



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 678:543.42+544.183.25

THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF STRUCTURE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS FOR MOLECULAR COMPLEXES IN SYSTEMS «POLYARYLATE-TERLON» AND «PENTON-TERLON»: A COMPARATIVE ANALYSIS

Andrey V. Tokar*, Olga P. Chigvintseva

Dnipropetrovsk state university of agriculture and economics, 25, Voroshilov str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine
Received 04 February 2015; revised 11 May 2015; accepted 11 May 2015; available online 07 October 2015

Abstract

The structural and energetic parameters for molecular complexes of phenylbenzoate with N-phenylbenzamide are reflected in some features of intermolecular interaction in system «polyarylate-terlon» at *DFT*-B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. In this case the total stabilization energy effects have been achieved mainly by formation of some typical hydrogen bonds, which are realized between oxygen atom of carbonyl group and hydrogen atoms of benzene rings with some closed of amide fragment. By comparative analysis of calculation results with that data, which have been obtained for relative system «penton-terlon», a great advantage of electrostatic interaction forces in total stabilization effects have also been proved for molecular complexes. The proposed theoretical models are validated in reflection of spectral and energetic characteristics for investigating systems.

Key words: *ab initio* calculations; intermolecular interaction; hydrogen bond; stabilization energy; basis set superposition error; vibrational spectra.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ У СИСТЕМАХ «ПОЛІАРИЛАТ-ТЕРЛОН» ТА «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»: ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Андрій В. Токар, Ольга П. Чигвінцева

Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25, Дніпропетровськ, 49600, Україна

Анотація

У наближенні *DFT*-B3LYP/6-311++G(d,p) досліджено структурні та енергетичні параметри молекулярних комплексів фенілбензоату з N-фенілбензамідом, які відтворюють особливості міжмолекулярної взаємодії у системі «поліарилат-терлон». У цьому випадку ефект узагальної стабілізації енергії досягають переважно за рахунок утворення типових водневих зв'язків між атомом кисню карбонільного типу та гідрогенами бензенових кілець, а також амідної групи, розташованої безпосередньо близько один до одного. Шляхом порівняльного аналізу отриманих результатів із даними для спорідненої системи «пентон-терлон» підтверджено значне переважання сил електростатичної взаємодії, що сприяє додатковій стабілізації молекулярних комплексів. Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають спектральні та енергетичні характеристики досліджуваних систем.

Ключові слова: *ab initio* розрахунки; міжмолекулярна взаємодія; водневий зв'язок; енергія стабілізації; похибка суперпозиції базисних наборів; коливальні спектри.

*Corresponding author: Tel.: +380677243352; fax: +380567135143; e-mail address: atokar_2004@ukr.net

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ «ПОЛИАРИЛАТ-ТЕРЛОН» И «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Андрей В. Токарь, Ольга П. Чигвинцева

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет,
ул. Ворошилова, 25, Днепропетровск, 49600, Украина

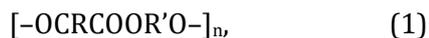
Аннотация

В приближении *DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)* исследованы структурные и энергетические параметры молекулярных комплексов фенолбензоата с *N*-фенилбензамидом, которые воссоздают особенности межмолекулярного взаимодействия в системе «полиарилат-терлон». В этом случае эффект общей стабилизации энергии достигается преимущественно за счет образования типичных водородных связей, возникающих между атомом кислорода карбонильного типа и водородом бензольных колец, а также амидной группы, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Путем сравнительного анализа полученных результатов с данными для родственной системы «пентон-терлон» подтверждено значительное преобладание сил электростатического взаимодействия, способствующего дополнительной стабилизации молекулярных комплексов. Предложенные теоретические модели адекватно отображают спектральные и энергетические характеристики исследуемых систем.

Ключевые слова: *ab initio* расчеты; межмолекулярное взаимодействие; водородная связь; энергия стабилизации; ошибка суперпозиции базисных наборов; колебательные спектры.

Введение

Полиарилаты представляют собой обширную группу полимерных материалов с общей формулой мономерного звена



где R – остаток дикарбоновой кислоты; R' – остаток двухатомного фенола. Подобного рода соединения находят широкое применение в качестве конструкционных пластиков, а также электроизоляционных пленок, иногда в смеси с полиэтилентерефталатом или поли-ε-капроамидом [1]. Олигоарилаты используют для синтеза блоксополимеров, например с органосилоксанами или ариленсульфон-оксидами. В промышленности применяют также материалы, полученные на основе смеси дихлорангидридов *изо*- и терефталевой кислот, взятых в эквимолярном соотношении, и бисфенола А (полиарилаты марки ДВ, U-полимеры и т.д.). Важная роль отводится ароматическим полиэфирам при создании на их основе новых композиционных материалов с ценными физико-химическими свойствами и техническими характеристиками [2].

