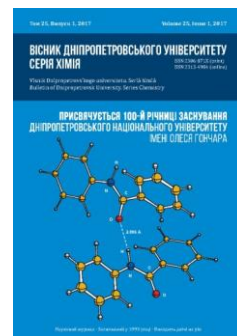




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

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



UDC 678:543.42+544.183.25

THE HYDROGEN BONDING EFFECTS IN STRUCTURAL ANALYSIS OF PHENILON C-2: THE QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION

Andrey V. Tokar*, Olga P. Chigvintseva

Dnipropetrovsk State University of Agriculture and Economics, S. Efremov Str., 25, Dnipro 49600, Ukraine

Received 09 April 2017; revised 03 June 2017; accepted 03 June 2017; available online 05 December 2017

Abstract

Using *ab initio* methods of quantum chemistry the structure and spectral properties for molecular complexes, which were formed by monomer of phenilon C-2 chain, including some intra- and intermolecular hydrogen bonding effects as well as electrostatic interactions with evaluation of their contributions in total stabilization energy, have been investigated at natural bond orbitals theory. It is shown, that the overlapping of $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ type with energies 15.4 and 9.5 kJ/mol, which correspond to the strong hydrogen bonding between amide groups, is a main direction for co-operating of some area for structural fragments of macromolecules. The proposed theoretical models are validated in reflection of spectral and energetic parameters for investigating system.

Keywords: *ab initio* calculation, atomic charge, stabilization energy $E(2)$, basis sets superposition error, scale factor, vibrational spectrum, hydrogen bond.

ЕФЕКТИ ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗУВАННЯ У СТРУКТУРНОМУ АНАЛІЗІ ФЕНІЛОНУ С-2: КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ

Андрій В. Токар*, Ольга П. Чигвинцева

Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро 49600, Україна

Анотація

З використанням *ab initio* методів квантової хімії досліджено структуру та спектральні властивості молекулярних комплексів, утворених мономерною ланкою фенілону С-2, включаючи ефекти внутрішньо- та міжмолекулярного водневого зв'язування, а також електростатичні взаємодії з оцінкою їх внесків у загальну енергію стабілізації із залученням теорії натуральних зв'язуючих орбіталей. Показано, що основним напрямом взаємодії окремих ділянок структурних фрагментів макромолекул є перекривання типу $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ з енергіями 15.4 та 9.5 кДж/моль, що відповідають утворенню міцних водневих зв'язків за участю амідних груп. Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають спектральні та енергетичні параметри досліджуваної системи.

Ключові слова: *ab initio* розрахунок, заряд на атомі, енергія стабілізації $E(2)$, похибка суперпозиції базисних наборів, масштабуючий множник, коливальний спектр, водневий зв'язок.

ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ ФЕНИЛОНА С-2: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Андрей В. Токар*, Ольга П. Чигвинцева

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. С. Ефремова, 25, Днепр 49600, Украина

Аннотация

С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы структура и спектральные свойства молекулярных комплексов, образованных мономерным звеном фенилона С-2, включая эффекты внутри- и межмолекулярного водородного связывания, а также электростатические взаимодействия с оценкой их вкладов в общую энергию стабилизации с привлечением теории натуральных связывающих орбиталей.

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

© 2017 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081702

Показано, что основным направлением взаимодействия отдельных участков структурных фрагментов макромолекул являются перекрывания типа $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ с энергиями 15.4 и 9.5 кДж/моль, отвечающими образованию прочных водородных связей при участии амидных групп. Предложенные теоретические модели адекватно отображают спектральные и энергетические параметры исследуемой системы.

Ключевые слова: *ab initio* расчет, заряд на атоме, энергия стабилизации $E(2)$, ошибка суперпозиции базисных наборов, масштабирующий множитель, колебательный спектр, водородная связь.

