

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ АРАМІДНОГО ТИПУ, ЩО МІСТЯТЬ АРИЛЬНІ ТА ГЕТАРИЛЬНІ ФРАГМЕНТИ: ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Токар А. В.

ВСТУП

Комп'ютерне моделювання хімічних систем відкриває принципово нові можливості для вивчення особливостей будови та визначення зв'язку «структура-властивість» найрізноманітніших типів полімерних систем. При цьому варто звернути особливу увагу на здатність окремих макромолекул змінювати свою конформацію у широких межах. З одного боку, це визначає широкий спектр властивостей полімерів, а з іншого – ускладнює вивчення електронної будови цих сполук¹. 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 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 рівнів².

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, які мають принципове значення в умовах активних міжмолекулярних взаємодій.

Основними розрахунковими схемами, що застосовуються у кластерній моделі твердого тіла, є методи Хартрі-Фока, а також теорія збурень Меллера-Плессета³. Метою даної роботи є детальне теоретичне обґрунтування особливостей будови полімерних систем арамідного

¹ Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. Molecular Modeling. Basic Principles and Applications. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 123.

² Ladik J., André J.-M., Seel M. Quantum Chemistry of Polymers – Solid State Aspects, NATO ASI Series, Springer Netherlands, 2012. P. 307.

³ Ruipérez F. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2019. Vol. 38. № 3–4. P. 343.

типу, у тому числі й тих, що містять у своєму складі гетарильні фрагменти, із попереднім оцінюванням енергетичних ефектів міжмолекулярних взаємодій, що виникають на рівні окремих ділянок ланцюгу, за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

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 трипараметричного функціоналу густини B3LYP/6-311++G(d,p). Характер стаціонарних точок на поверхні потенційної енергії підтверджували розрахунком коливальних частот у гармонічному наближенні.

Ефекти водневого зв'язування та ван-дер-ваальсових взаємодій у молекулярних кластерах досліджували із застосуванням NBO-теорії⁴. Надійними комплексними характеристиками, що стосуються міцності міжмолекулярних 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:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \cdot F(i, j)^2 / (\varepsilon_j - \varepsilon_i), \quad (1)$$

де q_i – заселеність орбіталі донора, ε_i та ε_j – діагональні елементи (орбітальні енергії), а $F(i, j)$ – позадіагональний елемент NBO матриці Фока. Енергію взаємодії після корекції похибки суперпозиції базисного набору методом протиставлення Бойза-Бернарді⁵, розраховували за рівнянням:

$$E_{int}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B), \quad (2)$$

де $E_{AB}^{AB}(AB)$ – енергія комплексу, $E_{AB}^{AB}(A)$ – енергія мономеру *A* та $E_{AB}^{AB}(B)$ – енергія мономеру *B* із повним базисним набором комплексу за умов нульового заряду та тієї самої міжмолекулярної конфігурації. Якщо дві будь-які системи *A* та *B* будуть об'єднані разом, тобто утворять єдину систему, остання характеризуватиметься постійним значенням хімічного потенціалу (μ). У цих випадках відбувається активне перенесення електронів від менш електронегативного компоненту

⁴ Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. № 30. P. 2365.

⁵ Sordo J.A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct.* 2001. Vol. 537. № 1–3. P. 248.

системи до більш електронегативного у кількості, що визначатиметься співвідношенням⁶:

$$\Delta N = (X_A - X_B) / 2(\eta_A + \eta_B), \quad (3)$$

де $X = -\mu$ та ϵ абсолютною електронегативністю; η – так звана «хімічна твердість». Вони визначаються як: $\mu = (I + A)/2$ та $\eta = (I - A)/2$, де I та A відповідають енергії іонізації та спорідненості до електрона цієї системи. Велике значення ΔN зазвичай означає сильну та сприятливу взаємодію, що виникає між A та B . Нарешті, топологічний аналіз здійснювали шляхом розрахунку електронної густини (ρ) та її другої похідної, лапласіана електронної густини ($\nabla^2\rho$) для зв'язків у модельних сполуках із застосуванням програмного пакету AIM2000⁷. Статистичну обробку даних було проведено за допомогою ORIGIN Professional 6.0.

1. Квантово-хімічна інтерпретація гіперкон'югативних ефектів

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^{8,9}, 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 полігетероарилену. Модельні сполуки оптимізовано у газовій фазі із застосуванням методу функціоналу густини у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p). Геометричні параметри молекул разом з відповідними

⁶ 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. № 1–3. P. 35.

⁷ Tognetti V., Joubert L. Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. № 28. P. 14540.

⁸ Tokar A., Synchuk E., Chigvintseva O. The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11. № 4. P. 406.

⁹ 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. № 1. P. 10.

