

УДК 541. 541.41 + 544.146.5

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛ ПОЛІАНІЛІНУ

В. Дутка*, О. Аксіментьєва, Я. Ковальський, Г. Галечко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e.mail: vdutka@ukr.net

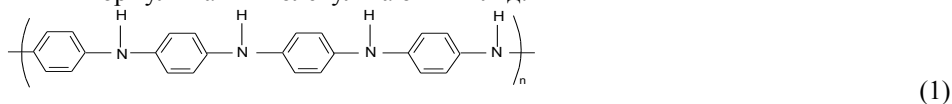
Проведено квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним методом PM7 макромолекул поліаніліну. Обчислено теплоти утворення, дипольні моменти, потенціали іонізації, оптимальну геометричну структуру, площу та об'єм досліджуваних молекул. Проведено конформаційний аналіз досліджуваних молекул.

Ключові слова: поліанілін, квантово-хімічні розрахунки, теплоти утворення, конформаційний аналіз.

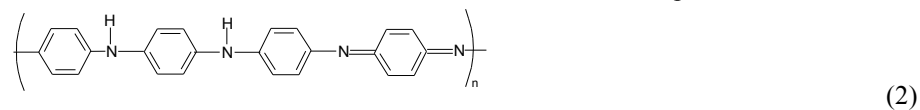
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.444>

Поліанілін (ПАНІ) та його похідні, як-от: поліанізидин та політолуїдин, вважають одними з найбільш перспективних полімерів з власною електронною провідністю. Внаслідок високої стабільності щодо низької собівартості, прояву різноманітних електронних та оптичних властивостей, здатності поглинати радіоактивні промені такі полімерні продукти становлять великий інтерес для отримання функціональних наноматеріалів [1, 2]. Отримані за допомогою хімічного або електрохімічного окиснення аніліну та його аналогів у водному кислому середовищі ці полімери можуть перебувати у провідній формі (відомій як “емеральдинова сіль”) або у непровідній відновленій (лейкоемеральдин) чи перекисленій формі (пернігранілін).

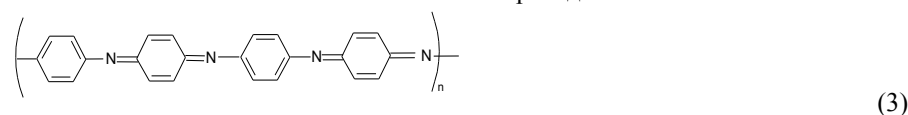
Формули таких молекул мають вигляд:



повністю відновлений – лейкоемеральдин



напівокиснений емеральдин



повністю окиснений – пернігранілін

Цінну інформацію про структуру та електронні властивості ПАНІ можуть дати квантово-хімічні розрахунки [3–5]. У цьому повідомленні наведено результати розрахунків макромолекул ПАНІ з різною довжиною полімерного ланцюга. Розрахунки проводили за допомогою програми MORAC2016 [6], використовуючи графічний інтерфейс [7]. Усі розрахунки проводили напівемпіричним методом PM7. Такий метод дає змогу розраховувати теплоти утворення ($\Delta_f H^0$), дипольні моменти молекул (D), потенціали іонізації (I_x), об'єм (V) та площу (S) молекул, енергію вищої зайнятої ($E_{ВЗМО}$) та нижчої вакантної ($E_{НВМО}$) молекулярних орбіталей та ін. Розрахунки проводили для емеральдину, лейкоемеральдину та перніграніліну. До вихідної молекули аніліну (АН) послідовно додавали іншу молекулу АН, поступово будуючи макромолекули ПАНІ різних форм (рис. 1). Результати обчислень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати квантово-хімічних розрахунків для олігомерів емеральдину, лейкоемеральдину та перніграніліну

Table 1

Results of quantum-chemical calculations for oligomers of emeraldine, leucoemeraldine and pernigraniline

