

УДК 678:543.42+544.183.25

Andrey V. Tokar\*, Olga P. Chigvintseva

*Dnipropetrovsk state agrarian university, 25, Voroshilova str., Dnipropetrovsk 49600, Ukraine*

**THE QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF STRUCTURE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS FOR MOLECULAR COMPLEXES IN SYSTEM «PENTON-TERLON»**

Андрій В. Токар, Ольга П. Чигвінцева

*Дніпропетровський державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25, Дніпропетровськ 49600, Україна*

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»**

Андрей В. Токар, Ольга П. Чигвинцева

*Днепропетровский государственный аграрный университет, ул. Ворошилова, 25, Днепропетровск 49600, Украина*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»**

С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы структура и спектральные свойства молекулярных комплексов, образованных расширенным мономерным звеном пентапласта и *N*-фенилбензамидом, воссоздающими особенности межмолекулярного взаимодействия в системе «пентон-терлон». Предложенные теоретические модели адекватно отображают спектральные и энергетические характеристики исследуемой системы.

*Ключевые слова:* конформационный анализ; межмолекулярное взаимодействие; колебательные спектры.

**Введение.** Пентапласт, часто называемый также пентоном [1], относится к разряду перспективных вяжущих компонентов, которые широко используются для получения композитных материалов с ценными физико-химическими свойствами и техническими характеристиками. Его очевидными преимуществами являются достаточно высокая прочность и химическая стойкость, по которым он превосходит известный поливинилхлорид, оставаясь устойчивым к действию концентрированных минеральных кислот вплоть до 100°C [2].

В последнее время значительную актуальность приобретают исследования многочисленных полимерных систем, получаемых на основе пентапласта, в том числе армированного различными по характеру волокнистыми материалами, такими как полипарафенилентерефталамид (терлон) [3]. Поэтому целью данной работы является детальное теоретическое изучение особенностей равновесной структуры и колебательных спектров молекулярных комплексов, реализуемых в системе «пентапласт-терлон», при помощи *ab initio* методов квантовой химии.

**Результаты и их обсуждение.** Говоря о строении макромолекулы пентона в целом, следует отметить, что данный термопласт является полимерной формой 3,3-

\* Corresponding author: Tel.: +380677243352; fax: +380562455357; e-mail address: atokar\_2004@ukr.net

бис(хлорметил)оксетана [2] и вследствие этого характеризуется следующей структурой мономерного звена:



которое имеет решающее значение при обсуждении возможных конформационных превращений, реализуемых в рамках рассматриваемой макромолекулы. При этом зигзагообразная структура основной цепи полимера с прогнозируемым валентным углом  $COC$ , равным  $112^\circ$ , не вызывает сомнений, тогда как рассмотрение взаимного расположения хлорметильных групп ( $CH_2Cl$ ) друг относительно друга может представлять значительный интерес с точки зрения теоретического обоснования типичных кристаллических модификаций пентона [1].

В связи с этим на начальных этапах исследования при помощи метода молекулярной механики **MMX** [4; 5], а позднее и теории функционала плотности в приближении **B3LYP/6-311++G(d,p)** [6] нами были изучены особенности конформационных превращений мономерного звена пентапласта. Теоретическая модель наряду со структурой (1.1) включала также дополнительный атом кислорода, относящийся к близлежащему звену, а также концевые метильные группы с целью учета наиболее существенных внутримолекулярных взаимодействий. Для всех обнаруженных стационарных точек были рассчитаны соответствующие наборы колебательных частот. При вычислении активационных барьеров во внимание принимались специальные поправки на энергию нулевых колебаний [7; 8]. Результаты расчетов представлены ниже (рис. 1).

Сравнительный анализ полученных значений относительных энергий локализованных структур показал, что наиболее устойчивым является конформер *транс-транс*-(**A**), характеризующийся максимально возможной пространственной удаленностью атомов кислорода и хлора, несущих значительные отрицательные заряды. Вращение групп  $CH_2Cl$  вокруг близлежащих углерод-углеродных связей, напротив, приводит к попарному сближению этих атомов, вызывая существенную дестабилизацию конформационных форм *транс-гош*-(**B**) и *гош-гош*-(**C**), что вполне согласуется с рассчитанными значениями активационных барьеров их взаимных переходов. Принимая во внимание значительный вклад сил электростатического отталкивания в формирование структуры мономерного звена пентапласта, можно с уверенностью утверждать, что макромолекулы этого полимера будут иметь форму спирали, шаг которой существенным образом зависит от наличия структурных разветвлений, определяя тем самым тип возможной кристаллической модификации.