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

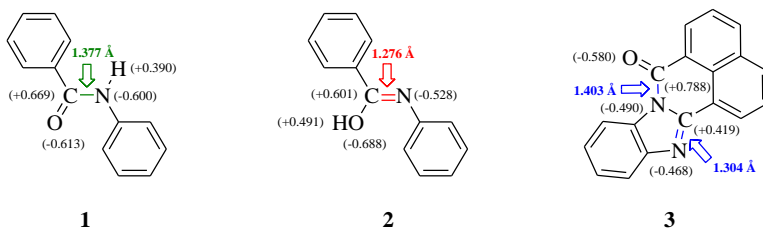


Рис. 1. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO-зарядів на атомах та довжинами зв'язків

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 внутрішньомолекулярного спряження місткової амідної групи.

Мірою ефективності внутрішньомолекулярного спряження можуть слугувати також значення параметрів енергії стабілізації $E(2)$, що дозволяють деталізувати внески окремих орбітальних взаємодій¹⁰. 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 молекули, а також π -орбіталами бензенових кілець. У випадку гіперкон'югативних ефектів внесок у загальну енергію стабілізації в будь-якому разі є найменшим.

¹⁰ Weinhold F., Landis C.R. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals. Wiley, USA: New Jersey, 2012. P. 23.

Таблиця 1

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

Тип орбітальних взаємодій	$E(2)$, кДж/моль	Кути, 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	–	–NPh
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	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	–NPh
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 суттєве 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 типу $>C=O \cdots N-H<$. Зокрема, у випадку бензаніліду (**1**) матимемо справу із описаною раніше димеризованою формою (**4**), структуру якої наведено на рис. 2. Аналіз орбітальних взаємодій, які виникають в умовах утворення такого комплексу, свідчить про те, що основний внесок у загальну енергію стабілізації системи, що становить не менше 17,8 кДж/моль, складають власні неподілені електронні пари атома Оксигену карбонільної групи ($>C=O$), що слугують донорами електронної густини для зв'язку ($>NH$) молекули партнера. Відповідні значення параметрів $E(2)$ для перекривань типу $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ становлять 15,4 та 9,5 кДж/моль і є суттєво нижчими за споріднені внутрішньомолекулярні взаємодії.

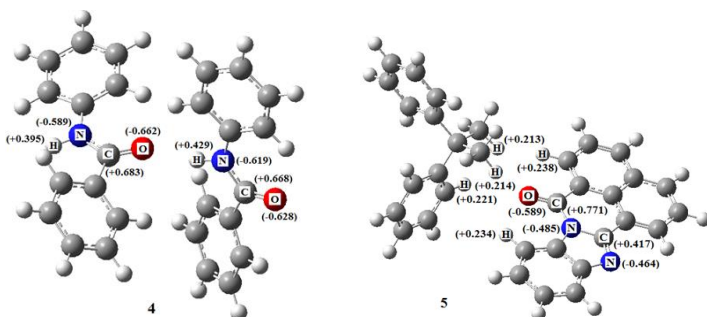


Рис. 2. Структура комплексів на основі двох молекул бензаніліду (4) та бензо[*de*]бензо[4,5]імідазо[2,1-*a*]ізохінолін-7-ону з 2,2-дифенілпропаном (5)

Для оцінки спорідненості структури (3), що відтворює будову жорстко-ланцюгового полігетероарилену, в якості молекули-партнера було обрано 2,2-дифенілпропан як базовий фрагмент багатьох полімерних систем, які одержують на основі бісфенолу А, а саме: діанових епоксидних смол, полікарбонату, полісульфону, поліарилату тощо. При цьому загальна енергія стабілізації системи (5) не перевищувала 5,7 кДж/моль, вказуючи тим самим на можливість утворення слабких міжмолекулярних взаємодій, переважно електростатичного характеру¹¹. Прийняття до уваги поправок на енергію нульових коливань призводило до зниження енергії в середньому на 0,9 кДж/моль, тоді як урахування похибки суперпозиції базисних наборів, навпаки, сприяло її зростанню приблизно на 2,0 кДж/моль. Для ідентифікації природи цих зв'язків у межах АІМ-теорії, нами було розраховано значення електронної густини, а також лапласіана електронної густини у (3,-1) критичних точках найменш енергомістких взаємодій з метою їх додаткової оцінки з точки зору ефективності зв'язування. Як свідчать дані, наведені у табл. 2 та на рис. 3, одержані топологічні параметри добре корелюють із довжинами відповідних зв'язків у всьому діапазоні наведених значень.

¹¹ Kaplan I.G. Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2006. P. 81.

Деякі величини топологічних параметрів у (3,-1) критичних точках зв'язків у залежності від їх довжини (R)

Параметр	DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)				
	Модельний комплекс (4)				
$\rho, \text{e}/\text{\AA}^3$	0,0187	0,0170	0,0083	0,0076	0,0042
$\nabla^2\rho, \text{e}/\text{\AA}^5$	0,0174	0,0156	0,0068	0,0067	0,0028
R, \AA	2,193	2,246	2,523	2,600	2,997
Модельний комплекс (5)					
$\rho, \text{e}/\text{\AA}^3$	0,0107	0,0049	0,0042	0,0030	0,0009
$\nabla^2\rho, \text{e}/\text{\AA}^5$	0,0096	0,0040	0,0039	0,0021	0,0008
R, \AA	2,514	2,740	2,783	3,122	3,307