Целью данной работы является детальное теоретическое изучение особенностей межмолекулярного взаимодействия, возникающего на уровне отдельных участков макромолекул в структуре полиарилата (ДВ-102), армированного волокнистым материалом терлоном (полипарафенилентерефталамид). Полученные при помощи *ab initio* методов квантовой химии расчетные данные представляют значительный интерес с точки зрения сравнительного анализа равновесной

структуры и колебательных спектров молекулярных комплексов «полиарилат-терлон» с аналогичными параметрами изученных ранее родственных систем, полученных на основе пентапласта (пентона) с использованием тех же армирующих волокон [3].

Результаты и их обсуждение

На начальных этапах исследования принципиальное значение приобретает вопрос выбора модельных соединений, служащих основой для дальнейшего построения молекулярных систем и изучения их свойств. Такой выбор всегда предполагает, с одной стороны, возможность адекватного отображения наиболее существенных межмолекулярных взаимодействий, а с другой – удобство и простоту вычислительных моделей, что является необходимым условием для их успешной реализации [4]. Руководствуясь этими соображениями, для полиарилата в качестве модельных были выбраны соединения фенолбензоата (1), а также 2,2-дифенилпропана (2), являющиеся наиболее повторяемыми структурными фрагментами в цепи полимера:

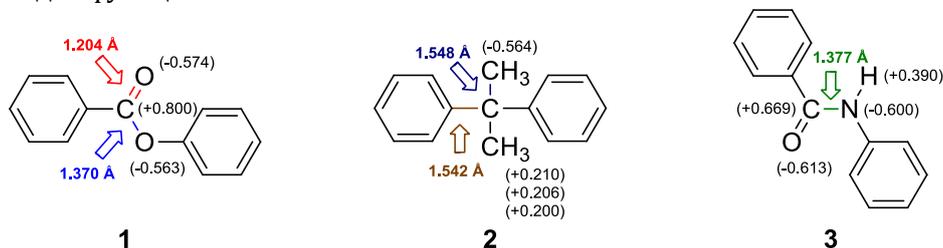


Что касается волокнистого материала полипарафенилентерефталамида, служащего в нашем случае наполнителем основной полимерной матрицы, как показывают результаты проведенных ранее теоретических исследований для близкородственной системы «пентон-терлон» [5], наиболее удачным прототипом мономерного звена последнего

может служить структура N-фенилбензамида (3) в своей *анти*-конфигурации:



Структуры модельных соединений 1–3 оптимизированы в газовой фазе с использованием метода функционала плотности в



Scheme 1. The structures of model compounds with some NBO atomic charges

Схема 1. Структуры модельных соединений с некоторыми значениями NBO зарядов на атомах

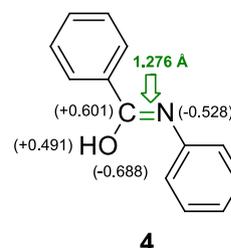
Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями об особенностях распределения электронной плотности и зарядов на атомах в простейших молекулах 1–3 и указывают на возможность использования выбранного расчетного приближения для дальнейшего изучения молекулярных систем на их основе. Следует также отметить, что в случае структуры N-фенилбензамида (3) эффективность внутримолекулярного сопряжения оказывается наибольшей, что создает необходимые условия для переноса протона от атома азота амидного типа к кислороду карбонила с образованием имидной формы 4 (схема 2).

Однако последнее обстоятельство не находит теоретического подтверждения, поскольку разность энергий альтернативных структур с учетом соответствующих поправок на нулевые колебания составляет не менее 48.1 кДж/моль, обеспечивая тем самым надежное смещение равновесия в сторону энергетически более выгодной амидной формы 3. Что касается структуры 2,2-дифенилпропана (2), то она также оказывается весьма малоперспективной с точки зрения возможного участия в межмолекулярном взаимодействии прежде всего из-за отсутствия явных центров, несущих значительные заряды на атомах.

В связи с этим в основу наиболее вероятной структуры комплекса «полиарилат-терлон» были положены представления о способности систем такого рода к образованию прочных водородных связей типа $>\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$, способствующих их дополнительной стабилизации. При расчете энергетических параметров исследуемых структур во внимание принимались специальные поправки на ошибку суперпозиции базисных наборов,

приближении B3LYP/6-311++G(d,p). Некоторые геометрические параметры молекул наряду со значениями атомных зарядов, рассчитанных в рамках NBO-теории [6; 7], приведены ниже (схема 1).

