



**Cuiavian University
in Wloclawek**



**Kherson State Agrarian
and Economic University**

**THE CURRENT STATE
OF FUNDAMENTAL AND APPLIED NATURAL
SCIENCES RESEARCH**

Scientific monograph



2022

*Recommended for printing and distribution via Internet
by the Academic Council of Baltic Research Institute of Transformation
Economic Area Problems according to the Minutes № 2 dated 28.03.2022*

Reviewers:

dr **Jolanta Miziolek**, Cuiavian University in Wloclawek;

dr **Elżbieta Nowakowska**, Cuiavian University in Wloclawek;

dr **Mirosława Struś**, Cuiavian University in Wloclawek;

Oleksandr Averchev, Doctor of Agriculture, Professor, Vice Rector for Research and International Affairs, Kherson State Agrarian and Economic University;

Ivan Mrynskyi, PhD in Agriculture, Associate Professor, Dean of the Faculty of Agronomy, Kherson State Agrarian and Economic University.

The current state of fundamental and applied natural sciences research: Scientific monograph. Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2022. 384 p.

ISBN 978-9934-26-212-8

© Cuiavian University in Wloclawek, 2022
© Kherson State Agrarian
and Economic University, 2022

CONTENTS

SECTION 1. The features of the formation of agrophytocenosis of perennial herbs vegetation (Averchev O. V., Vasylenko N. Y.).....	1
1. Impact of natural conditions on the development of perennial herbs	2
2. Floral composition depending on the productive grass.....	6
3. Grass density	9
4. Degradation of the ecological conditions of soil and water systems	12
5. Formation and preservation of productive grasslands.....	18
SECTION 2. The impact of modern climate change on aviation on the example of the AMSC Kherson (Voloshyna O. V., Rodinova I. O.)	29
1. The impact of modern climate change on aviation	30
2. Dangerous phenomena for aviation activities	32
3. Spatio-temporal variability of fogs at the AMSC Kherson for 2005–2020	39
SECTION 3. Factors of economic efficiency development in territorial-industrial systems disclosed in economic and social geography (Hladkyi O. V., Kylivnyk V. S., Rudyi Yu. Yo., Ruda I. V., Mishchuk A. A.)	46
1. Factors of effective development of territorial-industrial systems.....	47
2. Rational natural resources usage and complex recycling of raw materials as a key factors of territorial-industrial systems' economic efficiency.....	58
SECTION 4. Ecological assessment of the state of agroecosystems subject to bioorganic and traditional farming methods (Hlovyn N. M., Pavliv O. V.)	72
1. Spects of the application of organic farming.....	73
2. Research of agroecosystems on the example of the farm LLC “Zhyva zemlya Potutory” (organic method of agriculture)	81
SECTION 5. Relationships between prooxidant and antioxidant parameters of bacteria of sulfur cycle under the influence of heavy metal compounds (Hnatush S. O., Maslovska O. D., Kompliyevych S. Ya., Segin T. B., Diakiv S. V.).....	100
1. Physiological and biochemical properties of <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> IMV B-7384 under the influence of ferric citrate	103
2. Physiological and biochemical properties of <i>Chlorobium limicola</i> IMV K-8 under the influence of copper (II) sulfate	107

3. Relationships between the processes of free radical damage to lipids and proteins, the accumulation of biomass of bacteria <i>Chlorobium limicola</i> IMV K-8 and the concentration of copper (II) sulfate in the environment....	112
4. Relationships between the processes of free radical damage to lipids and proteins, the accumulation of biomass of bacteria <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> IMV B-7384 and the concentration of ferric citrate.....	116
SECTION 6. System ideas of functions of soil organic matter from the perspective of allelopathic research in Ukraine (Dzyuba O. I.).....	
1. Achievements of the Ukrainian school of allelopathy	127
2. Some perspectives of allelopathy.....	135
SECTION 7. The experience with transboundary groundwater bodies identification within the territory of Ukraine (Dyoniak O. V., Koshliakova I. Ye., Koshliakov O. Ye., Luta N. G., Sanina I. V.).....	
1. Actuality of groundwater bodies identification	144
2. Brief view of the main transboundary groundwater bodies and the main water and environmental problems	146
3. The results of transboundary groundwater bodies identification on the border of Ukraine with Belarus.....	153
SECTION 8. Formation of hyssop phytocenoses on technogenically transformed lands of Mykolaiv region (Dobrovolsky P. A., Andriichenko L. V., Kachanova T. V., Kovalenko O. A.).....	
1. The problem's prerequisites emergence and the problem's formulation...	162
2. The analysis of existing methods for solving the problem formation of hyssop phytocenoses	164
3. Agroecological conditions of growing <i>Hyssopus officinalis</i> in Mykolayiv region	166
4. Productivity parameters of hyssop for the creation of effective phytocenoses	170
SECTION 9. Soil and vegetation cover of mining landscapes of Kryvyi Rih landscape technical system (on the example of Burshchitskyi, Shymakivskyi and Stepovyi dumps) (Koptieva T. S.)	
1. General characteristics and soil cover of Burshchitskyi, Shymakivskyi and Stepovyi dumps.....	180
2. Reclamation and vegetation cover on the Burshchitskyi, Shymakivskyi and Stepovyi dumps.....	192

SECTION 10. Method of natural analogy in geological and engineering geological research: theoretical aspect (Melkonyan D. V.)	204
1. Fundamentals of natural analogy method.....	207
2. Geological similarity criteria.....	216
3. Methods of pattern recognition theory. Similarity measure.....	222
SECTION 11. Culture of isolated cells and tissues of flax (<i>Linum usitatissimum</i> L.) <i>in vitro</i> (Mishchenko S. V.).....	232
1. Biological features of flax	235
2. Induction of callusogenesis and organogenesis of flax <i>in vitro</i>	237
3. The effect of cytokinin 6-benzylaminopurine and auxins 1-naphthylacetic and indole-3-acetic acid on the intensity of callusogenesis and organogenesis of flax.....	244
4. Screening of flax genotypes for the ability to callusogenesis and organogenesis	252
SECTION 12. Improving the efficiency of dedusting installations in cement plants (Paraniak N. M., Datsko O. S.)	262
1. Research materials and technological processes used in the experiment.....	264
2. Results of research on sources of fine dust.....	265
3. Discussion of the research results of dedusting units	268
SECTION 13. Characteristics of cases of mass distribution of ice deposits on the territory of Ukraine in the months of the cold period of the year and some months of transition seasons by decades of the period 1991–2020 (Pyasetska S. I.)	276
1. Collection of ice deposit of a mass character with a stretch of 1991–2000.....	281
2. Collection of ice deposit of a mass character with a stretch of 2001–2010.....	286
3. Collection of ice deposit of a mass character with a stretch of 2011–2020.....	290
SECTION 14. Practical aspects of apomixis in tobacco breeding to fix heterosis (Savina O. I., Hliudzyk-Shemota M. Yu., Sheidyk K. A.)	301
1. Methodological improvement of apomixis use in tobacco selection for heterosis.	304
2. Variability of the structure of flowers in tobacco using apomixes	307
3. Analysis of the manifestation of the effect of apomixis in A ₁	315