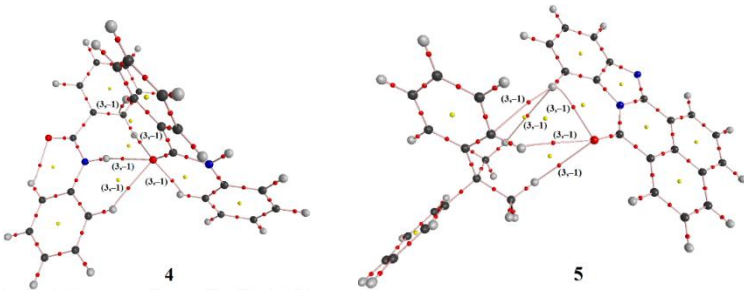


Рис. 3. Молекулярний граф 3D-моделей міжмолекулярних комплексів, візуалізований у програмі AIM2000

На рис. 4 показано хід залежностей $\rho(R)$ та $\nabla^2\rho(R)$, що при спробі лінеаризації вказують на наявність чіткого перегину із розмежуванням проміжних за силою водневих зв'язків та слабких ван-дер-ваальсових взаємодій на відстанях близько 2,520–2,780 \AA.

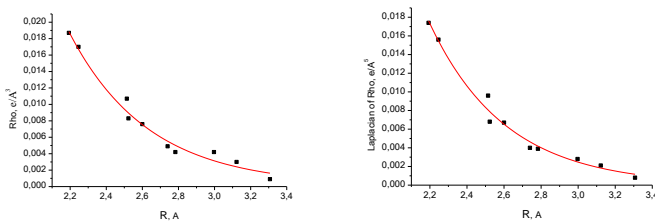


Рис. 4. Характеристичні криві електронної густини (ліворуч) та лапласіана електронної густини (праворуч) як функції міжатомних відстаней

Одержані результати цілком узгоджуються із літературними даними¹², що стосуються особливостей розподілу електронної густини у молекулярних кристалах ароматичних структур¹³, у тому числі й з урахуванням ефективних *стекинг*-взаємодій¹⁴, й таким чином можуть бути використані для ідентифікації характеру окремих зв'язків, принаймні у межах одного їх типу:

$$\rho(R) = (2,800 \pm 2,299) \cdot \exp[(-R)/(0,438 \pm 0,076)], r = 0,981, n = 10, (4)$$

$$\nabla^2\rho(R) = (3,677 \pm 1,199) \cdot \exp[(-R)/(0,411 \pm 0,024)], r = 0,985, n = 10. (5)$$

Кореляційні рівняння, засновані на цих властивостях, дозволяють передбачити енергію взаємодії бензенових кілець із мінімальним значенням відносної похибки у межах даної ділянки поверхні потенційної енергії.

Особливої уваги заслуговує також визначення деяких термодинамічних параметрів, що стосуються процесів утворення та руйнування досліджуваних комплексів. Для взаємодій зі стехіометрією типу $A + B = C$ спеціальні поправки до величин ΔH° , ΔS° та ΔG° , як відомо, дорівнюють добуткам $R \cdot T$, $R \cdot T \times (1 + \ln R' \cdot T)$ та $-R \cdot T \times \ln R' \cdot T$ (де R' відповідає величині універсальної газової сталої, вираженої у л-атм / моль·К), що за стандартних умов становлять +2,5 кДж/моль, +34,9 Дж/моль·К та -7,9 кДж/моль, відповідно¹⁵.

Розраховані значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення комплексу (4) становлять -16,1 кДж/моль, -95,4 Дж/моль·К та +12,4 кДж/моль; для комплексу (5) вони складають +3,1 кДж/моль, -63,9 Дж/моль·К та +22,1 кДж/моль. В останньому випадку незначний внесок ентальпійного фактору добре узгоджується із невеликою енергомісткістю досліджуваних взаємодій, тоді як більш вагомий внесок ентропійної складової легко пояснюється суттєвими обмеженнями у поступальних, обертальних та коливальних ступенях свободи окремих молекул в умовах зв'язування. Останнє має бути особливо помітним при аналізі базових спектральних характеристик досліджуваних систем. За літературними даними¹⁶, структурна ідентифікація поліамідів зазвичай включає розгляд ІЧ характеристичних смуг поглинання з їх переважним

¹² Munshi P., Guru Row T.N. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2005. № 100. P. 609.

¹³ Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J. Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J. Chem. Phys.* 2005. № 122. 144104-2.

¹⁴ Hill J., Platts J.A., Werner H.-J. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Chem. Phys. Phys. Chem.* 2006. № 35. P. 4075.

¹⁵ Benson S.W. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1976. P. 9.

¹⁶ Токар А. Довідник з функціонального аналізу низькомолекулярних органічних сполук та полімерів. Дніпро: ПП «Ліра ЛТД», 2023. С. 112.

розташуванням в областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 cm^{-1} , а також сигнали у ЯМР ^1H спектрах (7–8 м.д.), що потребують подальшого теоретичного обґрунтування¹⁷.