олігомер	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	I_x , eV	S , Å ²	V , Å ³	$E_{ВЗМО}$, eV	$E_{НВМО}$, eV
Емеральдин						
C18H15N3	503,77	8,263	313,66	332,61	-8,263	-1,466
C24H20N4	619,80	8,024	405,69	436,72	-8,024	-1,430
C30H25N5	740,09	7,843	497,11	543,25	-7,843	-1,411
C36H30N6	859,27	7,698	588,62	649,86	-7,698	-1,400
C42H33N7	1176,75	7,878	677,65	751,70	-7,878	-1,550
C48H38N8	1269,09	7,804	769,64	856,60	-7,804	-1,515
C54H43N9	1388,84	7,801	861,18	955,74	-7,801	-1,485
C60H48N10	1508,26	7,688	952,16	1063,34	-7,688	-1,501
Лейкоемеральдин						
C18H17N3	329,03	7,672	316,72	338,69	-7,672	-0,008
C24H22N4	448,20	7,569	408,92	446,65	-7,569	-0,093
C30H27N5	567,49	7,512	501,05	555,76	-7,512	-0,149
C36H32N6	686,62	7,473	592,67	666,79	-7,473	-0,187
C42H37N7	805,74	7,440	686,02	777,26	-7,440	-0,221
C48H42N8	924,75	7,375	772,67	880,89	-7,375	-0,320
C54H47N9	1043,55	7,349	863,56	991,31	-7,349	-0,362
C60H52N10	1162,27	7,335	954,69	1098,24	-7,335	-0,383
Пернігранілін						
C18H15N3	503,77	8,263	313,66	332,61	-8,263	-1,466
C24H18N4	826,87	8,857	402,97	436,17	-8,857	-1,725
C30H23N5	918,80	8,272	494,42	541	-8,272	-1,658
C36H26N6	1241,84	8,797	583,72	642,37	-8,797	-1,806
C42H31N7	1333,71	8,281	675,58	746,59	-8,281	-1,753
C48H34N8	1656,81	8,777	764,73	847,39	-8,777	-1,844
C54H39N9	1748,66	8,285	856,39	950,11	-8,285	-1,804
C60H42N10	2071,79	8,770	945,62	1050,39	-8,77	-1,864

Додавання до відповідної визначеної структури такої ланки АН приводить до росту $\Delta_f H^0$ на ~ 120 кДж/моль як для емеральдину, лейкоемеральдину так і для перніграніліну. Потенціал іонізації поступово падає з 8,263 до 7,688 eV для структури

емеральдину, яка містить десять ланок АН (рис. 1). При цьому зниження I_x більшою мірою простежується за збільшення ланок АН від трьох до шести ланок, а надалі потенціал іонізації зменшується меншою мірою. Як і варто було очікувати, числове значення дипольних моментів досліджуваних структур ПАНІ є різним, що свідчить про значний вплив конформації на цей параметр.

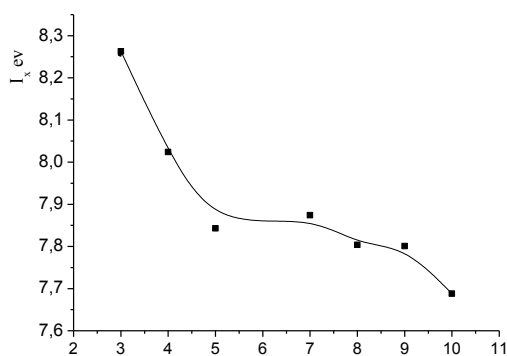


Рис. 1. Зміна потенціалу іонізації за зростання кількості ланок аніліну в молекулах ПАНІ
Fig. 1. Changing the ionization potential for increasing the number of aniline sections in PANI molecules

Приєднання кожної такої ланки АН до макромолекули приводить до зростання площі структури (S) на $91,4\text{--}95,0 \text{ \AA}^2$, а об'єм молекули (V) зростає на $107,4\text{--}109,7 \text{ \AA}^3$. Залежності об'єму та площі молекул від кількості ланок АН в макромолекулі ПАНІ – лінійні. Числові значення енергії вищої занятої молекулярної орбіталі ($E_{\text{взмо}}$) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ($E_{\text{нвмо}}$) свідчать про відновні властивості макромолекул ПАНІ.

