

group finally yielding  $\beta$ -benzoins. The S-isomer of 2-hydroxy-2-(4''-chlorophenyl)-1-(5'-N,N-dimethylhydrazonylfuryl-2')-ethanone-1 was isolated by crystallization, and its structure was confirmed by the X-ray crystallography.

*Keywords:* benzoins, arylglyoxals, isomerization.

### References

1. Ivonin, S. P., Anishchenko, A. A., Samucha, A. V., Lapandin, A. V., Serduk, V. N., Pleshkova, A. P., Shtamburg, V. G. *Visn. Dnipropetrovsk. Univer., Khimia*, 2000, no. 5, p. 27-32.
2. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. *Synth. Commun.*, 2004, vol. 34, p. 451-461.
3. Ivonin, S. P., Lapandin, A. V., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. G. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, p. 4688-4693.
4. Buck, J. S., Ide, W. S. *The Synthesis of Benzoins. Organic Reactions.*, Wiley : New York, 1949, vol. 4, p. 269-304.
5. Julian, P. L., Passler, W. J. *Am. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 4756.
6. Sheldrick, G. *Acta Cryst., Sect. A*, 2008, vol. 64, p. 112.
7. van der Sluis, P., Spek, A. L. *Acta Cryst., Sect. A*, 1990, vol. 46, p. 194-201.
8. Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.*, 2003, vol. 36, p. 7-13.

*Надійшла до редколегії 29.05.13*

УДК 678:543.42+544.183.25

A. V. Tokar\*, O. P. Chigvintseva

*Dnipropetrovsk state agrarian university, 25, Voroshilova str., Dnipropetrovsk 49600, Ukraine*

### THE QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF STRUCTURE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS FOR MOLECULAR COMPLEXES IN SYSTEM «PENTON-TERLON»

A. B. Токар, О. П. Чигвінцева

*Дніпропетровський державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25, Дніпропетровськ 49600, Україна*

### КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»

A. B. Токар, О. П. Чигвінцева

*Днепрпетровский государственный аграрный университет, ул. Ворошилова, 25, Днепрпетровск 49600, Украина*

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ «ПЕНТОН-ТЕРЛОН»

С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы структура и спектральные свойства молекулярных комплексов, образованных расширенным мономерным

\* Corresponding author: Tel.: +380677243352; fax: +380562455357; e-mail address: atokar\_2004@ukr.net

звеном пентапласта и *N*-фенилбензамидом, воссоздающими особенности межмолекулярного взаимодействия в системе «пентон-терлон». Предложенные теоретические модели адекватно отображают спектральные и энергетические характеристики исследуемой системы.

*Ключевые слова:* конформационный анализ, межмолекулярное взаимодействие, колебательные спектры.

**Введение.** Пентапласт, часто называемый также пентоном [1], относится к разряду перспективных вяжущих компонентов, которые широко используются для получения композитных материалов с ценными физико-химическими свойствами и техническими характеристиками. Его очевидными преимуществами являются достаточно высокая прочность и химическая стойкость, по которым он превосходит известный поливинилхлорид, оставаясь устойчивым к действию концентрированных минеральных кислот вплоть до 100°C [2].

В последнее время значительную актуальность приобретают исследования многочисленных полимерных систем, получаемых на основе пентапласта, в том числе армированного различными по характеру волокнистыми материалами, такими как полипарафенилентерефталамид (терлон) [3]. Поэтому целью данной работы является детальное теоретическое изучение особенностей равновесной структуры и колебательных спектров молекулярных комплексов, реализуемых в системе «пентапласт-терлон», при помощи *ab initio* методов квантовой химии.

**Результаты и их обсуждение.** Говоря о строении макромолекулы пентона в целом, следует отметить, что данный термопласт является полимерной формой 3,3-бис(хлорметил)оксетана [2] и вследствие этого характеризуется следующей структурой мономерного звена:



которое имеет решающее значение при обсуждении возможных конформационных превращений, реализуемых в рамках рассматриваемой макромолекулы. При этом зигзагообразная структура основной цепи полимера с прогнозируемым валентным углом  $\text{COC}$ , равным  $112^\circ$ , не вызывает сомнений, тогда как рассмотрение взаимного расположения хлорметильных групп ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) друг относительно друга может представлять значительный интерес с точки зрения теоретического обоснования типичных кристаллических модификаций пентона [1].