вычисляемые согласно процедуре Бойза-Бернарди [8; 9].

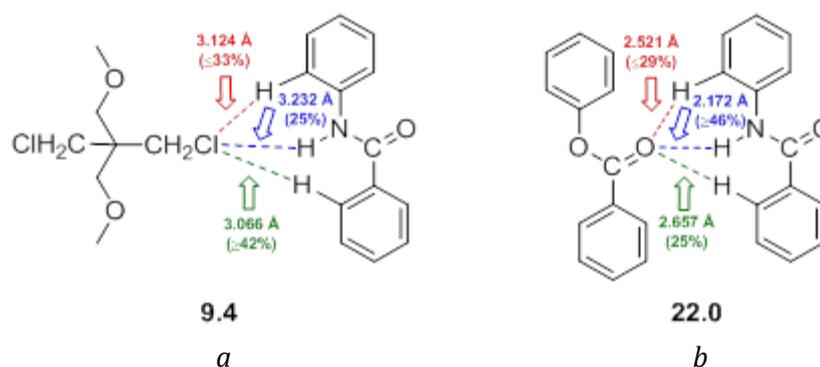


Scheme 2. The structure of imide form for N-phenylbenzamide with some NBO atomic charges

Схема 2. Структура имидной формы N-фенилбензамида с некоторыми значениями NBO зарядов на атомах

Для оценки вклада отдельных межмолекулярных взаимодействий были привлечены возможности AIM-теории Бейдера [6; 10]. Результаты расчетов, а также данные проведенных ранее аналогичных исследований для родственной системы «пентон-терлон» [5] приведены ниже (схема 3).

В случае пентапласта (схема 3, а) основной вклад в межмолекулярное взаимодействие мономерных звеньев исследуемых полимеров вносят слабые силы электростатической природы, тогда как в случае полиарилата (схема 3, б) повышение суммарной энергии стабилизации комплекса на 12.6 кДж/моль в значительной мере объясняется образованием различных по прочности водородных связей, возникающих при участии атома кислорода карбонильного типа с водородами бензольных колец, а также амидной группы, расположенных в непосредственной близости друг по



Scheme 3. The structures of molecular complexes (a, b) with selected contributions to total stabilization energies (kJ/mol)
Схема 3. Структуры молекулярных комплексов (a, b) с некоторыми вкладами в общие энергии стабилизации (кДж/моль)

отношению к другу. При этом наиболее энергетически выгодным оказывается взаимодействие $>N-H\cdots O=C<$ со вкладом в общую энергию стабилизации $\sim 46\%$ [11].

Значительный интерес представляет также теоретическое изучение колебательных спектров рассмотренных ранее структур изолированных полимеров, а также молекулярных комплексов, полученных на их основе [5]. 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 использования расчетного *DFT*-приближения *B3LYP/6-311++G(d,p)* масштабирующий множитель оказывается наиболее близким к единице и составляет 0.9986. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 1.

Table 1

Harmonic vibrational frequencies mode, calculated at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory

Таблица 1

Гармонические колебательные частоты, рассчитанные в приближении B3LYP/6-311++G(d,p)

Frequency	Intensity	Interpretation (scheme 3, a)	Frequency	Intensity	Interpretation (scheme 3, b)
3614	14	$\nu(N-H)$	3565	39	$\nu(N-H)$
3028	40	$\nu(CH_2)$	1758	93	$\nu(C=O)$
1726	63	$\nu(C=O)$	1721	54	$\nu(C=O)$
1561	100	$\delta(C_6H_5)$	1276	100	$\delta(C_6H_5)$
1134	88	$\nu(C-O)$	1212	55	$\delta(C_6H_5)$
716	16	$\delta(C_6H_5)$	721	16	$\delta(C_6H_5)$
681	18	$\nu(C-Cl)$	709	12	$\delta(C_6H_5)$

В случае валентных колебаний связей (N–H) амидной группы (схема 3, a) дополнительное связывание приводит к увеличению интенсивности полос поглощения с одновременным их смещением в область меньших значений волновых чисел. В то же время отсутствие такого рода взаимодействий для амидного карбонила (C=O) способствует устойчивому воспроизведению спектральных параметров в рамках обеих теоретических моделей. При этом максимальная интенсивность сигналов в расчетных ИК-спектрах соответствует деформационным колебаниям арильных фрагментов структуры N-фенилбензамида (3). В целом сравнительный анализ полученных

теоретических данных свидетельствует об адекватном отображении спектральных и энергетических характеристик молекулярных комплексов в исследуемых системах.