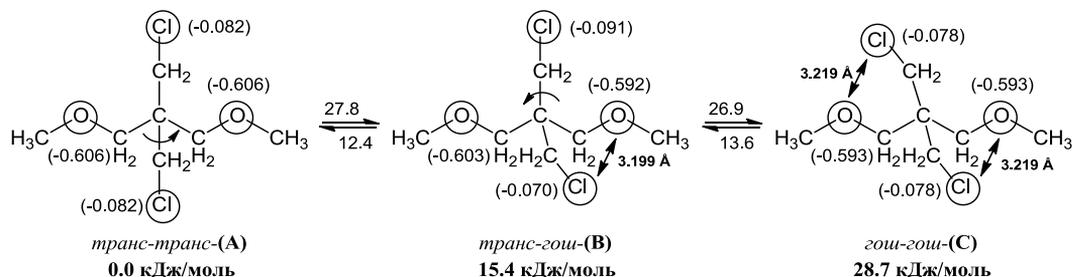
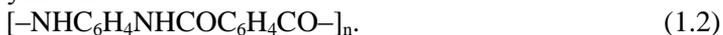


Рис. 1. Структуры устойчивых конформеров (А–С) расширенного мономерного звена пентона, а также барьеры активации их взаимных переходов (кДж/моль), относительные энергии и *NBO*-заряды на атомах [9], рассчитанные в приближении **B3LYP/6-311++G(d,p)**

Наряду с изучением молекулярной структуры пентона, в рамках данного исследования значительный интерес представляет установление наиболее вероятной конфигурации мономерного звена волокнистого материала терлон,

представляющего собой *p*-замещенные бензольные кольца, разделенные мостиковыми амидными группами:



В качестве теоретической модели, адекватно отражающей структурные особенности подобного рода системы, может служить молекула *N*-фенилбензамида, для которой характерно образование двух изомерных форм, отличающихся расположением бензольных колец друг относительно друга. При этом была полностью сохранена описанная ранее методика проведения расчетов, что позволило сопоставить полученные результаты между собой (рис. 2).

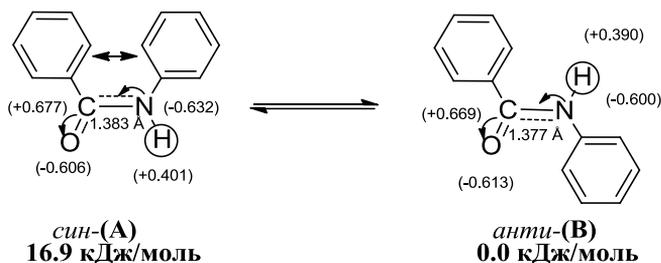
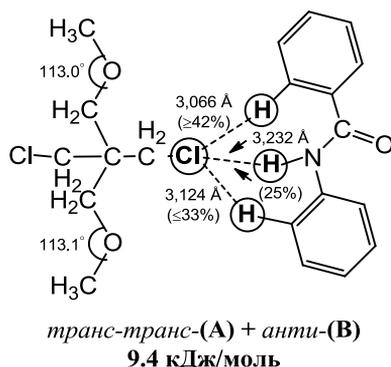


Рис. 2. Структуры *син-(А)* и *анти-(В)* форм *N*-фенилбензамида как прототипа мономерного звена терлона, а также относительные энергии и *NBO*-заряды на атомах [9], рассчитанные в приближении  $\text{B3LYP/6-311++G(d,p)}$

Как и следовало ожидать, наиболее устойчивой оказалась структура *анти-(В)* формы. Выгодное пространственное расположение арильных фрагментов в этом случае способствует более эффективному сопряжению собственной не поделенной электронной пары атома азота с  $\pi$ -орбиталями расположенной в непосредственной близости карбонильной группы. В пользу этого свидетельствуют рассчитанные в рамках *NBO*-теории значения зарядов на соответствующих атомах, а также индексы Вайберга связей *C-N* [10], которые для *син-(А)* и *анти-(В)* форм составляют 1.135 и 1.137 соответственно, отражая тем самым их частично ненасыщенный характер.