2. Спектральні параметри систем на основі ароматичних поліамідів

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу відкриває широкі можливості для якісної ідентифікації та дослідження будови полімерних матеріалів за характеристичними сигналами у спектрах ЯМР, а саме їх положенням, інтенсивністю та мультиплетністю, а також особливостями спин-спінових взаємодій, що дозволяють визначати склад окремих макромолекул¹⁸. ЯМР широких ліній застосовують для вивчення структури полімерів, зокрема ступеня їх кристалічності, а також різних типів молекулярних рухів, що відповідають процесам фазових переходів, склування тощо. До очевидних переваг спектроскопії ЯМР слід віднести простоту спектрів, а також можливість здійснення абсолютних кількісних визначень без калібрування за теоретичними моделями¹⁹. Однак суттєвим обмеженням методу залишається умова достатньої розчинності полімерів з концентрацією у розчинах не менше 3–5 мас. %.

Особливу зацікавленість являють численні спроби теоретичного обґрунтування параметрів спектрів ядерного магнітного резонансу з точки зору надійних квантово-хімічних методів, що призначені для розрахунку тензорів екранування та магнітної сприйнятливості молекулярних систем у газовій фазі та різноманітних розчинниках^{20,21}. При цьому від калібрувальної залежності зазвичай позбавляються за рахунок введення залежних від поля наборів базисних функцій. Метод розрахунку спектрів ЯМР з використанням такого підходу називають GIAO. Таким чином, метою даної роботи є детальне теоретичне дослідження спектрів ядерного магнітного резонансу бензаніліду (**1**) як прототипу мономерної ланки арамідів, для прогнозування базових

¹⁷ Tokar A., Chihvintseva O., Milosavljević M. The Quantum-Chemical Prediction for Some NMR Spectral Parameters in Systems Based on Aromatic Polyamides. In: Karabegovic I., Kovačević A., Mandzuka S. (eds.). NT 2023. LNNS, Springer Cham. Vol. 707. P. 238.

¹⁸ Hatada K., Kitayama T. NMR Spectroscopy of Polymers. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 5.

¹⁹ Brandolini A.J., Hills D.D. NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives. Boca Raton: CRC Press, 2000. P. 362.

²⁰ Ji X., Gonnella N.C., Xin D. Deconvolution of fast exchange equilibrium states in NMR spectroscopy using virtual reference standards and probability theory. *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18. № 35. P. 6930.

²¹ Lauro G., Das P., Riccio R.D., Reddy S., Bifulco G. DFT/NMR approach for the configuration assignment of groups of stereoisomers by the combination and comparison of experimental and predicted sets of data. *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. № 5. P. 3300.

спектральних характеристик у газовій фазі та середовищі дипольярних апротонних розчинників за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

Квантово-хімічні розрахунки здійснювали за допомогою програмного пакету Gaussian 03, Revision E.01 із подальшою візуалізацією результатів у GaussView 3.0. Структуру молекул оптимізували у наближенні три-параметричного гібридного функціоналу B3LYP та неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE із ідентичним набором базисних функцій 6-311++G(d,p). При цьому всі стаціонарні точки на поверхні потенційної енергії були охарактеризовані як першого роду та відповідали енергетичним мінімумам за умов відсутності уявних частот коливання. Сольватаційні ефекти середовища оцінювали за допомогою методу поляризуючого континууму C-PCM²² та моделі Онзагера. Параметри спектрів ЯМР ¹H розраховували за методикою GIAO. Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програмного пакету ORIGIN Professional 6.0.

На початкових етапах дослідження значної уваги було приділено попередньому визначенню базових сигналів у спектрі ЯМР ¹H модельної сполуки бензаніліду (**1**) за допомогою можливостей програмного пакету ChemNMR Pro з оцінкою хімічних зсувів та віднесенням сигналів окремих структурних фрагментів, що містять у своєму складі екрановані атоми Гідрогену різних типів, зокрема протони бензенових кілець та місткової амідної групи. Одержані результати наведено на рис. 5.

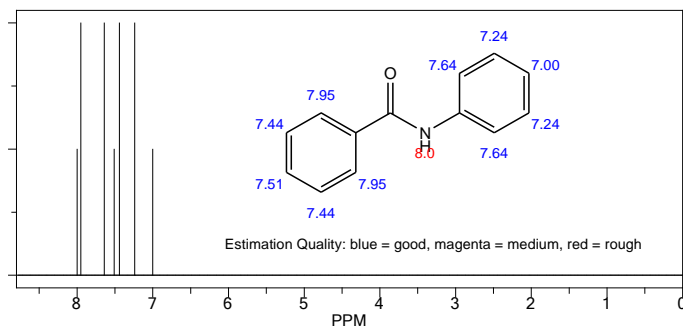


Рис. 5. Характеристичні сигнали у ПМР-спектрі бензаніліду (**1**)

Розташування сигналів у спектрі цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про локалізацію ароматичних фрагментів в області 7–8 м.д. з відносною інтенсивністю чотирьох

²² Tomasi J. Selected features of the polarizable continuum model for the representation of solvation. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011. Vol. 1. № 5. P. 860.