Выводы

Таким образом, приведенные в рамках данной работы результаты квантово-химических исследований молекулярных комплексов в системах «полиарилат-терлон» и «пентон-терлон» свидетельствуют о принципиальной возможности применения методов и приемов квантовой химии для изучения особенностей межмолекулярного взаимодействия на уровне отдельных участков –

структурных фрагментов макромолекул. Полученные данные могут представлять значительный интерес с точки зрения предварительной оценки совместимости компонентов при создании родственных композиционных материалов на их основе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Украинско-Американской лаборатории компьютерной химии (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков) за существенную помощь в проведении квантово-химических расчетов.

Библиографические ссылки

- [1] Буря А. И. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы : монография / А. И. Буря, О. П. Чигвинцева, С. П. Сучилина-Соколенко. – Д. : Наука і освіта, 2001. – 152 с.
- [2] Долбин И. В. Взаимосвязь структуры и термических свойств композитов на основе полиарилата / И. В. Долбин, А. И. Буря, Г. В. Козлов // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – N 3. – С. 39–41.
- [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, N 2. – С. 59–65.
- [4] Holtje H.-D. *Molecular Modeling. Basic Principles and Applications* / H.-D. Holtje, W. Sippl, D. Rognan, G. Folkers. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 300 p.
- [5] Токарь А. В. Квантово-химическое моделирование структуры и спектральных характеристик молекулярных комплексов в системе «пентон-терлон» / А. В. Токарь, О. П. Чигвинцева // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія* – 2013. – Т. 21, вип. 20. – С. 44–49.
- [6] 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, N 1–3. – P. 33–38.
- [7] Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives / F. Weinhold // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, N 30. – P. 2363–2379.
- [8] Simon S. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? / S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105, N 24. – P. 11024–11031.
- [9] Sordo J. A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error / J. A. Sordo // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 537, N 1–3. – P. 245–251.
- [10] Tognetti V. Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue // V. Tognetti, L. Joubert // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N 28. – P. 14539–14550.
- [11] Tokar A. V. The quantum-chemical modeling of structure and spectral characteristics for molecular complexes in «Modern problems of polymer science». – Book of abstr. – Saint-Petersburg, 2014. – P. 43.
- [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.

References

- [1] Burya, A. I., Chigvintseva, O. P., & Suchilina-Sokolenko, S. P. (2001). [*Polyarylates. Synthesis, properties, composition materials*]. Dnepropetrovsk, Ukraine: Nauka i osvita (in Russian).
- [2] Dolbin, I. V., Burya, A. I., & Kozlov, G. V. (2005). [Correlation of structure and thermal properties of composites based on polyarylate]. *Fundamentalnyie issledovaniya*, (3), 39–41 (in Russian).
- [3] Redchuk, A. S., Burya, A. I., & Golovyatinskaya, V. V. (2011). [IR spectra and X-ray analysis of composites based on pentaplast filled with terlon fiber]. *Kompozitnyie materialy*, 5(2), 59–65 (in Russian).
- [4] Holtje, H.-D., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. (2008). *Molecular Modeling. Basic Principles and Applications*. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] Tokar, A. V., & Chigvintseva, O. P. (2013). The quantum-chemical modeling of structure and spectral characteristics for molecular complexes in system «penton-terlon». *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 21(20), 44–49 (in Russian).
- [6] Kolandaivel, P., & Nirmala, V. (2004). Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 694(1–3), 33–38.
- [7] Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.*, 33(30), 2363–2379.
- [8] Simon, S., Duran, M., & Dannenberg, J. J. (1996). How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? *J. Chem. Phys.*, 105(24), 11024–11031.
- [9] Sordo, J. A. (2001). On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct.*, 537(1–3), 245–251.
- [10] Tognetti, V. & Joubert, L. (2014). Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(28), 14539–14550.
- [11] Tokar, A. V., & Chigvintseva, O. P. (2014). The quantum-chemical modeling of structure and spectral characteristics for molecular complexes in systems «penton-terlon» and «polyarylate-terlon»: a comparative analysis. *10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference «Modern problems of polymer science»* (p. 43). Saint-Petersburg, Russian Federation.
- [12] Butyrskaya, E. V. (2011). [*Computational chemistry: bases of theory and work with the programs of Gaussian and GaussView*]. Moscow, Russian Federation: SOLON-PRESS (in Russian).
- [13] systems «penton-terlon» and «polyarylate-terlon»: a comparative analysis / A. V. Tokar, O. P. Chigvintseva // *10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference*.