В связи с этим на начальных этапах исследования при помощи метода молекулярной механики **MMX** [4; 5], а позднее и теории функционала плотности в приближении **V3LYP/6-311++G(d,p)** [6] нами были изучены особенности конформационных превращений мономерного звена пентапласта. Теоретическая модель наряду со структурой (1.1) включала также дополнительный атом кислорода, относящийся к близлежащему звену, а также концевые метильные группы с целью учета наиболее существенных внутримолекулярных взаимодействий. Для всех обнаруженных стационарных точек были рассчитаны соответствующие наборы колебательных частот. При вычислении активационных барьеров во внимание принимались специальные поправки на энергию нулевых колебаний [7; 8]. Результаты расчетов представлены ниже (рис. 1).

Сравнительный анализ полученных значений относительных энергий локализованных структур показал, что наиболее устойчивым является конформер *транс-транс*-(A), характеризующийся максимально возможной пространственной удаленностью атомов кислорода и хлора, несущих значительные отрицательные заряды. Вращение групп  $\text{CH}_2\text{Cl}$  вокруг близлежащих углерод-углеродных связей, напротив, приводит к попарному сближению этих атомов, вызывая существенную

дестабілізацію конформаційних форм *транс-гош*-(B) і *гош-гош*-(C), що вповне погоджується з розрахованими значеннями активаційних бар'єрів їх взаємних переходів. Приймаючи во увагу значительний вклад сил електростатичного відштовхування в формування структури мономерного звена пентапласта, можна з впевненістю утверджувати, що макромолекули цього полімера будуть мати форму спіралі, шаг котрої суттєвим образом залежить від наявності структурних розгалужень, визначаючи тим самим тип можливої кристалічної модифікації.

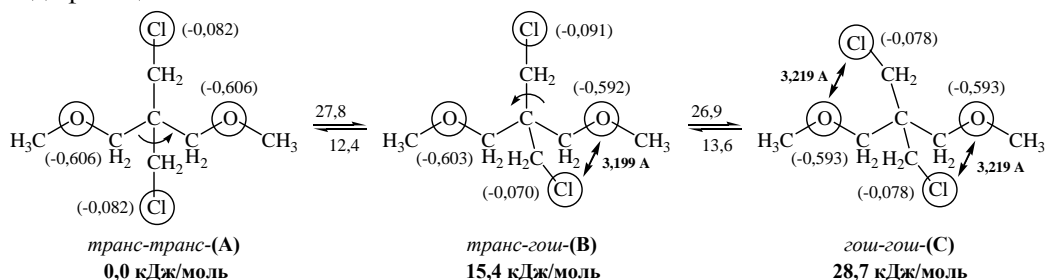
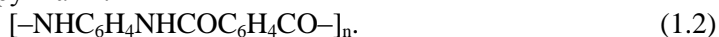


Рис. 1. Структури устійливих конформерів (А–С) розширеного мономерного звена пентона, а також бар'єри активації їх взаємних переходів (кДж/моль), відносительні енергії і *NBO*-заряди на атомах [9], розраховані в приближенні *V3LYP/6-311++G(d,p)*

Наряду з изучением молекулярной структуры пентона, в рамках данного исследования значительный интерес представляет установление наиболее вероятной конфигурации мономерного звена волокнистого материала терлон, представляющего собой *p*-замещенные бензольные кольца, разделенные мостиковыми амидными группами:



В качестве теоретической модели, адекватно отражающей структурные особенности подобного рода системы, может служить молекула *N*-фенилбензамида, для которой характерно образование двух изомерных форм, отличающихся расположением бензольных колец друг относительно друга. При этом была полностью сохранена описанная ранее методика проведения расчетов, что позволило сопоставить полученные результаты между собой (рис. 2).

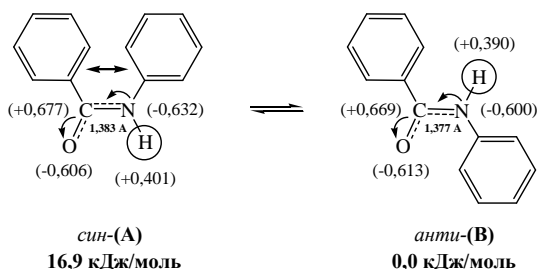
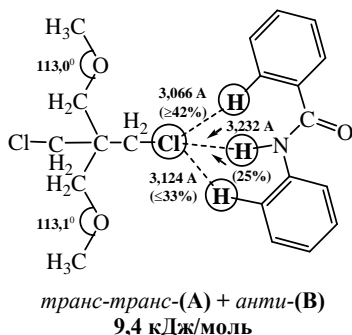