4. Analysis of the cleavage of apomites A ₁	318
5. Analysis of apomic A ₂ and duration of constancy of signs.....	320
6. The use of apomixis in the selection process.....	321

SECTION 15. The intermolecular and intramolecular interactions in complex phenylone based systems: a quantum-chemical interpretation (Tokar A. V., Chigvintseva O. P.).....	327
1. Some features of effective <i>stacking</i> interactions in aramid type polymeric materials	329
2. The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramids	330
3. The quantum-chemical investigation of intermolecular interactions in complex systems “Polyamide-Silica Gel”	340

SECTION 16. Oolite limestone – unique formations of the marine environment (Tuzyak Ya. M.).....	353
1. Scientific and terminological definition and diagnostic features spheroaggregates (spheroids/oolites)	359
2. Spatial model of environment of origin and localization of different categories of spheroids/ooids (skeletal grains)	360
3. Dependence of formation of ooid microstructure from sedimentation environment.....	361
4. Theoretical-classification aspect	367

МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ТА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ: КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ

Токар А. В., Чигвінцева О. П.

ВСТУП

Комп'ютерне моделювання хімічних систем надає широкі можливості для вивчення особливостей будови та реакційної здатності хімічних сполук, а також деталізації природи міжмолекулярних взаємодій та дослідження спектральних властивостей речовин за допомогою надійних методів квантової хімії. При цьому на початкових етапах дослідження принципового значення набуває питання вибору модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного відтворення особливостей будови та міжмолекулярних взаємодій, що виникають у досліджуваних системах, й одночасно характеризувалися такими важливими рисами як простота та зручність з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків. У цьому випадку першочерговим завданням постає створення таких теоретичних моделей, які б урахували наявність базових структурних фрагментів макромолекул та характеристичних взаємодій між ними без значної деталізації внутрішньої будови окремих складових цих систем.

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. Завдяки глибокому теоретичному обґрунтуванню природи міжмолекулярних взаємодій результати розрахунків, як правило, добре узгоджуються зі спектральними даними щодо будови досліджуваних полімерних матеріалів та можуть мати принципове значення з точки зору попередньої оцінки спорідненості окремих компонентів при створенні нових композитів на їх основі.

В якості полімерної матриці використовували ароматичний поліамід марки фенілон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71). Цей полімер

отримують за реакцією поліконденсації при взаємодії діамінів (75 % *meta*-фенілендіаміну та 25 % *para*-фенілендіаміну) з дихлорангідридом ізофталевої кислоти. Структурну формулу фенілону С-1 представлено на рис. 1.

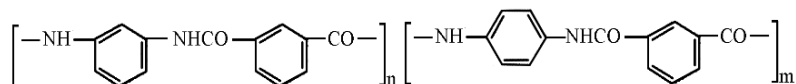


Рис. 1. Структурна формула фенілону С-1

У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок рожево-білого кольору з насипною щільністю 0,2–0,4 г/см³ та основним розміром частинок 40–60 мкм. В якості наповнювача використовували, наприклад, аморфний діоксид кремнію – силікагель, який отримували з висушеного, промитого та подрібненого гелю, що утворюється при підкисленні водно-лужного розчину натрій метасилікату. У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок білого кольору з насипною щільністю 0,3–0,6 г/см³ та основним розміром частинок 5–10 мкм.

ІЧ спектри фенілону було записано на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для запису запресовано із порошку вихідного полімеру, а також композиційного матеріалу на його основі за стандартною методикою із КВг¹. Ефективний діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною приблизно 1 мм. У цьому випадку був доцільним вміст полімерного порошку у кількості не більше 3 мас.%. Квантово-хімічні розрахунки на рівні *ab initio* теорії виконано із застосуванням пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 із подальшою візуалізацією результатів у GaussView 3.0². Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою ORIGIN Professional 6.0.

Енергію взаємодій після корекції похибки суперпозиції базисного набору методом протиставлення обчислювали із повним базисним набором комплексів, встановлюючи відповідний заряд на нульове значення у міжмолекулярній конфігурації, яка є подібною до конфігурації комплексу. Топологічний аналіз здійснювали шляхом розрахунку електронної густини (ρ) та її другої похідної – Лапласіану

¹ Thompson J. M. Infrared Spectroscopy. Pan Stanford, 2018. P. 110.

² Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М., 2011. С. 100.

електронної густини ($\nabla^2\rho$) для зв'язків у модельних сполуках із застосуванням програмного пакету AIM2000. Ефекти кон'югації та гіперкон'югативні взаємодії аналізували із залученням теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO). Для кожного донора NBO (i) та акцептора NBO (j) енергію стабілізації $E(2)$, пов'язану із делокалізацією ($i \rightarrow j$), оцінювали як:

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

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

1. Особливості ефективних *стекинг*-взаємодій у полімерних матеріалах арамідного типу

Як відомо, до *стекинг*-взаємодій відносять переважно невалентні міжмолекулярні взаємодії, що виникають між π -системами ароматичних фрагментів та мають природу ван-дер-ваальсових зв'язків³. Такі взаємодії, поряд із «класичним» водневим зв'язуванням⁴, відіграють важливу роль у формуванні структури полімерних матеріалів арамідного типу, зокрема фенілонів. Дослідження особливостей розподілу електронної густини у модельних супермолекулах димерів бензену (рис. 2) із T -подібною, паралельно-змщеною 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-змщеними молекулами є більш стійкою, а сандвіч – перехідному стану між ними⁵. У випадку димеризованої форми модельної сполуки N -фенілбензаміду, що відтворює особливості ефектів водневого зв'язування у полімерній матриці фенілону, розділення одержаної рівноважної геометрії димеру на

³ Munshi P., Guru Row T. N. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2005. № 100. P. 610.