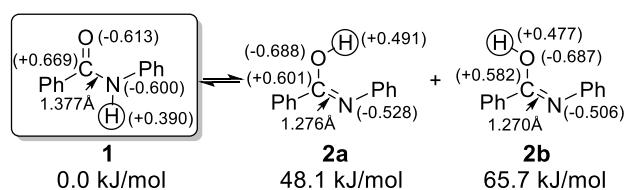
Введение

К разряду перспективных конструктивных материалов специального назначения относят фенилон марки С-2 (ФС-2), представляющий собой линейный гетероцепной сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидные группы, обрамленные с обеих сторон фенильными фрагментами (араמיד) [1]. Его получают эмульсионной поликонденсацией *m*-фенилендиамина со смесью *изо*- и *терефтал*оилхлоридов, взятых в молярном соотношении (3:2), и применяют в производстве высокопрочных конструктивных и электроизоляционных пластмасс, в том числе наполненных термостойкими волокнами [2]. Целью данной работы является детальный структурный анализ выбранного полимерного материала с использованием методов и приемов квантовой химии, а также теоретическое обоснование эффектов внутри- и межмолекулярного водородного связывания, которые влияют на положение и характер сигналов в колебательных спектрах ФС-2, полученных экспериментальным и расчетным путем.

Результаты и их обсуждение

На начальных этапах исследования при помощи метода функционала плотности в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) нами были изучены особенности равновесного состояния незамещенного *N*-фенилбензамида (**1**) [3], склонного к образованию альтернативных имидных форм **2a**, **b**, отражающих особенности строения базовых структурных фрагментов мономерных звеньев фенилона. Такой выбор модельных соединений является легко объяснимым, прежде всего, с точки зрения простоты и удобства их использования для дальнейшего изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в этих системах. При оценке значений относительных энергий структур во внимание принимались специальные поправки на энергию нулевых колебаний, рассчитанные в

рамках того же теоретического приближения. Кроме рассмотрения геометрических и энергетических параметров молекул, значительный интерес представляет также сравнительный анализ особенностей распределения NBO [4] зарядов на атомах и связевых индексов Вайберга, позволяющих произвести дополнительную оценку конъюгативных и гиперконъюгативных эффектов. Полученные расчетные данные представлены ниже (схема 1).



Scheme 1. The structures of model compounds with some NBO atomic charges, bond lengths and relative energies
Схема 1. Структуры модельных соединений с некоторыми значениями NBO зарядов на атомах, длинами связей и относительными энергиями

При этом наиболее устойчивой оказалась структура **1**, преимущественно за счет эффективного сопряжения мостиковой амидной группы с арильными фрагментами, находящимися в непосредственной близости. Индексы Вайберга для связей (C=N) соединений **2a**, **b** составили 1.714 и 1.717 соответственно, а для связи (C-N) соединения **1** – 1.137.

Мерой эффективности внутримолекулярного сопряжения могут служить также значения параметров энергии стабилизации $E(2)$ [5], позволяющие детализировать вклады отдельных орбитальных взаимодействий.

Как показывают данные табл. 1, наиболее значимыми с этой точки зрения являются взаимодействия собственных не поделенных электронных пар атомов азота и кислорода амидной группы с близлежащими связями основной цепи молекулы, а также π -орбиталями бензольных колец. В случае гиперконъюгативных эффектов вклад в общую энергию стабилизации является наименьшим, что вполне согласуется с общепринятыми представлениями о строении подобного рода систем, указывая на адекватность их отображения в рамках выбранного расчетного приближения.