Рис. 2. Структуры *син*-(А) и *анти*-(В) форм *N*-фенилбензамида как прототипа мономерного звена терлона, а также относительные энергии и *NBO*-заряды на атомах [9], рассчитанные в приближении *V3LYP/6-311++G(d,p)*

Как и следовало ожидать, наиболее устойчивой оказалась структура *анти*-(B) формы. Выгодное пространственное расположение арильных фрагментов в этом случае способствует более эффективному сопряжению собственной не поделенной электронной пары атома азота с  $\pi$ -орбиталями расположенной в непосредственной близости карбонильной группы. В пользу этого свидетельствуют рассчитанные в рамках *NBO*-теории значения зарядов на соответствующих атомах, а также индексы Вайберга связей C–N [10], которые для *син*-(A) и *анти*-(B) форм составляют 1,135 и 1,137 соответственно, отражая тем самым их частично ненасыщенный характер.

На основаниі отриманих результатів, описуваних структурні особливості мономерних звеньєв кожного з розглянутих полімерів, нами була запропонована теоретична модель, що відтворює їх безпосереднє взаємодія. Основні для побудови такої системи можуть слугувати дані експериментального вивчення ІК-спектрів композитів «пентапласт-терлон» [3], згідно з якими автори приходять до висновку про «хімічне» взаємодія групи  $\text{CH}_2\text{Cl}$  з амідною групою волокна. В дійсності, основні для утворення міжмолекулярного комплексу такого типу, як показують розрахунки, слугують слабкі сили електростатичного взаємодія з загальною енергією стабілізації, не перевищує  $\sim 10,0$  кДж/моль з урахування відповідних поправок на помилку суперпозиції базисних наборів (рис. 3).



**Рис. 3.** Геометрические и энергетические параметры молекулярного комплекса *N*-фенилбензамида с расширенным мономерным звеном пентона, а также общая энергия стабилизации системы, рассчитанная в приближении **B3LYP/6-311++G(d,p)**

Опираючись на результати вивчення особливостей розподілу електронної густоти в розглянутій системі, в рамках *AIM*-теорії Бейдера [11] нами була проведена додаткова оцінка значимості виявлених міжмолекулярних взаємодій. Згідно з отриманими даними (рис. 3), найбільші внески в загальну енергію стабілізації вносять дисперсійні взаємодія атома хлору з атомами водороду бензольних кілець, а найменші – з водородом амідної групи. Отримані результати повністю згодні з загальноприйнятими уявленнями про потенціальну неспроможність атома хлору до утворення типових водородних зв'язків, що є легко пояснимим з точки зору зниженої густоти заряду на його поверхні.

В світлі передшествуючого обговорення значущий інтерес представляє також теоретичне вивчення колибательних спектрів розглянутих раніше структур ізолюваних полімерів, а також молекулярного комплексу, отриманого на їх основі. Як відомо, подавляюче більшість методів квантової хімії дають завищені значення частот нормальних колибань [12]. Для того щоб урахувати систематичну помилку розрахунку, отримані частоти звичайно множать на відповідні до методу і базису масштабуючі множники. Останні отримують шляхом порівняння розрахованих гармонічних частот з їх експериментальними значеннями для великої кількості молекул. В разі використаного нами розрахункового *DFT*-приближення **B3LYP/6-311++G(d,p)** масштабуючий множник виявляється найбільш близьким до одиниці і становить 0,9986 [8]. Це означає, що отримані значення колибательних частот слід очікувати хорошою збіжністю з наявними експериментальними даними.

Действительно, наиболее интенсивной в расчетном спектре молекулярного комплекса оказалась полоса в области  $1559\text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям группы (NH), а также расположенных в непосредственной близости арильных фрагментов молекул. Сходные по характеру, хотя и менее интенсивные сигналы находятся в области  $715$  и  $768\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связей, относящихся к основной цепи пентапласта, проявляются в виде полос поглощения с волновыми числами  $1133$  и  $3024\text{ см}^{-1}$ , отвечающими колебаниям связей C–O и алифатических фрагментов соответственно. В области  $680\text{ см}^{-1}$  лежит слабая полоса связи C–Cl, которая в случае «изолированной» хлорметильной группы расширенного мономерного звена пентона смещается к  $685\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные смещения полос поглощения наблюдаются и в случае амидного фрагмента молекул *N*-фенилбензамида: для карбонильной группы – с  $1724$  до  $1729\text{ см}^{-1}$ , а для группы (NH) – с  $3609$  до  $3617\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Показанные смещения для приведенных наборов волновых чисел  $\nu$  и  $\nu'$  хорошо коррелируют между собой:

$$\nu' = (3,25 \pm 1,10) + (1,00 \pm 4,71 \cdot 10^{-4}) \cdot \nu; r=1,000; s_0=0,99; n=3, \quad (1.3)$$

что указывает на устойчивость воспроизведения спектральных характеристик исследуемой системы в рамках выбранного расчетного приближения [6].