⁴ Zhikol O., 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.

⁵ 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.

мономерні складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні V3LYP/6-311++G(d,p) призводило до утворення двох ідентичних структур. Розрахунок коливальних частот для всіх локалізованих стаціонарних точок свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії.

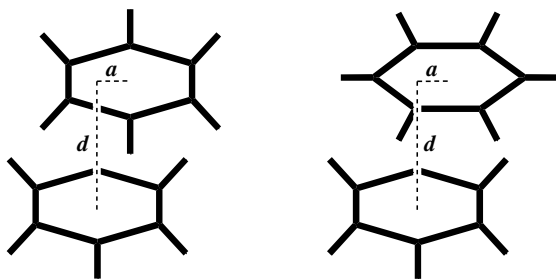


Рис. 2. Приклади деяких конформацій бензенового димеру із параметрами π -стекинґ-взаємодій

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 становлять перекривання типу $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ 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 *стекинґ*-взаємодії, що виникають між бензеновими ядрами на відстанях $\sim 2,997$ Å, відповідають перекриванням $\pi(C=C) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$ із параметрами $E(2)$ не більше 1,6 кДж/моль.

2. Квантово-хімічні та спектральні критерії ефективності водневого зв'язування у структурному аналізі арамідів

До перспективних конструкційних матеріалів спеціального призначення на основі ароматичного поліаміду зазвичай відносять фенілон марок С-1, С-2 чи С-П, що за своєю будовою є лінійним гетероланцюговим кополімером та містить у головному ланцюзі

макромолекул амідні групи, відокремлені одна від одної арильними фрагментами⁶:



Арамідні одержують емульсійною поліконденсацією *мета*-фенілен-діаміну із сумішшю *ізо*- та *тере*-фталойлхлоридів, взятих у різних молярних співвідношеннях реагентів – від (3:1) для С-1 до (3:2) для С-2, відповідно. У випадку фенолону С-П зазвичай мають справу із чистим *мета*-фенілен-*ізо*-фталамідом. Деякі особливості цих структур із високим рівнем фізико-механічних та термофізичних властивостей наведено у табл. 1. Їх широко застосовують у виробництві надміцних конструкційних та електроізоляційних пластмас для автомобільної індустрії⁷, у тому числі й наповнених термостійкими волокнами⁸.

Таблиця 1

Термофізичні та фізико-механічні властивості фенолонів

Параметр	С-1	С-2	С-П
Густина, кг/м ³	1330	1330	1330
Міцність при розтягуванні, МПа	110–120	120–140	100–120
Міцність при вигині, МПа	150–170	220–240	130–150
Напруги при стисненні при межі плинності, МПа	220–230	210–230	210–230
Ударна в'язкість, кДж/м ²	30–40	40–50	20–30
Твердість, МПа	280	290	300
Термостійкість за Віка, °С	275	290	270

У зв'язку із цим головною метою роботи є здійснення детального структурного аналізу полімерного в'язучого на прикладі модельної системи фенолону та композиційного матеріалу на його основі із волокном терлон за допомогою *ab initio* методів квантової хімії, а також теоретичне обґрунтування ефектів водневого зв'язування з точки зору положення та природи сигналів у коливальних спектрах.

⁶ Токар А. В. Довідниковий словник з полімерної хімії. Дніпропетровськ, 2016. С. 113.

⁷ Буря А. И., Чигвинцева О. П. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в автомобилестроении : монография. Днепропетровск, 2010. С. 109.

⁸ Буря А. И., Набережная О. А., Теренин В. И., Томина А.-М. В. Трибологические характеристики органопластиков на основе фенолона. *Проблеми тертя та зношування*. 2015. Т. 3. Вип. 68. С. 53.

На початкових етапах дослідження за допомогою методу функціоналу густини у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) нами було вивчено особливості рівноважного стану незаміщеного *N*-фенілбензаміду (**1**), здатного до утворення альтернативних імідних форм (**2a**, **б**), що відображають особливості будови базових структурних фрагментів мономерних ланок фенілону⁹. Такий вибір модельних сполук є виправданим, перш за все, з точки зору простоти та зручності їх подальшого застосування для вивчення внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, що мають місце у цих системах. При оцінюванні значень відносних енергій структур до уваги приймалися спеціальні поправки на енергію нульових коливань, розраховані у межах того ж теоретичного наближення. Окрім розгляду геометричних та енергетичних параметрів молекул, значну зацікавленість становить також порівняльний аналіз особливостей розподілу NBO зарядів на атомах та індексів зв'язування Вайберга, які дозволяють здійснити додаткове оцінювання кон'югативних та особливо гіперкон'югативних ефектів. Одержані розрахункові дані наведено нижче (рис. 3).

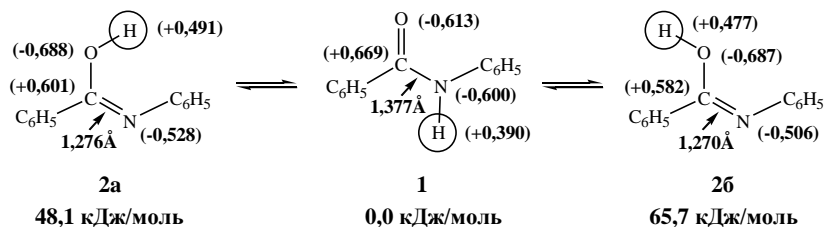


Рис. 3. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO зарядів на атомах, довжинами зв'язків та відносними енергіями

При цьому найбільш стійкою виявилася структура (**1**), переважно за рахунок ефективного спряження місткової амідної групи із арильними фрагментами, що знаходяться у безпосередній близькості. Індеси Вайберга для зв'язків (C=N) сполук (**2a**, **б**) становлять 1,714 та 1,717 відповідно, а для зв'язку (C-N) сполуки (**1**) – лише 1,137. Мірою ефективності внутрішньо-молекулярного спряження можуть слугувати також значення

⁹ 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.

