

CHEMISTRY

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-344-6-16>

THE QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF HYPERCONJUGATIVE EFFECTS IN ARAMID-TYPE POLYMER SYSTEMS

КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ГІПЕРКОН'ЮГАТИВНИХ ЕФЕКТІВ У ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ АРАМІДНОГО ТИПУ

Tokar A. V. **Токар А. В.**

*Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor at the Department
of Chemistry
Dnipro State Agrarian
and Economic University
Dnipro, Ukraine*

*кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
Дніпровський державний аграрно-
економічний університет
м. Дніпро, Україна*

Комп'ютерне моделювання хімічних систем відкриває принципово нові можливості для вивчення особливостей будови та визначення взаємозв'язку «структура-властивість» найрізноманітніших типів полімерних систем. При цьому варто звернути увагу на здатність окремих макромолекул змінювати свою конформацію у широких межах. З одного боку, це визначає широкий спектр властивостей полімерів, з іншого – ускладнює вивчення електронної будови цих сполук. На ранніх етапах дослідження полімерів переважно спиралися на експериментальні методи, серед яких слід відзначити дифракцію рентгенівських променів, а також спектроскопічні методи, тоді як теоретичний аналіз будувався виключно на основі статистичної фізики твердого тіла. Останнім часом до них додалося комп'ютерне моделювання та надійні методи квантової хімії. За їх допомогою встановлюють тривимірну архітектуру полімерів, оцінюють їх різноманітні параметри та визначають структуру енергетичних рівнів.

Розрахункові методи квантової хімії надають важливу інформацію, що стосується переважно лінійних полімерів. Для полімерних систем інших типів можна рекомендувати використання кластерної моделі, за якої під час розрахунків доцільно враховувати лише деякий

багатоатомний або молекулярний фрагмент твердого тіла – *кластер*. Такий підхід є цілком ефективним при описі локалізованих станів та поверхневих ефектів. Основними розрахунковими схемами, що застосовуються у кластерній моделі твердого тіла, є методи Хартрі-Фока, а також теорія збурень Меллера-Плессета.

Квантово-хімічні розрахунки виконували із застосуванням пакету комп'ютерних програм Gaussian 03, Revision E.01 з подальшою візуалізацією результатів у GaussView 3.0. Структуру молекул оптимізували методом три-параметричного функціоналу густини B3LYP/6-311++G(d,p). Характер стаціонарних точок на поверхні потенційної енергії підтверджували розрахунком коливальних частот у гармонічному наближенні. Гіперкон'югативні ефекти у молекулярних системах досліджували із застосуванням теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO). Надійними комплексними характеристиками, що стосуються міцності орбітальних взаємодій, у досліджуваних системах слугували параметри $E(2)$, що витікають безпосередньо з аналізу матриці Фока із застосуванням теорії збурення другого порядку. При цьому для кожного донора NBO(i) та акцептора NBO(j) енергію стабілізації $E(2)$, пов'язану із делокалізацією (i→j), виражали у наступному вигляді:

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

де q_i – заселеність орбіталі донора, ε_i та ε_j – діагональні елементи (орбітальні енергії), а $F(i, j)$ – позадіагональний елемент NBO матриці Фока.

На початкових етапах дослідження принципового значення набуває питання вибору модельних сполук, що слугують основою для подальшої побудови молекулярних систем та дослідження їх властивостей. Такий вибір завжди вимагає, з одного боку, широких можливостей щодо адекватного відтворення найбільш суттєвих внутрішньомолекулярних взаємодій, а з іншого – зручності та відносної простоти обчислюваних моделей, що є необхідною умовою для їх успішної реалізації. Як свідчать результати попередніх досліджень [1, с. 332], найбільш вдалим з цієї точки зору молекулярними системами можуть слугувати структури бензаніліду (1) в *анти*-конфігурації разом з його найбільш імовірною імідною формою (2), а також запропонована вперше до розгляду структура бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-ону (3), яка є базовим прототипом мономерної ланки жорстколанцюгового полігетероарилу. Модельні сполуки оптимізовано у газовій фазі із застосуванням методу функціоналу густини у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p). Деякі геометричні параметри молекул разом з відповідними

значеннями атомних зарядів, розрахованих у рамках NBO теорії, наведено на рис. 1.

