and $\sim 33^\circ$ for "serial" dimers and $\sim 9^\circ$ for "parallel" dimers. For all mentioned dimers the thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and free Gibbs' energy) of dimerization were calculated. It was shown that these parameters were stepwise dependent on the alkyl chain length and indicate the preference of heterochiral dimers formation from the racemic mixtures.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).