параметрів енергії стабілізації $E(2)$, що дозволяють деталізувати внески окремих орбітальних взаємодій¹⁰. Як свідчать дані табл. 2, найбільш суттєвими з цієї точки зору є взаємодії власних неподілених електронних пар атомів Нітрогену та Оксигену амідної групи із найближчими за розташуванням зв'язками головного ланцюгу молекули, а також π -орбіталами бензенових кілець. У випадку гіперкон'югативних ефектів внесок у загальну енергію стабілізації є найменшим, що цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про будову систем такого типу, вказуючи на адекватність їх відтворення у межах обраного розрахункового наближення.

Таблиця 2

Енергії стабілізації $E(2)$ орбітальних взаємодій у молекулі (1), а також її деякі геометричні параметри

Характер орбітальної взаємодії	$E(2)$, кДж/моль	Кути, град		Структурний фрагмент
		Валентні	Торсійні	
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$	218,6	123,8	–	–NHCO–
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-N)$	107,1			
$n(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$	138,9	123,5	–	–NHC ₆ H ₅
$n(O) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	77,4	121,4	–	–COC ₆ H ₅
$\pi(C=C) \rightarrow \pi^*(C=O)$	66,4	–	152,3	–COC ₆ H ₅
$\pi(C=O) \rightarrow \pi^*(C=C)$	14,6			
$\sigma(NH) \rightarrow \sigma^*(C-O)$	17,7	–	172,2	–NHCO–
$\sigma(C-O) \rightarrow \sigma^*(NH)$	4,5			
$\sigma(NH) \rightarrow \sigma^*(C-C)$	16,2	–	180,0	–NHC ₆ H ₅
$\sigma(C-C) \rightarrow \sigma^*(NH)$	8,3			

Одержані дані викликають значну зацікавленість як з точки зору будови окремих ділянок – структурних фрагментів полімерної матриці фенілону, так й їх взаємодії із волокнистим наповнювачем полі(*para*-фенілен-терефталамідом) з утворенням типових водневих зв'язків $>C=O \cdots HN<$. Спираючись на це припущення, нами було запропоновано теоретичну модель, що відтворює безпосередню взаємодію молекул *N*-фенілбензаміду (1), з утворенням димеризованої форми (3). Розділення одержаної рівноважної геометрії димеру на мономерні складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні

¹⁰ Weinhold F., Landis C. R. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals. New Jersey, 2012. P. 132–133.

V3LYP/6-311++G(d,p) призводило до утворення двох ідентичних структур. Розрахунок коливальних частот для всіх локалізованих стаціонарних точок свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії. При оцінюванні енергетичних параметрів комплексу (**3**) до уваги приймалися також спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів, одержані за розрахунковою процедурою Бойза-Бернарді¹¹. Результати розрахунків представлено на рис. 4.

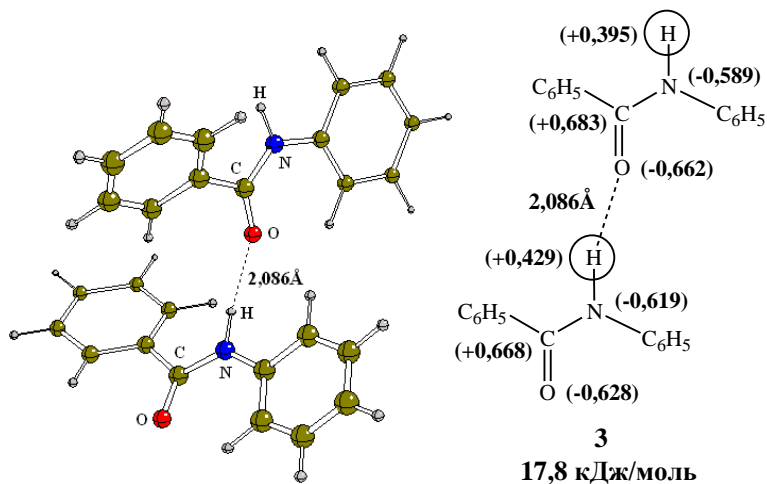


Рис. 4. Теоретична модель комплексу із водневим зв'язком, а також деякі геометричні, енергетичні та зарядові характеристики системи

Аналіз орбітальних взаємодій, що виникають в умовах утворення комплексу з водневим зв'язком, у межах використаної раніше NBO¹² 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 значення параметрів $E(2)$ для перекривань типу $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ складають 15,4 та

¹¹ 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. 246–247.

¹² Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. № 30. P. 2368.

9,5 кДж/моль (табл. 3), 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 Бейдера¹³ 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 табл. 4, одержані топологічні параметри добре корелюють із довжинами відповідних зв'язків у всьому діапазоні наведених значень. На рис. 5 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 2,500 Å.

Таблиця 3

Енергії стабілізації $E(2)$ орбітальних взаємодій у димері (3)

Характер орбітальної взаємодії	$E(2)$, кДж/моль	Характер орбітальної взаємодії	$E(2)$, кДж/моль
$n_1(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$	15,4	$n_3(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	2,7
$n_2(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$	9,5	$n_4(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1,0
$n_1(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	4,9	$\pi(C=O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1,6
$n_2(O) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	3,4	$\pi(C=C) \rightarrow \sigma^*(CH-ortho)$	1,6

Таблиця 4

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

Параметр	$DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)$				
ρ , e/Å ³	0,0187	0,0170	0,0083	0,0076	0,0042
$-\nabla^2\rho$, e/Å ⁵	0,0174	0,0156	0,0068	0,0067	0,0028
r , Å	2,193	2,246	2,523	2,600	2,997

Одержані результати цілком узгоджуються із літературними даними, що стосуються особливостей розподілу електронної густини у молекулярних кристалах ароматичних структур, у тому числі й з урахуванням ефективних *стекинг*-взаємодій, й таким чином можуть бути використані для ідентифікації характеру окремих зв'язків, принаймні у межах одного їх типу. При цьому слід

¹³ 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. 36.

