

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**ДВНЗ “УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”**



**МАТЕРІАЛИ
II МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

**“Теоретичні та експериментальні аспекти
сучасної хімії та матеріалів”**

20 травня 2023 р.

**Дніпро
“Середняк Т.К.”
2023**

**КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ
ЕЛЕКТРОННОГО СТАНУ АТОМІВ КАРБОНУ У СИСТЕМІ
«МЕТАН-ВУГІЛЛЯ» В УМОВАХ ЕФЕКТИВНОЇ
СОРБЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ**

Токар А.В., Вакуленко А.В.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49009, м. Дніпро

atokar_2004@ukr.net

На початковому етапі досліджень принципового значення набуває питання вибору модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного відтворення особливостей будови ароматичних фрагментів вуглефікованої органіки та міжфазних взаємодій у системі «метан-вугілля», й одночасно були б достатньо простими з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків, що спрямовані на вивчення сорбційної здатності циклічних структур із системою спряжених зв'язків по відношенню до газоподібних вуглеводнів.

За допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення $RBE1RBE/6-311++G(d,p)$ нами було досліджено особливості міжмолекулярних взаємодій, які виникають між двома цілком неполярними молекулами – бензену та метану. Слід зауважити, що взаємодії такого типу викликають значну зацікавленість, перш за все, з точки зору теоретичного обґрунтування їх природи, а також можуть слугувати відправною точкою для здійснення попереднього оцінювання деяких енергетичних та спектральних характеристик цих систем. У випадку споріднених взаємодій, що виникають між ароматичними фрагментами молекул, частіше за все мають справу із проявами так званих *стекінг*-ефектів [1–3], які відіграють вирішальну роль у забезпеченні стабільності багатьох макромолекул, у тому числі й біополімерів, що містять ділянки гетероциклічної будови, зокрема протеїнів та нуклеїнових кислот. Одержані результати наведено на рис. 1.

При цьому подовжений зв'язок $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ спрямований переважно до подвійного зв'язку кільця, а не до центру молекули бензену. Відповідно, слід припустити, що сорбційна взаємодія еволюційно супроводжується зміною частот коливань у молекулі метану під впливом слабких дисперсійних сил, й не пов'язана із дією магнітного поля, індукованого всередині ароматичного кільця. Відтак, розвиток системи спряження є важливою структурною характеристикою вугілля, що пов'язана із проявами міжфазної взаємодії.

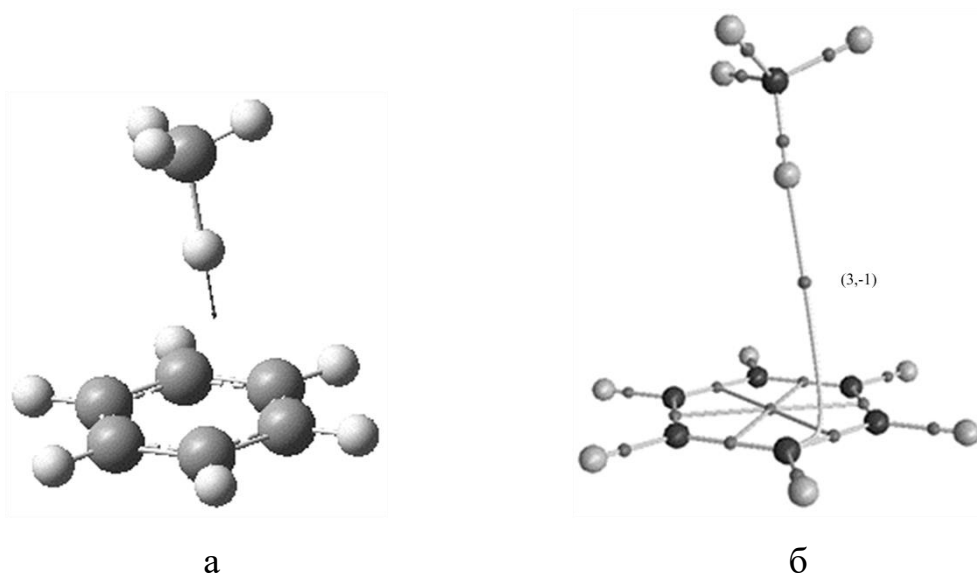


Рис. 1. Візуалізація результатів моделювання взаємодії бензенового кільця з метаном: а – один з можливих коливальних станів системи із відповідним вектором переміщення; б – молекулярний граф комплексу $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$

При визначенні енергетичних параметрів міжмолекулярних взаємодій типу $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$, окрім електронних енергій, до уваги приймалися також спеціальні поправки на нульові коливання та похибки суперпозиції базисних наборів відповідно до розрахункової процедури Бойза-Бернарді. Одержані результати свідчать про енергетичні ефекти взаємодій, що не перевищують 1,9 кДж/моль та виникають на відстанях 3,159–3,174 Å. Розрахунок у межах АІМ-теорії Бейдера [4] значень електронної густини $\rho(r) = 0,0035$ ат. од. та лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r) = 0,0024$ ат. од. у єдиній (3,-1) критичній точці між молекулами (рис. 1) вказує на дисперсійний характер взаємодій, що принаймні на один порядок поступаються енергії типових внутрішньомолекулярних ковалентних зв'язків.

Особливої уваги заслуговує також визначення деяких термодинамічних параметрів, що стосуються процесів утворення та руйнування досліджуваного комплексу молекул. 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, відповідно. Розраховані значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення комплексу $C_6H_6 \cdot CH_4$ становлять +2,7 кДж/моль, -43,3 Дж/моль·К та +15,6 кДж/моль. При цьому 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 молекул в умовах зв'язування. Останнє стає особливо помітним при аналізі базових спектральних характеристик досліджуваної системи.

Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай є більшими за аналогічні параметри, одержані експериментальним шляхом. При цьому головним джерелом помилок частіше за все є результат нехтування ефектами ангармонічності, а також відсутність повноти описання електронних кореляцій у зв'язку із застосуванням обмежених наборів базисних функцій. Для підвищення точності розрахункових даних у відтворенні головних спектральних характеристик досліджуваних систем слід скористатись допоміжними значеннями так званих масштабуючих множників, які у випадку гібридного функціоналу неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE становили 0,9944 та 0,9948 для базисних наборів 6-311+G(d,p) та 6-311++G(d,p), відповідно.

Одержані паралельно методом ІЧ-спектроскопії результати свідчать, що найбільш інтенсивні смуги коливань розташовані на ділянках спектру 3207 та 689 cm^{-1} й відповідають валентним та деформаційним коливанням бензенового кільця. Особливу зацікавленість викликають також смуги поглинання в області 3163 та 1324 cm^{-1} , що характеризують аналогічні коливання у «зв'язаній» молекулі метану. При цьому найбільш імовірна резонансна частота коливань,

яка відповідає безпосередній взаємодії молекул у комплексі $C_6H_6 \cdot CH_4$ за стандартних умов становить близько 3170 см^{-1} .

Часткове зміщення одного з атомів Гідрогену молекули метану в бік ароматичної системи призводить до мало помітних змін у симетрії абсолютного тетраедру, що у свою чергу супроводжується несуттєвими змінами вихідних станів гібридизації окремих атомів Карбону як у арильному фрагменті, так й у самій молекулі CH_4 . Зокрема, розрахункові дані, одержані у межах NBO-теорії [4], переконливо свідчать на користь $s^{0,95}p^{1,79} / s^{1,10}p^{2,52}$ гібридного стану атомів Карбону бензенового кільця проти $s^{1,16}p^{3,24}$ -гібридизації карбонового атома метильної групи, що цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про особливості будови цих систем у основному енергетичному стані. Проте, вже за умов переходу у збуджений або активований стан (зокрема, при підвищенні тиску або температури у системі), мабуть варто розраховувати на більш суттєві зміни геометричних параметрів та енергетичних характеристик досліджуваних молекул, що потребують подальшого теоретичного вивчення.

Література:

1. Munshi P., Guru Row T.N. (2005). Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. CrystEngComm., 100, 608-611. <https://doi.org/10.1039/B511944H>
2. Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J. (2005). Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. J. Chem. Phys., 122, 144104. <https://doi.org/10.1063/1.1877092>
3. Hill J., Platts J.A., Werner H.-J. (2006). Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. Chem. Phys. Phys. Chem., 35, 4072-4078. <https://doi.org/10.1039/B608623C>
4. 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. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030>

Семено В.В., Куніцький А.Г., Григоренко О.О.

Синтез насичених біциклічних похідних з використанням електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку та подальшого внутрішньомолекулярного алкілювання 130

Шабельник К.П., Гапонов О.О., Контева С.Д.,

Оковитий С.І., Коваленко С.І.

«One-pot» синтез та перспективи застосування 3-R-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазолів як лігандів 133

Шумейко О.Є., Карнічев Є.А., Бураков М.І.

Реакційна здатність 1-метил-3-алкіл-2-(гідроксіміно-метил)імідазолій бромідів у процесах переносу фосфонільної групи 137

Мінаєв Б.П., Панченко О.О.

TD DFT дослідження ізомер-залежної фосфоресценції при кімнатній температурі 139

Токар А.В., Вакуленко А.В.

Квантово-хімічні дослідження особливостей електронного стану атомів карбону у системі «метан-вугілля» в умовах ефективної сорбційної взаємодії 143

Shtamburg V.G., Klots E.A., Kravchenko S.V., Anishchenko A.A.,

Shishkina S.V., Mazepa A.V.

Nucleophilic substitution at nitrogen as way of creating of P-N bond 147

Музичка Л.В., Гуменюк Н.І., Смолій О.Б., Вринчану Н.О.

Синтез та антимікробна активність нових функціоналізованих трифенілфосфонієвих солей 151

Баран М.М., Ткаченко Т.В., Бурдейний В.Г., Поважний В.А.,

Каменських Д.С., Євдокименко В.О.

Вплив звукових коливань на текстурні характеристики промислового каталізатора низькотемпературного синтезу метанолу 153

Сабо Т.Ш., Онисько О.М., Онисько М.Ю.

Синтез та гетероциклізація термінального 2-бутінілтіохінолін-3-карбальдегіду 155

Наукове видання

**МАТЕРІАЛИ
II МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**“Теоретичні та експериментальні аспекти
сучасної хімії та матеріалів”**

TACX 2023

Відповідальні за випуск – Чигвінцева О.П., Рула І.В.

Підписано до друку 19.05.2023 р.

Формат 60 × 80/16. Папір офс.

Ум. друк. арк. 8,7. Ум. вид. арк. 8,4. Тираж 100 прим. Зам. №

Видавець “ФОП Середняк Т.К.”, 49000, Дніпро, 18, а/с 1212

Ідентифікатор видавця у системі ISBN: 7373

49000, Дніпро, 18, а/с 1212

Тел. (096) 308-00-38, (056) 798-04-00

E-mail: 7980400@gmail.com www.isbn.com.ua

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Адверта»

49000, м. Дніпро, Короленко 3/308

тел.(066) 55-312-55, (056) 798-22-47 E-mail: 7980400@gmail.com

www.adverta.com.ua

www.vk.com/izdatelstvo_adverta

www.facebook.com/adverta.Izdatelstvo