На основании полученных результатов, описывающих структурные особенности мономерных звеньев каждого из рассматриваемых полимеров, нами была предложена теоретическая модель, воссоздающая их непосредственное взаимодействие. Основой для построения такого рода системы могут служить данные экспериментального изучения ИК-спектров композитов «пентапласт-терлон» [3], согласно которым авторы приходят к заключению о «химическом» взаимодействии группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$  с амидной группой волокна. В действительности, основой для образования межмолекулярного комплекса такого типа, как показывают расчеты, служат слабые силы электростатического взаимодействия с общей энергией стабилизации, не превышающей  $\sim 10.0$  кДж/моль с учетом соответствующих поправок на ошибку суперпозиции базисных наборов (рис. 3).

Опираясь на результаты изучения особенностей распределения электронной плотности в рассматриваемой системе, в рамках *AIM*-теории Бейдера [11] нами была произведена дополнительная оценка значимости обнаруженных межмолекулярных взаимодействий. Согласно полученным данным (рис. 3), наибольшие вклады в общую энергию стабилизации вносят дисперсионные взаимодействия атома хлора с атомами водорода бензольных колец, а наименьшие – с водородом амидной группы. Полученные результаты вполне согласуются с общепринятыми представлениями о потенциальной неспособности атома хлора к образованию типичных водородных связей, что является легко объяснимым с точки зрения пониженной плотности заряда на его поверхности.



**Рис. 3.** Геометрические и энергетические параметры молекулярного комплекса *N*-фенилбензамида с расширенным мономерным звеном пентона, а также общая энергия стабилизации системы, рассчитанная в приближении **V3LYP/6-311++G(d,p)**

В свете предшествующего обсуждения значительный интерес представляет также теоретическое изучение колебательных спектров рассмотренных ранее структур изолированных полимеров, а также молекулярного комплекса, полученного на их основе. Как известно, подавляющее большинство методов квантовой химии дают завышенные значения частот нормальных колебаний [12]. Для того чтобы учесть систематическую ошибку расчета, полученные частоты обычно умножают на соответствующие используемому методу и базису масштабирующие множители. Последние получают путем сравнения рассчитанных гармонических частот с их экспериментальными значениями для большого числа молекул. В случае использованного нами расчетного *DFT*-приближения **V3LYP/6-311++G(d,p)** масштабирующий множитель оказывается наиболее близким к единице и составляет 0.9986 [8]. Это означает, что от полученных значений колебательных частот следует ожидать хорошей сходимости с имеющимися экспериментальными данными.

Действительно, наиболее интенсивной в расчетном спектре молекулярного комплекса оказалась полоса в области  $1559\text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям группы (NH), а также расположенных в непосредственной близости арильных фрагментов молекул. Сходные по характеру, хотя и менее интенсивные сигналы находятся в области  $715$  и  $768\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связей, относящихся к основной цепи пентапласта, проявляются в виде полос поглощения с волновыми числами  $1133$  и  $3024\text{ см}^{-1}$ , отвечающими колебаниям связей C–O и алифатических фрагментов соответственно. В области  $680\text{ см}^{-1}$  лежит слабая полоса связи C–Cl, которая в случае «изолированной» хлорметильной группы расширенного мономерного звена пентона смещается к  $685\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные смещения полос поглощения наблюдаются и в случае амидного фрагмента молекул *N*-фенилбензамида: для карбонильной группы – с  $1724$  до  $1729\text{ см}^{-1}$ , а для группы (NH) – с  $3609$  до  $3617\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Показанные смещения для приведенных наборов волновых чисел  $\nu$  и  $\nu'$  хорошо коррелируют между собой:

$$\nu' = (3.25 \pm 1.10) + (1.00 \pm 4.71 \cdot 10^{-4}) \cdot \nu; r=1.000; s_0=0.99; n=3, \quad (1.3)$$

что указывает на устойчивость воспроизведения спектральных характеристик исследуемой системы в рамках выбранного расчетного приближения [6].