зауважити, що лапласіан електронної густини у ролі критерію ефективності такого зв'язування є найменш придатним до застосування¹⁴:

$$\rho(r) = (0,0028 \pm 0,0009) + (0,0162 \pm 0,0009) \cdot \exp[(2,193 - r)/(0,325 \pm 0,047)], \quad (3)$$

$$-\nabla^2 \rho(r) = (0,0163 \pm 0,0013) \cdot \exp[(2,193 - r)/(0,335 \pm 0,067)]. \quad (4)$$

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

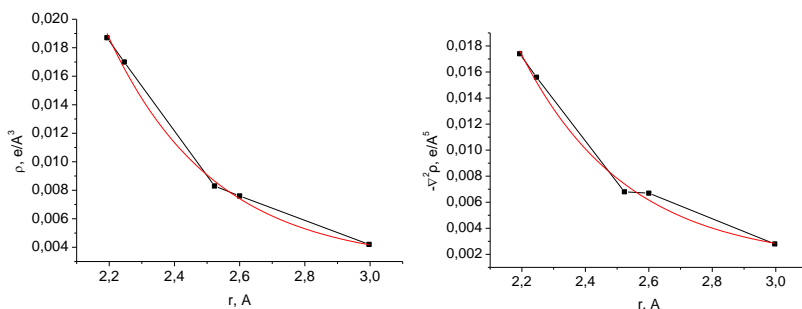


Рис. 5. Характеристичні криві електронної густини (ліворуч) та лапласіана електронної густини (праворуч) як функції міжатомних відстаней

Для підтвердження вирішальної ролі ефектів водневого зв'язування у структурі фенілону нами було здійснено детальний аналіз коливальних спектрів описаних раніше ізольованої **(1)** та димеризованої **(3)** форм з метою їх подальшого зіставлення між собою, а також із експериментальними даними. Остання теоретична модель цілком адекватно відображає структурну ситуацію, за якої взаємодіючі молекули поряд зі зв'язаними водневим зв'язком групами (>C=O) та (>NH) містять також їх незв'язані аналоги.

Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай є більшими за аналогічні параметри, одержані експериментальним шляхом. При цьому головним джерелом помилок, на думку авторів¹⁵, є нехтування ефектами

¹⁴ Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М., 2017. С. 380.

¹⁵ Merrick J. P., Moran D., Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111. № 45. P. 11683.

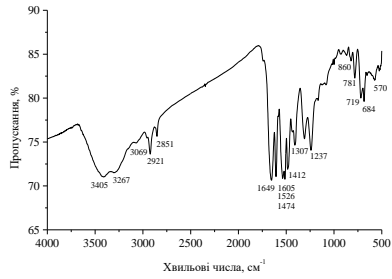
ангармонічності, а також відсутність повноти описання електронних кореляцій у зв'язку із застосуванням обмежених наборів базисних функцій. Для підвищення точності розрахункових даних у їх відтворенні головних спектральних характеристик досліджуваних систем ми скористались допоміжними значеннями масштабуючих множників, які у випадку трипараметричного гібридного функціоналу B3LYP становили 0,9580 та 0,9688 для базисних наборів 6-311+G(d) та 6-311+G(d,p), відповідно. Одержані результати представлено у табл. 5, а також на рис. 6.

Таблиця 5

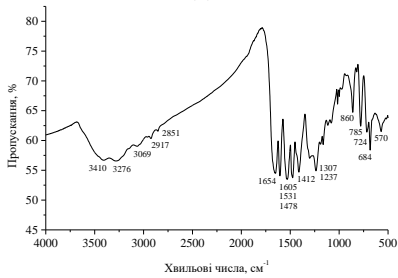
Коливальні частоти (см⁻¹), одержані експериментальним шляхом, а також розраховані у наближенні DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)

Інтенсивність, форма смуг	Експериментальні дані				Розрахункові результати		Інтерпретація
	C-1	C-2	C-II	C-1+T15	Модель (1)	Модель (3)	
дуж. сл., ш.	3405	3410	3400	3414	–	–	можливо, волога
	3267	3276	3290	3284	3510	3504	ν _(NH) амідних груп
	3069	3069	3060	3069			
дуж. сл.	2921	2917	2912	2912	3092	3094	ν _(CH) бензенівих кілець
	2851	2851	2843	2851	3051	3070	
с.	1649	1654	1647	1658	1677	1658	ν _(CO) амідних груп
дуж. с.	1605	1605	1598	1605	1591	1589	ν _(CC) бензенівих кілець за участю δ _(NH) амідних груп
	1526	1531	1529	1535	1582	1530	
	1474	1478	1471	1482	1568	1511	
с.	1412	1412	1402	1412	1478	1480	δ _(CH) бензенівих кілець
	1307	1307	1294	1307	1419	1420	
	1237	1237	1225	1237	1298	1301	ν _(CN) за участю δ _(CH) бензенівих кілець
сер.	860	860	814	860	–	–	–
	781	785	765	789			
сл.	719	724	716	728	745	745	можливо, δ _(CH) бензенівих кілець
	684	684	667	684	696	692	
дуж. сл.	570	570	569	570	546	574	δ _(NH) амідних груп

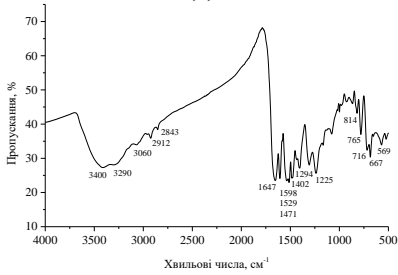
Умовні позначення: с. – сильна, сер. – середньої інтенсивності, сл. – слабка, ш. – широка, дуж. – дуже; ν – валентні коливання, δ – деформаційні коливання; C-1, C-2 та C-II – порошок чистого фенілону, C-1+T15 – полімерний композит, одержаний на основі фенілону C-1, що містить 15 мас. % волокна терлон.



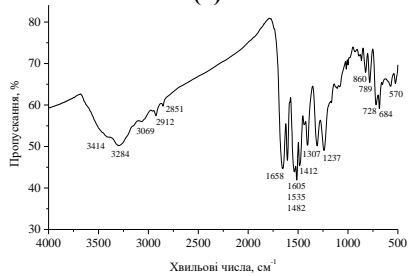
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6. ІЧ спектри поглинання чистого фенолу С-1 (а), С-2 (б) та С-ІІ (в), а також композиту С-1+Т15 (г)

За літературними даними¹⁶, структурна ідентифікація аліфатичних поліамідів включає розгляд характеристичних смуг поглинання із надійним віднесенням сигналів¹⁷ у областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 cm^{-1} . Аналіз одержаних нами результатів (див. табл. 5) свідчить про присутність широких смуг при 3284 та 3267 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ знаходиться інтенсивна смуга «Амід I», що є характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування.