сигналів, що відповідають *ortho*- та *meta*-положенням Гідрогенів, яка є вдвічі більшою за інтенсивність інших спектральних ліній, що відповідають нееквівалентним *para*-положенням бензенових кілець та протону амідної групи із розташуванням останнього у найбільш слабкому полі. Слід зазначити, що така інтерпретація є доволі спрощеною з тієї точки зору, що зовсім не враховує особливостей тонкого розщеплення сигналів ароматичних фрагментів, які в експериментальних спектрах ЯМР зазвичай представлені в якості нероздільних мультиплетів в області 7,2–7,9 м.д.^{23,24}

Як уже зазначалося раніше, дослідження спектральних властивостей будь-якої молекулярної системи з точки зору методу ядерного магнітного резонансу неодмінно спряжене з проблемою добору розчинника та визначенням його характеристичного впливу, зокрема за рахунок ефектів специфічної чи неспецифічної сольватації. У першому випадку зазвичай доводиться мати справу з утворенням стійких комплексів із водневим зв'язком, що виникають між молекулами розчинника та полімеру, й можуть сприяти значному перерозподілу електронної густини з її суттєвим відхиленням від стану тієї ж системи у твердій фазі. З іншого боку, застосування дипольярних апротонних розчинників з відносно високими значеннями діелектричної проникності іноді може мати вирішальне значення вже на стадії формування макромолекул у розчинах, наприклад за умов періодичної поліконденсації ароматичних діамінів та дихлорангідридів карбонових кислот у амідних розчинниках з утворенням відповідних фенілонів в якості кінцевих продуктів реакції²⁵.

У межах даної роботи нами було досліджено особливості сольватаційних ефектів середовища, що виникають за умов усередненого впливу молекул диметилацетаміду ($\epsilon=37,8$) та диметилсульфоксиду ($\epsilon=46,7$) без деталізації особливостей будови першої сольватної оболонки на прикладі димеризованої форми (6) бензаніліду (1), представленої на рис. 6.

²³ Chen C., Liu W., Zhou P. TBHP-mediated highly efficient dehydrogenative cross-oxidative coupling of methylarenes with acetanilides. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. № 12. P. 2253.

²⁴ Kumar A., Kumar B.A. Nanoparticle mediated organic synthesis (NAMO-synthesis): CuI-NP catalyzed ligand free amidation of aryl halides. *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. № 78. P. 41633.

²⁵ Пат. 76293 Україна, МПК⁷ C 08 G 69/32, C 01 D 15/00. Спосіб одержання розчинів ароматичних поліамідів. Буря О.І., Сучиліна-Соколенко С.П., Соколенко В.В., Ларчікова О.Г. (Україна); заявник та патентовласник Дніпропетровський державний аграрний університет (Україна). № 20040706261; заявл. 27.07.04; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7. С. 2.

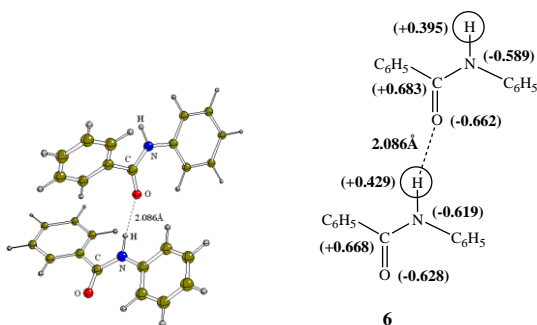


Рис. 6. Структура молекулярного комплексу з типовим водневим зв'язком

Попередній розрахунок молекулярного об'єму цієї системи у наближенні $V3LYP/6-311++G(d,p)$ дозволив у подальшому оцінити енергію сольватації, наприклад у межах теоретичної моделі Онзагера. Одержані результати свідчать про низьку спорідненість обраних структурних фрагментів макромолекул до сольватуючих ефектів середовища, оскільки їх загальний внесок не перевищував 4,5 кДж/моль. При переході до опису розчинника у вигляді поляризуючого континууму в наближенні $CPCM-V3LYP/6-311++G(d,p)/V3LYP/6-311++G(d,p)$, навпаки, спостерігалось помітне зростання енергії сольватації, яка становила вже 52,5 кДж/моль та свідчила про більш адекватне відтворення особливостей міжмолекулярних взаємодій у цьому випадку. Слід зауважити, що з метою збільшення іонної сили реакційного середовища до розчинів іноді додають солі літію, зокрема $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiNO_3$, $LiSO_3CF_3$ або $LiN(SO_2CF_3)_2$, що знаходять широке практичне застосування в умовах виготовлення термостійких плівок, волокон та лаків на основі ароматичних поліамідів.

Продовженням нашого дослідження стало детальне вивчення базових спектральних характеристик обраної модельної системи за допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення $PBE1PBE/6-311++G(d,p)$. При цьому в якості внутрішнього стандарту було обрано традиційні сполуки, а саме тетраметилсилан та гексаметилдисилоксан, що містять цілком еквівалентні з точки зору магнітного екранування протони. Аналіз одержаних за методом GIAO^{26,27} тензорів магнітного екранування ядер 1H цих сполук показав їх

²⁶ Wolff S.K., Ziegler T. Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling. *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. № 3. P. 897.