### Библиографические ссылки

1. Мулин Ю. А. Пентапласт / Ю. А. Мулин, И. К. Ярцев. – Л. : Химия, 1975. – 120 с.
2. Химия. Большой энциклопедический словарь (гл. ред. И. Л. Кнунянц). – М. : Большая Российская энциклопедия, 1998. – С. 469.
3. Редчук А. С. ИК спектры и рентгеноструктурный анализ композитов на основе пентапласта, наполненного волокном терлон / А. С. Редчук, А. И. Буря, В. В. Головатинская // Композитные материалы. – 2011. – Т. 5, № 2. – С. 59–65.
4. Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Эллинджер. – М. : Мир, 1986. – 364 с.
5. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М. : Мир, 1990. – 384 с.
6. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 2. – P. 1372–1377.
7. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states / C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch // J. Comput. Chem. – 1996. – Vol. 17, № 1. – P. 49–56.
8. Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 41. – P. 16502–16513.
9. Conjugation and Hyperconjugation in Conformational Analysis of Cyclohexene Derivatives Containing an Exocyclic Double Bond / S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 112, № 30. – P. 7080–7089.
10. Wiberg K. B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane / K. B. Wiberg // Tetrahedron. – 1968. – Vol. 24, № 3. – P. 1083–1096.
11. Kolandaivel P. Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis / P. Kolandaivel, V. Nirmala // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 694, № 1–3. – P. 33–38.
12. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – С. 126–131.

З використанням *ab initio* методів квантової хімії досліджено структуру та спектральні властивості молекулярних комплексів, утворених розширеною мономерною ланкою пентапласту та *N*-фенілбензамідом, що відтворюють особливості міжмолекулярної взаємодії у системі «пентон-терлон». Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають спектральні та енергетичні характеристики досліджуваної системи.

*Ключові слова:* конформаційний аналіз; міжмолекулярна взаємодія; коливальні спектри.

The structure and spectral properties for molecular complexes, which formed by added monomer form of pentaplast as well as *N*-phenylbenzamide with some species of intermolecular interaction in system «penton-terlon» have been investigated at *ab initio* level of theory. It is shown, that the main contribution in total energy of molecules have included by dispersion forces, which realized between Chlorine atom of CH<sub>2</sub>Cl-group and Hydrogen atoms of benzene rings with amide fragment. The proposed theoretical models are validated in reflection of spectral and energetic characteristics of investigating system. Finally, the results of calculations are in good agreement with that data, which have been obtained for such type modeling previously.

*Key words:* conformational analysis; intermolecular interaction; vibrational spectra.

### References

1. Mulin, Yu. A., Yartsev, I. K. Pentaplast, Leningrad: Himiya, 1975, 120 p.
2. Himiya. Bolshoy entsiklopedicheskiy slovar (by ed. I. L. Knunyants), Moscow: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1998, p. 469.
3. Redchuk, A. S., Burya, A. I., Golovyatinskaya, V. V. IR spectra and X-ray analysis of composites based on Pentaplast, fiber-filled terlon. *Kompozitnyie materialyi*, 2011, vol. 5, no. 2, p. 59-65.
4. Burkert, U., Ellindzher, N. *Molecular mechanics*, Moscow: Mir, 1986, 364 p.
5. Klark, T. *Computational chemistry*, Moscow: Mir, 1990, 384 p.
6. Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 2, p. 1372-1377.
7. Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B., Frisch, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comput. Chem.*, 1996, vol. 17, no. 1, p. 49-56.
8. Scott, A. P., Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 41, p. 16502-16513.
9. Shishkina, S. V., Shishkin, O. V., Desenko, S. M., Leszczynski, J. Conjugation and Hyperconjugation in Conformational Analysis of Cyclohexene Derivatives Containing an Exocyclic Double Bond. *J. Phys. Chem. A.*, 2008, vol. 112, no. 30, p. 7080-7089.
10. Wiberg, K. B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 1968, vol. 24, no. 3, p. 1083-1096.
11. Kolandaivel, P., Nirmala, V. Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 2004, vol. 694, no. 1-3, p. 33-38.
12. Butyirskaya, E.V. *Kompyuternaya himiya: osnovyi teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView*, Moscow: Solon-Press, 2011, p. 126-131.

*Надійшла до редколегії 28.05.13*