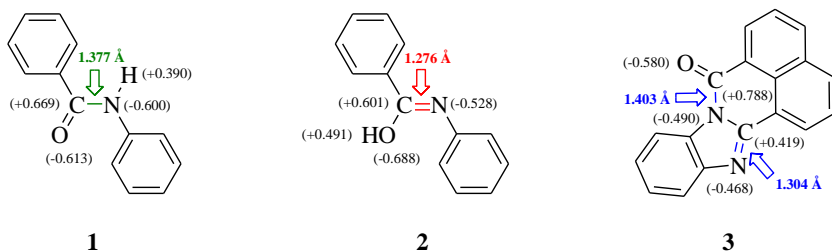


Рис. 1. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO зарядів на атомах та довжинами зв'язків

Одержані результати цілком узгоджуються із загальноприйнятими уявленнями про особливості розподілу електронної густини та зарядів на атомах модельних сполук й вказують на можливість використання обраного розрахункового наближення для подальшого вивчення молекулярних систем на їх основі. При цьому особливу зацікавленість викликає порівняльний аналіз індексів зв'язування за Вайбергом, що дозволяє здійснити додаткове оцінювання кон'югативних та гіперкон'югативних ефектів у місткових групах. Варто зазначити, що для зв'язків типу (C=N) у сполуках (2) та (3) значення цих індексів становлять 1,714 та 1,575, тоді як для зв'язків (C-N) у сполуках (1) та (3) – лише 1,137 та 1,010, відповідно. При порівнянні відносної стійкості амідної (1) та імідної форми (2) бензаніліду перша демонструє суттєву енергетичну перевагу (48,1 кДж/моль), що свідчить про високу ефективність внутрішньо-молекулярного спряження місткової амідної групи.

Мірою ефективності внутрішньомолекулярного спряження можуть слугувати також значення параметрів енергії стабілізації $E(2)$, що дозволяють деталізувати внески окремих орбітальних взаємодій. Як свідчать дані табл. 1, найбільш значимими з цієї точки зору є взаємодії власних не поділених електронних пар атомів Нітрогену та Оксигену із найближчими зв'язками основного ланцюгу молекул, а також π -орбітальми бензенових кілець. У випадку гіперкон'югативних ефектів внесок у загальну енергію стабілізації в будь-якому разі є найменшим.

Таблиця 1

**Енергії стабілізації $E(2)$ орбітальних взаємодій з деякими
геометричними параметрами модельних сполук**

Тип орбітальних взаємодій	$E(2)$, кДж/моль	Куті, град		Структурний фрагмент
		Валентні	Торсійні	
Модельна сполука (1)				
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$	218,6	123,8	–	–NHC(O)–
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-N)$	107,1			
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	138,9	123,5	–	–NHPh
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	77,4	121,4	–	–C(O)Ph
$\pi(C=C) \rightarrow \pi^*(C=O)$	66,4	–	152,3	–C(O)Ph
$\sigma(NH) \rightarrow \sigma^*(C-O)$	17,7	–	172,2	–NHC(O)–
$\sigma(NH) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	16,2	–	180,0	–NHPh
Модельна сполука (2)				
$n(O) \rightarrow \pi^*(C=N)$	155,5	125,3	–	–OC(Ph)=N–
$n(N) \rightarrow \sigma^*(C-O)$	85,5			
$\pi(C=C) \rightarrow \pi^*(C=N)$	77,1	–	178,7	PhC(OH)=N–
$\pi(C=N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	12,1			
$\sigma(C-C) \rightarrow \sigma^*(C-N)$	19,5	–	179,6	–C(OH)=NPh
$\sigma(C-N) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	17,8			
$\sigma(OH) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	17,0	–	179,8	PhC(OH)=N–
Модельна сполука (3)				
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$	839,1	121,2	–	>NC(O)–
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	120,0	104,6	–	>NPh
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	26,6	110,8	–	>C=NPh
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	18,3	124,4	–	–C(O)Ph
$\pi(C=C) \rightarrow \pi^*(C=O)$	447,4	–	180,0	–C(O)Ph
$\pi(C=O) \rightarrow \pi^*(C=C)$	14,8			
$\pi(C=N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	75,3	–	180,0	>C=NPh

Одержані дані можуть мати принципове значення з точки зору попереднього оцінювання енергетичних ефектів міжмолекулярних взаємодій, що виникають на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів макромолекул, включаючи можливість утворення водневих зв'язків [2, с. 11].

Література:

1. Токар А. В. Міжмолекулярні та внутрішньомолекулярні взаємодії у комплексних системах на основі фенілону: квантово-хімічна інтерпретація. *The current state of fundamental and applied natural sciences research : scientific monograph* / А. В. Токар, О. П. Чигвінцева. Riga, 2022. P. 327–352. URL: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-212-8-15>
2. Tokar A., Chigvintseva O. The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. *Chem. Chem. Technol.* 2021. Vol. 15. No 1. P. 9–15. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009>