²⁷ Kupka T., Pasterna G., Lodowski P., Szeja W. GIAO–DFT prediction of accurate NMR parameters in selected glucose derivatives. *Magn. Reson. Chem.* 1999. Vol. 37. № 6. P. 423.

майже абсолютне співпадіння, що було покладене в основу подальшого визначення положення окремих сигналів у спектрах незаміщеного бензаніліду (**1**) (табл. 3). Розрахунки здійснювали як для газової фази, так й за умов впливу середовища, зокрема диметилсульфоксиду, який поряд із розчинниками амідного типу, такими як диметилформамід, *N*-метилпіролідон та тетраметилсечовина, виявився найкращим за своєю розчинувальною та/або сольватуючою здатністю²⁸.

Таблиця 3

Хімічні зсуви δ [м.д.] у ЯМР ^1H спектрах бензаніліду (1**)**

РВЕ1РВЕ/6-311++G(d,p)		ChemNMR Pro	Інтерпретація
<i>in vacuo</i>	ДМСО		
6,89	7,56	7,64	1 -NC(=O)
7,49	7,92	7,24	1 -NC(=O)
7,27	7,63	7,00	1 -NC(=O)
7,70	7,98	7,24	1 -NC(=O)
9,55	9,41	7,64	1 -NC(=O)
7,42	8,28	8,00	втор. амід
8,66	8,68	7,95	1 -C(=O)N
7,87	8,21	7,44	1 -C(=O)N
7,72	8,16	7,51	1 -C(=O)N
7,62	8,07	7,44	1 -C(=O)N
7,81	8,36	7,95	1 -C(=O)N

Наведені вище набори хімічних зсувів, одержані для газової фази та середовища диметилсульфоксиду у наближенні *CPCM*-РВЕ1РВЕ/6-311++G(d,p)//РВЕ1РВЕ/6-311++G(d,p), задовільно корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення спектральних характеристик модельної сполуки у межах обраного розрахункового наближення:

$$\delta(\text{ДМСО}) = (2,92 \pm 0,54) + (0,68 \pm 0,07) \cdot \delta(\text{in vacuo}),$$

$$r = 0,956, S_0 = 0,16, n = 11, \quad (6)$$

$$\delta(\text{in vacuo}) = (1,35 \pm 0,14) \cdot \delta(\text{ДМСО}) - (3,27 \pm 1,13),$$

$$r = 0,956, S_0 = 0,22, n = 11. \quad (7)$$

Найбільшу зацікавленість викликає також безпосереднє співставлення результатів квантово-хімічних розрахунків із параметрами спектрів, одержаних експериментальним шляхом, а саме

²⁸ Токар А.В., Чигвінцева О.П. ЯМР Спектральні параметри систем на основі ароматичних поліамідів: квантово-хімічна інтерпретація сольватаційних ефектів середовища. *J. Chem. Technol.* 2022. Vol. 30. № 3. Р. 352.

^1H ЯМР (400МГц, d_6 -ДМСО)²⁹: δ [м.д.] = 10,26 (s, 1H), 8,04–7,88 (m, 2H), 7,79 (m, 2H), 7,65–7,47 (m, 3H), 7,41–7,28 (m, 2H), 7,19–7,02 (m, 1H). Порівняльний аналіз характеристичних сигналів за їх положенням, інтенсивністю та мультиплетністю свідчить, перш за все, про несуттєве розходження абсолютних значень хімічних зсувів, окрім випадку протону амідної групи, переважно за рахунок додаткового впливу ефектів зв'язування. При цьому спектроскопія ЯМР суттєвим чином доповнює інші спектральні методи аналізу індивідуальних полімерів та композитів на їх основі.

3. Особливості ефективних *стекінг*-взаємодій

Як відомо, до *стекінг*-взаємодій відносять переважно невалентні міжмолекулярні взаємодії, що виникають між π -системами ароматичних фрагментів та мають природу ван-дер-ваальсових зв'язків. Такі взаємодії, поряд із «класичним» водневим зв'язуванням, відіграють важливу роль у формуванні структури полімерних матеріалів арамідного типу. Дослідження особливостей розподілу електронної густини у модельних супермолекулах димерів бензену (рис. 7) із T -подібною, паралельно-зміщеною та сандвічевою структурою, що перебувають у газовій фазі, свідчить про те, що перші два типи димерів відповідають мінімумам на поверхні потенційної енергії, причому структура із паралельно-зміщеними молекулами є більш стійкою, а сандвіч – перехідному стану між ними. У випадку димеризованої форми модельної сполуки бензаніліду (**1**), що відтворює особливості ефектів водневого зв'язування у полімерній матриці, розділення одержаної рівноважної геометрії димеру на мономерні складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) призводило до утворення двох ідентичних структур. Розрахунок коливальних частот для всіх стаціонарних точок свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії.