Елементарна ланка ПАНІ – плоска, кути між атомами майже однакові й дорівнюють 120° , довжини зв'язків у залишку АН між атомами карбону дорівнює $1,391\text{--}1,405 \text{ \AA}$, а довжина зв'язку C–N – $1,404 \text{ \AA}$. Завдяки приєднанню кожної ланки по-різному макромолекули ПАНІ можуть утворювати декілька конформацій. Деякі конформери для макромолекул ПАНІ наведено на рис. 2. Залежно від величини дієдрального кута молекула ПАНІ може утворювати спіралеподібну структуру (згорнуту або розгорнуту спіраль) або жорсткий стрижень.

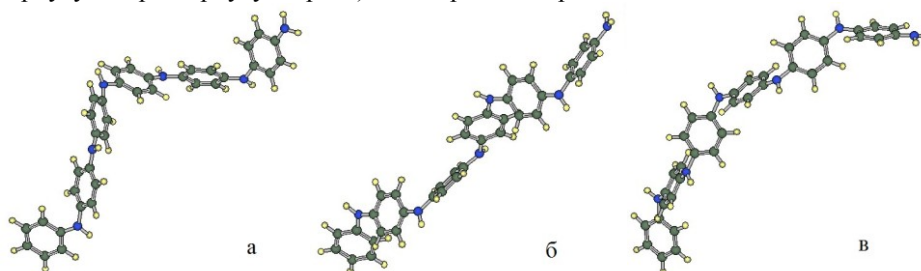


Рис. 2. Конформери макромолекул ПАНІ:
a – стиснена спіраль; *b* – стрижень; *v* – розгорнута спіраль
Fig. 2. Conformers of macromolecules PANI:
a – compressed spiral; *b* – rod; *v* – deployed spiral

Варто зазначити, що під час формування макромолекул можуть утворюватись й інші конформери ПАНІ. Отримані розрахункові дані свідчать про те, що є найбільш стійкі конформери за розміщення ланок аніліну під кутом близько 180 та 370 градусів (рис. 3).

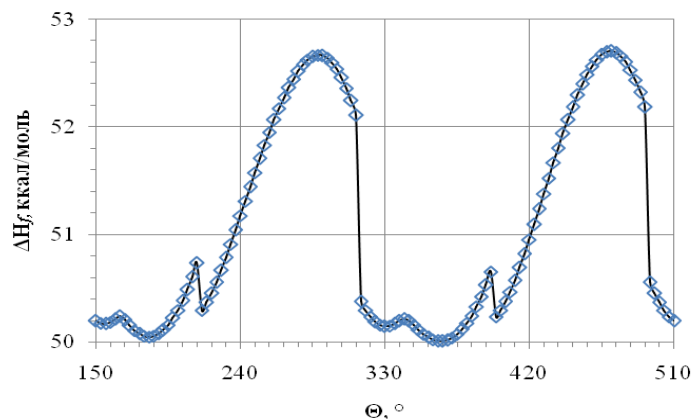


Рис. 3. Конформаційний аналіз молекули димеру аніліну. Зміна загальної енергії системи за обертання ланки аніліну навколо осі 8N – 5C
Fig. 3. Conformation analysis of the aniline dimer molecule. Changing the total energy of the system for rotation of the aniline line around the 8N-5C axis

На рис. 4 зображено модель молекули димеру аніліну, для якого проводили конформаційний аналіз.

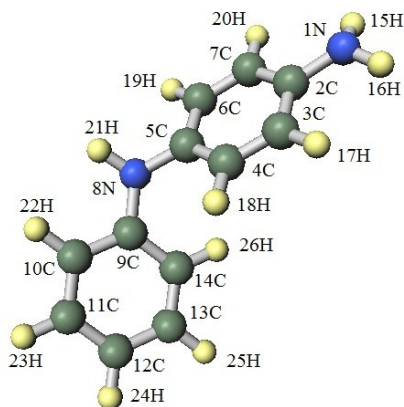


Рис. 4. Модель молекули димеру аніліну
Fig. 4. Model of the aniline dimer molecule

Отримані результати свідчать про те, що між макромолекулами ПАНІ реалізується сильна міжмолекулярна взаємодія, яка буде приводити до формування комплексу, до складу якого будуть входити декілька макромолекул. Розрахунки парціальних зарядів на атомах азоту та зв'язаного з ним водню підтверджують цей висновок (табл. 2).