За літературними даними¹⁸, структурна ідентифікація аліфатичних поліамідів включає розгляд характеристичних смуг поглинання із надійним віднесенням сигналів¹⁹ у областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 cm^{-1} . Аналіз одержаних нами результатів (див. табл. 5) свідчить про присутність широких смуг при 3284 та 3267 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ знаходиться інтенсивна смуга «Амід I», що є характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування.

Дійсно, у випадку розрахованих структур (1) та (3) спостерігається помітне зміщення смуги поглинання з 1677 cm^{-1} для «ізолюваної» групи ($>\text{C}=\text{O}$) до 1649 cm^{-1} у комплексі із водневим зв'язком. Аналогічне зміщення сигналу $\nu_{(\text{NH})}$ відбувається з 3510 до 3400 cm^{-1} . Зрештою, в області $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається смуга «Амід II», що відповідає валентним коливанням (C–C)-зв'язків арильних фрагментів за участю $\delta_{(\text{NH})}$. Смуга «Амід III» спостерігається поблизу 1237 cm^{-1} . Її зміщення у випадку терлону до 1265 cm^{-1} цілком узгоджується із впливом міжмолекулярних взаємодій, які мають місце у цій системі. При цьому збільшення ступеня кристалічності зразку сприяє зміщенню смуги «Амід III» у бік більших хвильових чисел. Слід зауважити, що серед усіх ізомерних поліфенілен-

¹⁶ Vorsina I. A., Grigoreva T. F., Vosmerikov S. V., Lyakhov N. Z. Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*. 2015. Vol. 5. № 136. P. 22–23.

¹⁷ Лирова Б. И., Русинова Е. В. Анализ полимерных композиционных материалов. Екатеринбург, 2008. С. 59–60.

¹⁸ Vorsina I. A., Grigoreva T. F., Vosmerikov S. V., Lyakhov N. Z. Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*. 2015. Vol. 5. № 136. P. 22–23.

¹⁹ Лирова Б. И., Русинова Е. В. Анализ полимерных композиционных материалов. Екатеринбург, 2008. С. 59–60.

фталамідів у волокна терлон прагнення до впорядкованості виражене у найбільшій мірі. Для більш детального аналізу природи смуг поглинання, що лежать у діапазоні 1200–500 см⁻¹, при їх віднесенні, окрім загальних закономірностей, виходили також із теоретичних уявлень про те, що заміна, наприклад, *пара*-заміщеного бензенowego кільця на *мета*-заміщене повинна призводити до значних змін у положенні сигналів, їх формі та інтенсивності. Тому пряме зіставлення спектрів ізомерних поліамідів дає можливість, на думку авторів²⁰, уточнити віднесення окремих смуг поглинання.

Що стосується смуг «Амід IV», «Амід V» та «Амід VI», то лише зв'язок поглинання у області 716–728 см⁻¹ із коливанням «Амід V» є чітко встановленим, у той час як віднесення двох інших сигналів, особливо смуги «Амід VI», потребує додаткової перевірки. Дійсно, в цій області спостерігаються численні деформаційні коливання бензенових кілець, які з цієї точки зору також слід вважати характеристичними. Наведені нижче усереднені набори хвильових чисел, одержані для усього ряду досліджуваних полімерних систем, добре корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення спектральних характеристик матеріалів у межах обраного розрахункового наближення²¹:

$$v, \delta(\text{експ.}) = (75,96 \pm 28,34) + (0,90 \pm 0,01) \cdot v, \delta(1); r=0,995; S_0=47,71; n=13, \quad (5)$$

$$v, \delta(\text{експ.}) = (79,27 \pm 30,46) + (0,91 \pm 0,01) \cdot v, \delta(3); r=0,997; S_0=53,67; n=14. \quad (6)$$

3. Квантово-хімічне дослідження міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «поліамід – силікагель»

Полімери та полімерні композиційні матеріали на їх основі за останні 30 років отримали широке розповсюдження у всіх галузях життєдіяльності людини²². З них виготовляють як одноразовий посуд, так і деталі для вузлів машин та механізмів. Завдяки унікальному поєднанню властивостей полімери та композити активно витісняють традиційні матеріали конструкційного призначення, такі

²⁰ Редчук А. С., Буря А. И. Сравнительный анализ ИК-спектров некоторых полифениленфталамидов. *Полимерный журнал*. 2011. Т. 33. Вып. 2. С. 130.

²¹ 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. 13.

²² Zhao W., Liu L., Zhang F., Leng J., Liu Y. Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. Vol. 97. P. 870.

як метали та їх сплави, деревина тощо. Особливу зацікавленість являють полімери спеціального призначення, які за рівнем властивостей наближаються до металів та їх сплавів, однак є у 3–5 разів легшими, мають більш високий рівень зносостійкості та хімічної стійкості, здатні витримувати знакозмінні навантаження та ін. Одними з таких полімерів є ароматичні поліаміди, міцність яких досягає 230 МПа, а тепло- та термостійкість 290 і 350 °С відповідно. До основних недоліків даних полімерів слід віднести їх достатньо високу собівартість. Для її зменшення ароматичні поліаміди наповнюють дешевими наповнювачами, які здатні покращувати їх рівень фізико-механічних, теплофізичних та трибологічних властивостей у порівнянні із вихідним полімером²³.

Одним із таких наповнювачів є діоксид кремнію марки силікагель, який здатний до фізичної та хімічної взаємодії з макромолекулами ароматичного поліаміду при отриманні полімерних композиційних матеріалів та їх переробці у виробі²⁴. При цьому фізична взаємодія можлива за рахунок того, що наповнювач має добре розвинену поверхню (до 300 м²/г) із великою кількістю пор, які сприяють фізичній адсорбції матричного полімеру поверхнею наповнювача. Хімічна взаємодія силікагелю з ароматичним поліамідом можлива за рахунок утворення хімічних зв'язків між реакційно-здатними гідроксильними групами на поверхні наповнювача та молекулами матричного полімеру. У ряді робіт, наприклад²⁵ описано композити на основі поліолефінів, фторполімерів, фенопластів та силікагелю, та підтверджено їх фізичну чи хімічну взаємодію.