Аналіз орбітальних взаємодій, що виникають в умовах утворення комплексу із водневим зв'язком, у межах теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) показав, що головний внесок у загальну енергію стабілізації системи, як вже було зазначено раніше, становлять перекривання типу $n_{1,2}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{NH})$ із відповідними параметрами $E(2)$, що складають 15,4 та 9,5 кДж/моль, у той час як інші внутрішньо– та міжмолекулярні взаємодії мало відрізняються за енергією й носять переважно електростатичний характер. При цьому типові T -подібні

²⁹ Guo X., Tang L., Yang Y., Zha Zh., Wang Zh. An efficient synthesis of amides from alcohols and azides catalyzed by a bifunctional catalyst Au/DNA under mild conditions. *Green Chem.* 2014. Vol. 16. № 5. P. 2445.

стекинг-взаємодії, що виникають між бензеновими ядрами на відстанях $\sim 2,997 \text{ \AA}$, відповідають перекриванням $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow \sigma^*(\text{CH-орто})$ із параметрами $E(2)$ не більше $1,6 \text{ кДж/моль}^{30}$.

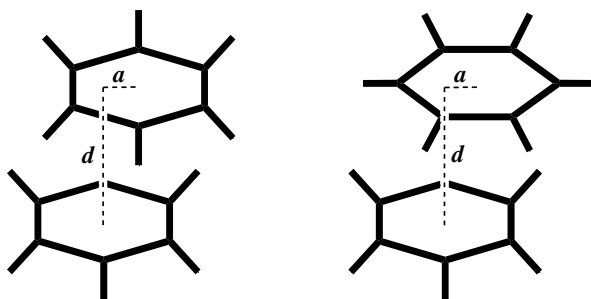


Рис. 7. Приклади деяких конформацій бензенового димеру із параметрами π -стекинг-взаємодій

ВИСНОВКИ

Таким чином, наведені у роботі результати квантово-хімічних досліджень свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів макромолекул. Аналіз орбітальних взаємодій, що виникають в умовах утворення комплексу із водневим зв'язком, у межах NBO-теорії показав, що головний внесок у загальну енергію стабілізації системи становлять власні неподілені електронні пари атома Оксигену групи (C=O), які слугують донорами електронної густини для зв'язку (NH) молекули партнера. Відповідні параметри $E(2)$ складають $15,4$ та $9,5 \text{ кДж/моль}$, у той час як інші внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії мало відрізняються за енергією й носять переважно електростатичний характер. Для ідентифікації природи цих зв'язків у межах АІМ-теорії оцінено значення електронної густини, а також лапласіана електронної густини у $(3,-1)$ критичних точках найменш енергомістких взаємодій. Результати розрахунків добре узгоджуються зі спектральними даними, зокрема ЯМР ^1H , щодо будови цих полімерних матеріалів та можуть мати принципове значення з точки зору попереднього оцінювання спорідненості окремих компонентів до сольватаційних ефектів середовища.

³⁰ Токар А.В., Чигвінцева О.П. 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. Riga: Baltija Publishing, 2022. P. 329.

АНОТАЦІЯ

За допомогою *ab initio* методів квантової хімії здійснено детальне теоретичне дослідження базових параметрів спектрів протонного магнітного резонансу на прикладі бензаніліду, що відіграє роль прототипу мономерної ланки ароматичних поліамідів. У межах роботи розглянуто особливості сольватаційних ефектів середовища, що виникають за умов усередненого впливу молекул диметилацетаміду та диметилсульфоксиду без деталізації специфіки будови першої сольватної оболонки димеризованої форми модельної сполуки. Одержані результати свідчать про високу спорідненість обраних структурних фрагментів макромолекул по відношенню до сольватуючих ефектів середовища, хоча й лише у випадку застосування методу поляризуючого континууму. При цьому енергія сольватації становить не менше 52,5 кДж/моль, тоді як модель Онзагера демонструє значно менший стабілізуючий вплив, що не перевищує 4,5 кДж/моль. Результати розрахунків спектральних характеристик модельної системи в газовій фазі та з урахуванням ефектів середовища у межах обраного розрахункового наближення добре узгоджуються з даними такого типу, одержаними раніше, та можуть мати принципове значення з точки зору попереднього оцінювання спорідненості окремих ділянок макромолекул по відношенню до сольватуючого впливу диполярних апротонних розчинників.