Таблиця 2

Парціальні заряди на атомах азоту та зв'язаного з ним водню

Table 2

Partial charges on atoms of nitrogen and hydrogen bound to it

ланки	1	2	3	4	5	6	7
азот	-0,6281	-0,5168	-0,5207	-0,5210	-0,5211	-0,5218	-0,5214
водень	0,2875	0,2882	0,2880	0,3033	0,3036	0,3038	0,3015

Парціальний заряд на атомі азоту першої ланки ПАНІ найбільший і становить $-0,6281$, а відповідні величини для інших атомів азоту практично однакові й перебувають в межах $-0,5168$ до $-0,5218$. Парціальні заряди на атомах водню лежать у межах $0,3038-0,2875$. Отже, макромолекула ПАНІ сильно поляризована, що може сприяти міжмолекулярній взаємодії між різними макромолекулами.

Отримані під час розрахунків електронні властивості поліанілінів та їхня структура можуть бути використані для прогнозування реакційної здатності досліджуваних сполук та передбачення їхньої поведінки в полімер-мінеральних та полімер-полімерних композитах.

1. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Chapters 3–6, 9, 13 / Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Horbenko Yu. Yu. et al. Toronto: Apple Academic Press, 2017. 571 p.
2. Characteristic of Molecular Structure of Poly-Ortho-Methoxyaniline with Magnetic Probes / V. Shapovalov, A. Dmitruk, E. Aksimentyeva [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2013. No. 117. P. 7830–7834.
3. Zhekova H. Theoretical Study of the Structure and Electronic Spectra of Fully Protonated Emeraldine Oligomers / H. Zhekova, A. Tadjer, A. Ivanova [et al.] // Int. J. Quant. Chem. 2007. Vol. 107. P. 1688–1706. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.21241>
4. Soloviyov M. E., Soloviyov M. M. Computation Chemistry. Moskow: Solon Press, 2005. 536 p. (in Russian).
5. Clark T. A Handbook of Computation Chemistry Moskow: Mir, 1990. 383 p. (in Russian).
6. Stewart J. J. Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>).
7. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).

MOLECULAR MODELING OF THE ELECTRONIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYANILINE MOLECULES

V. Dutka*, O. Aksimentyeva, Ya. Kovalskyi, G. Halechko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

Polyaniline (PANI) is one of the most studied conducting polymers. Intense theoretical investigations during the past few years aim at explaining the chain organization, conductivity mechanism, and other structural and spectral characteristics. The present computational study sheds light on the molecular organization of a number of conformation model PANI. The calculations have been performed with the semi-empirical method PM7 using program MOPAC2016. The results of the theoretical calculations have been shown in this work. These are standard heats of formation (ΔH^0), ionization potential (I_X), energy of higher occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and a lower unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), dipole moments (D), volume (V) and area (S) of calculated molecules. The calculated numerical values of the heat of formation, dipole moments and ionization potentials are well in line with the experimental data. The values of E_{HOMO} and E_{LUMO} indicate the reduction nature of the PANI macromolecules. Growth on one link in a macromolecule leads to a decrease in the energy of ionization of polyaniline. It has been found that, depending on the value of the torsion angle, PANI molecules can form different conformations of the structures of macromolecules (compressed spiral, rod, expanded spiral). The calculated partial charges on the nitrogen atoms in macromolecules of polyaniline indicate a significant polarization of bonds, which may indicate the possibility of strong intermolecular interactions. Conformational analyses of oligomers were performed.

Keyword: polyaniline, quantum-chemical calculations, heat of formation, conformational analysis

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018