### Библиографические ссылки

1. Мулин Ю. А. Пентапласт / Ю. А. Мулин, И. К. Ярцев. – Л. : Химия, 1975. – 120 с.
2. Химия. Большой энциклопедический словарь (гл. ред. И. Л. Кнунянц). – М. : Большая Российская энциклопедия, 1998. – С. 469.
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, № 2. – С. 59–65.
4. Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Эллингджер. – М. : Мир, 1986. – 364 с.
5. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М. : Мир, 1990. – 384 с.
6. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 2. – P. 1372–1377.
7. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states / C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch // J. Comput. Chem. – 1996. – Vol. 17, № 1. – P. 49–56.
8. Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 41. – P. 16502–16513.
9. Conjugation and Hyperconjugation in Conformational Analysis of Cyclohexene Derivatives Containing an Exocyclic Double Bond / S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 112, № 30. – P. 7080–7089.
10. Wiberg K. B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane / K. B. Wiberg // Tetrahedron. – 1968. – Vol. 24, № 3. – P. 1083–1096.
11. 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, № 1–3. – P. 33–38.

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.

З використанням *ab initio* методів квантової хімії досліджено структуру та спектральні властивості молекулярних комплексів, утворених розширеною мономерною ланкою пентапласту та *N*-фенілбензамідом, що відтворюють особливості міжмолекулярної взаємодії у системі «пентон-терлон». Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають спектральні та енергетичні характеристики досліджуваної системи.

*Ключові слова:* конформаційний аналіз, міжмолекулярна взаємодія, коливальні спектри.

The structure and spectral properties for molecular complexes, which formed by added monomer form of pentaplast as well as *N*-phenylbenzamide with some species of intermolecular interaction in system «penton-terlon» have been investigated at *ab initio* level of theory. It is shown, that the main contribution in total energy of molecules have included by dispersion forces, which realized between Chlorine atom of CH<sub>2</sub>Cl-group and Hydrogen atoms of benzene rings with amide fragment. The proposed theoretical models are validated in reflection of spectral and energetic characteristics of investigating system. Finally, the results of calculations are in good agreement with that data, which have been obtained for such type modeling previously.

*Key words:* conformational analysis, intermolecular interaction, vibrational spectra.

### References

1. Mulin, Yu.A., Yartsev, I.K. Pentaplast, Leningrad: Himiya, 1975, 120 p.
2. Himiya. Bolshoy entsiklopedicheskiy slovar (by ed. I.L. Knunyants). – Moscow: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1998, p. 469.
3. Redchuk, A.S., Burya, A.I., Golovyatinskaya, V.V. Kompozitnyie materialyi, 2011, vol. 5, no. 2, p. 59-65.
4. Burkert, U., Ellindzher, N. Molecular mechanics, Moscow: Mir, 1986, 364 p.
5. Klark, T. Computational chemistry, Moscow: Mir, 1990, 384 p.
6. Becke, A.D. J. Chem. Phys., 1993, vol. 98, no. 2, p. 1372-1377.
7. Peng, C., Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., Frisch, M.J. J. Comput. Chem., 1996, vol. 17, no. 1, p. 49-56.
8. Scott, A.P., Radom, L. J. Phys. Chem., 1996, vol. 100, no. 41, p. 16502-16513.
9. Shishkina, S.V., Shishkin, O.V., Desenko, S.M., Leszczynski, J. J. Phys. Chem. A., 2008, vol. 112, no. 30, p. 7080-7089.
10. Wiberg, K.B. Tetrahedron, 1968, vol. 24, no. 3, p. 1083-1096.
11. Kolandaivel, P., Nirmala, V. J. Mol. Struct., 2004, vol. 694, no. 1-3, p. 33-38.
12. Butyirskaya, E.V. Kompyuternaya himiya: osnovyi teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView, Moscow: SOLON-PRESS, 2011, p. 126-131.

Надійшла до редколегії 28.05.13

УДК 546.76

L. A. Chernushenko\*, A. V. Kislicina

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

## THE STRUCTURES OF COMPLEXES OF CHROMIUM(III) WITH CYSTINE AND ETHYLGLYCINE

\* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: linechern@mail.ru