Характер взаємодії між ароматичним поліамідом та силікагелем раніше не було вивчено. Наявність взаємодії цих компонентів визначали опосередковано, відштовхуючись від зростання рівня фізико-механічних та тепло-фізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів на основі ароматичних поліамідів та

²³ Burya A. I., Safonova A. M., Rula I. V. Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2012. Vol. 85. № 4. P. 943.

²⁴ Kabat O. S., Heti K. V., Kovalenko I. L., Dudka A. M. Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes. *J. Chem. Technol.* 2019. Vol. 27. № 2. P. 250.

²⁵ Yuan W., Wang F., Chen Z., Gao C., Liu P., Ding Y., Zhang S., Yang M. Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO₂ nanocomposites. *Polym. J.* 2018. Vol. 151. P. 245.

силікагелю. Тому актуальною задачею нашого дослідження стало визначення характеру взаємодії силікагелю із ароматичним поліамідом. Для її вирішення необхідно детально вивчити особливості міжмолекулярних взаємодій, що виникають на рівні окремих ланок макромолекул із застосуванням широких можливостей квантово-хімічних розрахункових методів, а також коливальної спектроскопії.

Як свідчать проведені нами раніше дослідження будови полімерних композитів на основі арамідних в'язучих та наповнювачів²⁶, структура *N*-фенілбензаміду (**1**) цілком відповідає складу мономерної ланки полімерів такого типу. Що ж стосується наповнювача, яким у межах цієї роботи виступав силікагель, кращою модельною сполукою у найпростішому наближенні може слугувати структура складу $H_4[Si_4O_{10}]$ (**4**), що являє собою тетрациклічний каркас, побудований із атомів Силіцію та Оксигену, на поверхні якого зосереджено ізольовані одна від одної гідроксильні групи. Беручи до уваги аморфний характер силікагелю, для якого характерними є прояви лише локальної симетрії у певних фрагментах структури (кластерах), такий підхід до вибору модифікованої молекулярної моделі, на нашу думку, є виправданим. З іншого боку, кластерний метод є ефективним не лише при моделюванні локалізованих станів, але й численних поверхневих ефектів, які можуть мати принципове значення в умовах активних міжмолекулярних взаємодій.

Із застосуванням трипараметричного гібридного функціоналу густини у наближенні V3LYP/6-311++G(d,p) нами було здійснено оптимізацію геометрії модельних сполук (**1**, **4**) у газовій фазі із одночасним розрахунком відповідних наборів коливальних частот, згідно з якими локалізовані стаціонарні точки було охарактеризовано як мінімуми на поверхні потенційної енергії. Розподіл електронної густини із визначенням зарядів на атомах досліджуваних структур вивчали у рамках теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO). Одержані результати наведено на рис. 7.

Одержані дані викликають значну зацікавленість як з точки зору будови окремих ділянок – структурних фрагментів полімерної матриці фенілолу, так і їх взаємодії із силікагелем з можливим утворенням типових водневих зв'язків. Спираючись на це

²⁶ Токарь А. В., Чигвинцева О. П. Эффекты водородного связывания в структурном анализе фенилона С-2: квантово-химическая интерпретация. *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія Хімія*. 2017. Т. 25. Вип. 1. С. 10.

припущення, нами було запропоновано теоретичні моделі, що відтворюють безпосередню взаємодію молекул *N*-фенілбензаміду (**1**) із тетрациклічною каркасною структурою складу $H_4[Si_4O_{10}]$ (**4**). Розділення рівноважної геометрії димерів на окремі складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) приводило до утворення «ізольованих» структур, які було одержано раніше. Розрахунок коливальних частот для всіх міжмолекулярних комплексів свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії. При оцінюванні енергетичних параметрів локалізованих структур до уваги приймалися спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів, одержані за розрахунковою процедурою Бойза-Бернарді. Результати розрахунків²⁷ представлено на рис. 8.

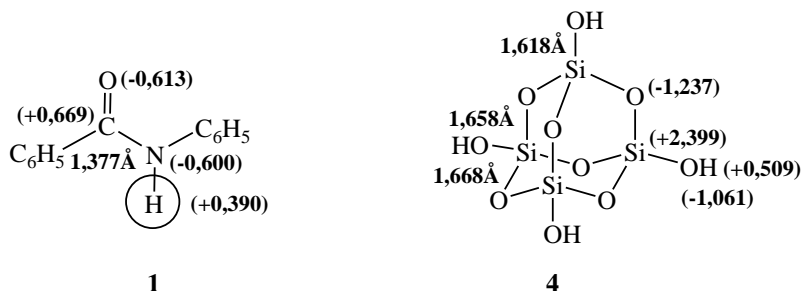


Рис. 7. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO зарядів на атомах та довжинами зв'язків

Слід відзначити, що найбільші внески у стабілізацію структур (**5**, **6**), поряд зі слабкими взаємодіями електростатичного характеру, вносять міцні водневі зв'язки, утворені за участю місткової амідної групи та гідроксилу (~77%), а також атома Оксигену каркасного фрагменту (~23%), оцінені у межах AIM-теорії Бейдера. При цьому розраховані енергії стабілізації становлять 32,4 та 12,5 кДж/моль. Значної уваги також було приділено визначенню загальних енергетичних ефектів гідратації нерелаксованих геометрій міжмолекулярних комплексів із застосуванням методу поляризуючого континууму *PCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-*

²⁷ Токар А. В., Кабат О. С. Квантово-хімічне дослідження міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «поліамід-силікагель». *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28. № 2. P. 197.

311++G(d,p) ($\epsilon=78,4$) без деталізації будови окремих сольватних оболонок. У цьому випадку різниця енергій для структур (5, 6) становила 12,0 кДж/моль на користь взаємодій першого типу²⁸.