Table 1
Stabilization energies E(2) for orbital interactions
in molecule 1 with some geometrical parameters

Таблица 1
Энергии стабилизации E(2) орбитальных
взаимодействий в молекуле 1, а также некоторые
геометрические параметры

Orbital interaction	E(2), kJ/mol	Angles, deg.		Structural fragment
		Valent	Torsion	
n(N)→π*(C=O)	218.6	123.8	-	-NH-CO-
n(O)→σ*(C-N)	107.1			
n(N)→π*(C=C)	138.9	123.5	-	-NH-Ph
n(O)→σ*(C-C)	77.4	121.4	-	-CO-Ph
π(C=C)→π*(C=O)	66.4	-	152.3	-CO-Ph
π(C=O)→π*(C=C)	14.6			
σ(NH)→σ*(C-O)	17.7	-	172.2	-NH-CO-
σ(C-O)→σ*(NH)	4.5			
σ(NH)→σ*(C-C)	16.2	-	180.0	-NH-Ph
σ(C-C)→σ*(NH)	8.3			

Полученные данные могут представлять значительный интерес как с точки зрения строения отдельных участков – фрагментов макромолекул фенолона, так и их взаимодействия между собой, включая возможность образования межмолекулярных водородных связей типа >C=O...H-N<. Опираясь на это предположение, нами была предложена теоретическая модель, воссоздающая непосредственное взаимодействие молекул N-фенилбензамида (**1**) с образованием димерной формы **3**. Разделение полученной равновесной геометрии димера на мономерные составляющие с их последующей оптимизацией в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) приводило к образованию двух идентичных структур. Расчет колебательных частот для всех локализованных стационарных точек свидетельствовал об отсутствии мнимых колебаний, что позволило охарактеризовать

их как минимумы на поверхности потенциальной энергии. При оценке энергетических параметров комплекса **3** во внимание принимались специальные поправки на ошибку суперпозиции базисных наборов, вычисляемые согласно процедуре Бойза-Бернарди [6]. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

Анализ орбитальных взаимодействий, возникающих в условиях образования комплекса с водородной связью, в рамках использованной ранее NBO [7] теории показал, что основной вклад в общую энергию стабилизации системы вносят собственные не поделенные электронные пары атома кислорода группы (C=O), служащие донорами электронной плотности для связи (NH) молекулы партнера. Соответствующие значения параметров E(2) для перекрытий типа n_{1,2}(O)→σ*(NH) составляют 15.4 и 9.5 кДж/моль (табл. 2), тогда как прочие внутри- и межмолекулярные взаимодействия мало отличаются по энергии и, по-видимому, носят электростатический характер. Для подтверждения решающей роли эффектов водородного связывания в структуре фенолона нами был осуществлен детальный анализ колебательных спектров описанных ранее мономерной **1** и димерной **3** форм с целью их дальнейшего сопоставления между собой, а также с имеющимися экспериментальными данными. Последняя теоретическая модель вполне адекватно отображает сложившуюся ситуацию, при которой взаимодействующие молекулы наряду со связанными водородной связью группами (C=O) и (NH) содержат их «изолированные» аналоги.