ПОДЯКИ

Автор висловлює щире подяку Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

Література

1. Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. *Molecular Modeling. Basic Principles and Applications*. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 300 p.
2. Ladik J., André J.-M., Seel M. *Quantum Chemistry of Polymers – Solid State Aspects*, Nato ASI Series, Springer Netherlands, 2012. 422 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-6366-5>
3. Ruipérez F. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2019. Vol. 38. № 3–4. P. 343–403. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1677062>
4. Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. № 30. P. 2363–2379. <https://doi.org/10.1002/jcc.23060>
5. Sordo J.A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol.*

Struct. 2001. Vol. 537. № 1–3. P. 245–251. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)

6. 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. № 1–3. P. 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030>

7. Tognetti V., Joubert L. Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. № 28. P. 14539–14550. <https://doi.org/10.1039/C3CP55526G>

8. Tokar A., Synchuk E., Chigvintseva O. The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11. № 4. P. 405–409. <https://doi.org/10.23939/chcht11.04.405>

9. 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. № 1. P. 9–15. <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009>

10. Weinhold F., Landis C.R. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. Wiley, USA: New Jersey, 2012. 336 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201208492>

11. Kaplan I.G. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2006. 384 p.

12. Munshi P., Guru Row T.N. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2005. № 100. P. 608–611. <http://dx.doi.org/10.1039/B511944H>

13. Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J. Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J. Chem. Phys.* 2005. № 122. 144104. <https://doi.org/10.1063/1.1877092>

14. Hill J., Platts J.A., Werner H.-J. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Chem. Phys. Phys. Chem.* 2006. № 35. P. 4072–4078. <https://doi.org/10.1039/b608623c>

15. Benson S.W. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1976. 320 p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810919>

16. Токар А. Довідник з функціонального аналізу низькомолекулярних органічних сполук та полімерів. Дніпро: ПП «Ліра ЛТД», 2023. 136 с. <https://dspace.dsau.dp.ua/handle/123456789/7925>

17. Tokar A., Chihvintseva O., Milosavljević M. The Quantum-Chemical Prediction for Some NMR Spectral Parameters in Systems Based on Aromatic Polyamides. In: Karabegovic I., Kovačević A., Mandzuka S. (eds.). NT 2023.

LNNS, Springer Cham. Vol. 707. P. 236–241. https://doi.org/10.1007/978-3-031-34721-4_26

18. Hatada K., Kitayama T. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. 228 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08982-8>

19. Brandolini A.J., Hills D.D. *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. Boca Raton: CRC Press, 2000. 656 p. <https://doi.org/10.1201/9781482293425>

20. Ji X., Gonnella N.C., Xin D. Deconvolution of fast exchange equilibrium states in NMR spectroscopy using virtual reference standards and probability theory. *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18. № 35. P. 6927–6934. <https://doi.org/10.1039/D0OB01459A>

21. Lauro G., Das P., Riccio R.D., Reddy S., Bifulco G. DFT/NMR approach for the configuration assignment of groups of stereoisomers by the combination and comparison of experimental and predicted sets of data. *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. № 5. P. 3297–3306. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03129>

22. Tomasi J. Selected features of the polarizable continuum model for the representation of solvation. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011. Vol. 1. № 5. P. 855–867. <https://doi.org/10.1002/wcms.54>

23. Chen C., Liu W., Zhou P. TBHP-mediated highly efficient dehydrogenative cross-oxidative coupling of methylarenes with acetanilides. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. № 12. P. 2250–2255. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.217>

24. Kumar A., Kumar B.A. Nanoparticle mediated organic synthesis (NAMO-synthesis): CuI-NP catalyzed ligand free amidation of aryl halides. *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. № 78. P. 41631–41635. <https://doi.org/10.1039/C4RA06804A>

25. Пат. 76293 Україна, МПК⁷ C 08 G 69/32, C 01 D 15/00. Спосіб одержання розчинів ароматичних поліамідів. Буря О.І., Сучиліна-Соколенко С.П., Соколенко В.В., Ларчікова О.Г. (Україна); заявник та патентовласник Дніпропетровський державний аграрний університет (Україна). № 20040706261; заявл. 27.07.04; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7. 3 с. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=21450>

26. Wolff S.K., Ziegler T. Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling. *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. № 3. P. 895–905. <https://doi.org/10.1063/1.476630>

27. Kupka T., Pasterna G., Lodowski P., Szeja W. GIAO–DFT prediction of accurate NMR parameters in selected glucose derivatives. *Magn. Reson. Chem.* 1999. Vol. 37. № 6. P. 421–426. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199906\)37:6<421::AID-MRC479>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199906)37:6<421::AID-MRC479>3.0.CO;2-W)

28. Токар А.В., Чигвінцева О.П. ЯМР Спектральні параметри систем на основі ароматичних поліамідів: квантово-хімічна інтерпретація сольватаційних ефектів середовища. *J. Chem. Technol.* 2022. Vol. 30. № 3. P. 349–354. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i3.262860>

29. Guo X., Tang L., Yang Y., Zha Zh., Wang Zh. An efficient synthesis of amides from alcohols and azides catalyzed by a bifunctional catalyst Au/DNA under mild conditions. *Green Chem.* 2014. Vol. 16. № 5. P. 2443–2447. <https://doi.org/10.1039/C3GC42485E>

30. Токар А.В., Чигвінцева О.П. 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. Riga: Baltija Publishing, 2022. P. 327–352. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-212-8-15>

Information about the author:

Tokar Andriy Volodymyrovych,

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor at the Department of Chemistry,

Dnipro State Agrarian and Economic University,

25, Serhiia Yefremova str., Dnipro, 49600, Ukraine