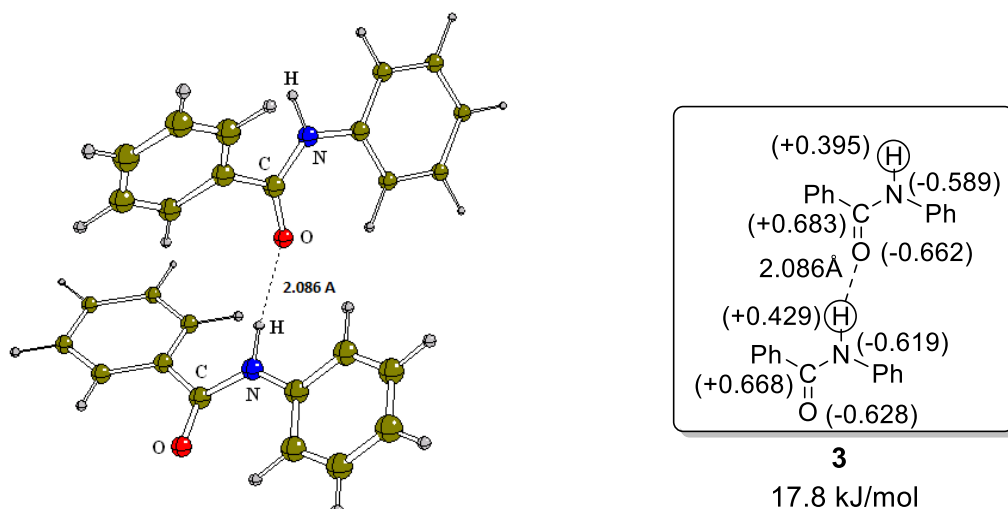


Fig. 1. Theoretical model of hydrogen bonding complex with some geometrical, energetic and charge characteristics of the system

Рис. 1. Теоретическая модель комплекса с водородной связью, а также некоторые геометрические, энергетические и зарядовые характеристики системы

Table 2

Stabilization energies E(2) for orbital interactions in dimer 3

Таблица 2

Энергии стабилизации E(2) орбитальных взаимодействий димера 3

Orbital interaction	E(2), kJ/mol	Orbital interaction	E(2), kJ/mol
$n_1(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$	15.4	$n_3(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	2.7
$n_2(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$	9.5	$n_4(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1.0
$n_1(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	4.9	$\pi(C=O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1.6
$n_2(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	3.4	$\pi(C=C) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1.6

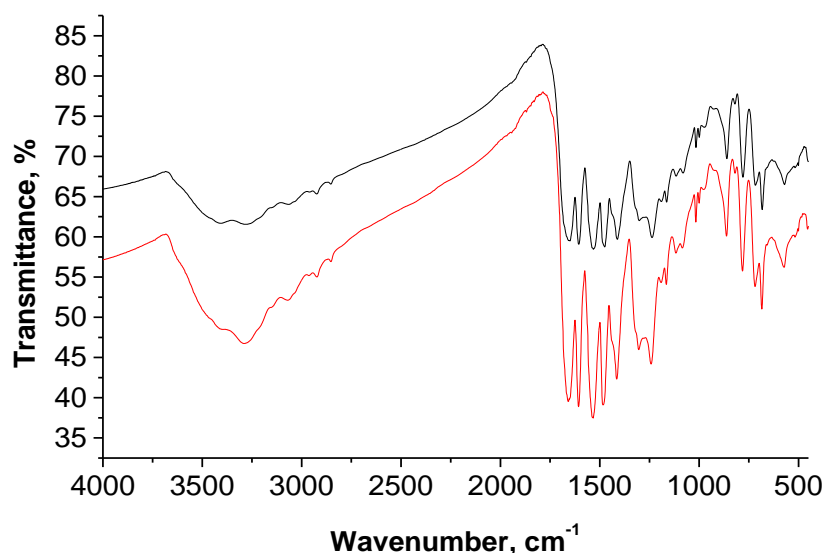


Fig. 2. IR absorption spectra of phenilon C-2 before (below) and after (above) pressing of polymer powder
 Рис. 2. ИК спектры фенилона С-2 до (внизу) и после (вверху) прессования порошка полимера

Table 3

Harmonic vibrational frequencies mode (cm⁻¹), obtained experimentally, as well as calculated at DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory

Таблица 3

Гармонические колебательные частоты (см⁻¹), полученные экспериментальным путем, а также рассчитанные в приближении DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)

Intensity, band shape ¹	Experiment		Calculation		Interpretation
			(1)	(3)	
v. w., wd.	3405	3414	–	–	capacity of moisture
	3267	3284	3510	3504	$\nu_{(NH)}$ of amido groups
	3069	3069		3399	
v. w.	2921	2912	3092	3094	$\nu_{(CH)}$ of benzene rings
	2851	2851	3051	3070	
s.	1649	1658	1677	1666	$\nu_{(CO)}$ of amido groups
				1649	
v. s.	1605	1605	1591	1589	$\nu_{(CC)}$ of benzene rings with $\delta_{(NH)}$ of amido groups
	1526	1535	1582	1530	
	1474	1482	1568	1511	
s.	1412	1412	1478	1480	$\delta_{(CH)}$ of benzene rings
	1307	1307	1419	1420	
	1237	1237	1298	1302	$\nu_{(CC)}$ with $\delta_{(CH)}$ of benzene rings
				1300	
av.	860	860	–	–	–
	781	789			
w.	719	728	745	745	capacity of $\delta_{(CH)}$ for benzene rings
	684	684	696	692	
v. w.	570	570	546	580	$\delta_{(NH)}$ of amido groups
				568	

¹Symbols explanation: s. – strong, av. – average intensity, w. – weak, wd. – wide, v. – very

Как известно, рассчитанные методами квантовой химии гармонические колебательные частоты обычно оказываются значительно большими по сравнению с аналогичными параметрами, полученными экспериментальным путем. При этом основным источником ошибок, по мнению авторов [8], является пренебрежение эффектами ангармоничности, а также отсутствие полноты описания электронных корреляций в связи с использованием ограниченных наборов базисных функций. Для повышения точности расчетных данных в их воспроизведении основных спектральных характеристик исследуемых систем мы прибегли к помощи масштабирующих множителей, которые в случае трехпараметрического гибридного функционала V3LYP составляют 0.9680 и 0.9688 для базисных наборов 6-311+G(d) и 6-311+G(d,p) соответственно [8]. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 3.

Согласно литературным данным [9], при структурной идентификации алифатических полиамидов значительное внимание уделяют ряду характеристических полос поглощения с надежным отнесением сигналов в областях 3280, 2900, 1640, 1550 и 1545 см⁻¹. Анализ полученных нами результатов (табл. 3) свидетельствует о присутствии уширенных полос при 3267 и 3284 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям связей (NH) амидных групп. В области ~1650 см⁻¹ находится интенсивная полоса «Амид I», характерная для карбонила со значительным вкладом водородного связывания. Действительно, в случае расчетных структур **1** и **3** наблюдается заметное смещение этой полосы поглощения с 1677 см⁻¹ для «изолированной» группы (C=O) до 1649 см⁻¹ в комплексе с водородной связью. Аналогичное смещение сигнала $\nu_{(NH)}$ происходит с 3510 до 3400 см⁻¹. Наконец, в области ~1530 см⁻¹ наблюдается полоса «Амид II», отвечающая валентным колебаниям углерод-углеродных связей арильных фрагментов при участии плоскостных деформационных колебаний $\delta_{(NH)}$. Приведенные ниже усредненные наборы волновых чисел хорошо коррелируют между собой:

$$\nu, \delta(\text{экс.}) = (91.13 \pm 36.88) + (0.89 \pm 0.02) \cdot \nu, \delta(\mathbf{1});$$

$$r = 0.998; S_0 = 65.19; n = 14, \quad (1.1)$$

$$\nu, \delta(\text{экс.}) = (82.43 \pm 30.13) + (0.91 \pm 0.01) \cdot \nu, \delta(\mathbf{3});$$

$$r = 0.998; S_0 = 53.08; n = 14, \quad (1.2)$$

указывая на адекватное воспроизведение спектральных характеристик рассматриваемой

системы в рамках выбранного расчетного приближения.

Экспериментальная часть

ИК спектры фенилона С-2 (ТУ 6-05-226-72), приведенные в работе, записаны на приборе SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Образцы для записи были приготовлены из порошка полимера по стандартной методике – прессованием с KBr.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета компьютерных программ Gaussian 03, Revision E.01 с последующей визуализацией результатов в GaussView 3.0 [10]. Структуру молекул оптимизировали методом функционала плотности V3LYP/6-311+G(d,p). Характер стационарных точек на поверхности потенциальной энергии подтверждали расчетом колебательных частот в гармоническом приближении. Эффекты водородного связывания исследовали с использованием NBO теории. Надежными комплексными характеристиками основной силы водородного связывания в изучаемых системах служили параметры $E(2)$, вытекающие непосредственно из анализа матрицы Фока с использованием теории возмущения второго порядка. При этом для каждого протонодонора NBO (i) и протоноакцептора NBO (j) энергия стабилизации $E(2)$, связанная с делокализацией (i→j), выражалась в следующем виде:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = \frac{q_i \cdot F(i, j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}, \quad (1.3)$$

где q_i – заселенность орбитали донора, ε_i и ε_j – диагональные элементы (орбитальные энергии), а $F(i, j)$ – внедиагональный элемент NBO матрицы Фока.

Выводы

Таким образом, приведенные в рамках данной работы результаты квантово-химических исследований свидетельствуют о принципиальной возможности использования 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 отдельных компонентов, например, при создании новых 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] Токар, А. В. Довідниковий словник з полімерної хімії / А. В. Токар. – Д. : ДДАЕУ-ДНУ, 2016. – 152 с.
- [2] Буря, О. І. Дослідження термостійкості органо-пластиків на основі фенілолу, армованих волокном Русар-С / О. І. Буря, О. Ю. Кузнецова, І. В. Тихонов, Т. О. Пеліна // Композитные материалы. – 2011. – Т. 5, N 2. – С. 53–58.
- [3] Токар, А. В. Квантово-химическое исследование структуры и спектральных характеристик молекулярных комплексов в системах «полиарилат-терлон» и «пентон-терлон»: сравнительный анализ / А. В. Токар, О. П. Чигвинцева // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. – 2015. – Т. 23, вип. 1. – С. 16–20.
- [4] Weinhold, F. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals / F. Weinhold, C. R. Landis. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. – P. 132–133.
- [5] 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. Way of Access : <https://doi.org/10.1002/jcc.23060>
- [6] 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. Way of Access : [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)
- [7] 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. Way of Access : <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030>
- [8] Merrick, J. P. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 45. – P. 11683–11700. Way of Access : <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- [9] Vorsina, I. A. Mechanocomposites on the basis of polyamide / I. A. Vorsina, T. F. Grigoreva, S. V. Vosmerikov,

N. Z. Lyakhov // Nauka i Studia. – 2015. – Vol. 5, N 136. – P. 20–25.

- [10] 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] Tokar, A. V. (2016). [*Thesaurus in Polymer Chemistry*]. Dnipro, Ukraine: DDAEU-DNU (in Ukrainian).
- [2] Burya, A. I., Kuznetsova, O. Yu., Tikhonov, I. V., Pelina, T. A. (2011). [Investigation of thermal resistance carbon plastics based on phenilon reinforced with Rusar-S fibre]. *Kompozitnyie materialy*, 5(2), 53–58 (in Ukrainian).
- [3] Tokar, A. V., Chigvintseva, O. P. (2015). The quantum-chemical investigation of structure and spectral characteristics for molecular complexes in systems «polyarylate-terlon» and «penton-terlon»: a comparative analysis. *Bull. Dnipropetr. Univ. Ser. Chem.*, 23(1), 16–20 (in Russian). doi: [10.15421/081503](https://doi.org/10.15421/081503)
- [4] Weinhold, F., Landis, C. R. (2012). *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- [5] Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.*, 33(30), 2363–2379. doi: [10.1002/jcc.23060](https://doi.org/10.1002/jcc.23060)
- [6] 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. doi: [10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)
- [7] 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. doi: [10.1016/j.molstruc.2004.01.030](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030)
- [8] Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A.*, 111(45), 11683–11700. doi: [10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [9] Vorsina, I. A., Grigoreva, T. F., Vosmerikov, S. V., Lyakhov, N. Z. (2015). Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*, 5(136), 20–25.
- [10] 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).