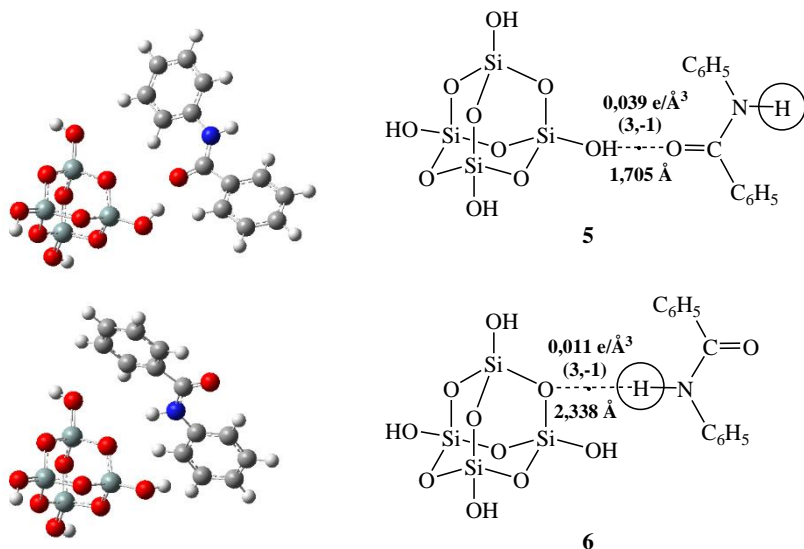


Рис. 8. Структури комплексів у системі «поліамід-сілікагель» із типовими водневими зв'язками

Для підтвердження вирішальної ролі ефектів водневого зв'язування у структурі полімерних композиційних матеріалів нами було здійснено детальний аналіз коливальних спектрів описаних раніше ізольованих (1, 4) та димеризованих (5, 6) форм з метою їх подальшого зіставлення між собою, а також із експериментальними даними. Останні теоретичні моделі цілком адекватно відображають структурну ситуацію, за якої взаємодіючі молекули поряд зі зв'язаними водневим зв'язком групами ($>C=O$) та ($>NH$) містять також їх незв'язані аналоги. Одержані результати представлено у табл. 6, а також на рис. 9.

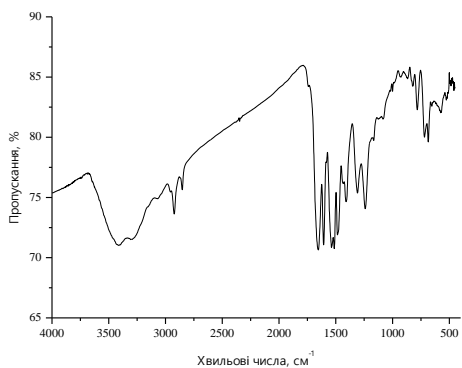
²⁸ Tokar A., Kabat O., Chigvintseva O., Belošević S. Intermolecular Interactions in Complex Systems “Polyamide-Silica Gel”: The Quantum-Chemical Interpretation / In: Karabegović I. (eds). *New Technologies, Development and Application IV. Lecture Notes in Networks and Systems*. Springer, 2021. Vol. 233. P. 878.

Таблиця 6

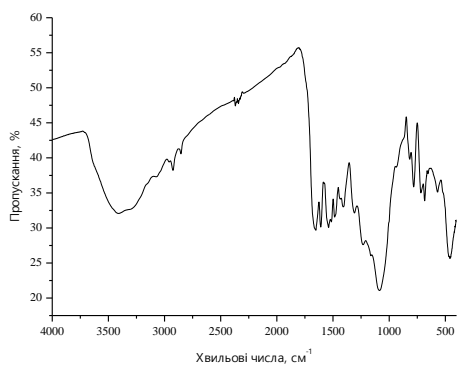
Коливальні частоти (см^{-1}), одержані експериментальним шляхом, та розраховані у наближенні *DFT-B3LYP/6-311++G(d, p)*

Інтенсивність, форма смуг	Експериментальні дані			Розрахункові результати		Інтерпретація
	C-1	C-1+ C15	C-1+ C30	Модель (5)	Модель (6)	
сл., ш.	3405	3410	3419	3788	3790	$\nu_{(\text{OH})}$ каркасного фрагменту або волога
	3267	3345	3345	3507	3459	$\nu_{(\text{NH})}$ амідних груп
дуж. сл.	2921	2925	3000	3092	3093	$\nu_{(\text{CH})}$ бензенівих кілець
	2851	2914	2897	3084	3086	
с.	1649	1652	1655	1647	1673	$\nu_{(\text{CO})}$ амідних груп
дуж. с.	1605	1609	1611	1586	1588	$\nu_{(\text{CC})}$ бензенівих кілець за участю $\delta_{(\text{NH})}$ амідних груп
	1526	1539	1539	1567	1568	
	1474	1486	1486	1517	1520	
с.	1412	1408	1412	1480	1479	$\delta_{(\text{CH})}$ бензенівих кілець
	1307	1319	1319	1423	1420	
	1237	1250	1224	1305	1294	$\nu_{(\text{CN})}$ за участю $\delta_{(\text{CH})}$ бензенівих кілець
дуж. с., ш.	–	1084	1091	1056	1024	$\nu_{(\text{SiO})}$ каркасного фрагменту
сл.	–	782	785	781	767	$\delta_{(\text{OH})}$ каркасного фрагменту
сл.	719	717	719	697	698	$\delta_{(\text{CH})}$ бензенівих кілець
	684	684	686	688	689	
дуж. сл.	570	568	571	586	624	$\delta_{(\text{NH})}$ амідних груп
с.	–	459	467	341	343	$\delta_{(\text{SiO})}$ каркасного фрагменту

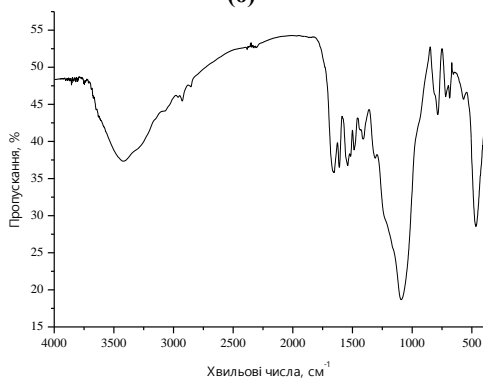
Умовні позначення: с. – сильна, сер. – середньої інтенсивності, сл. – слабка, ш. – широка, дуж. – дуже; ν – валентні коливання, δ – деформаційні коливання; C-1 – порошок чистого фенілону, C-1+C15 та C-1+C30 – полімерні композити на основі фенілону C-1, що містять 15 та 30 мас. % силікагелю.



(а)



(б)



(в)

Рис. 9. ІЧ спектри поглинання чистого фенілону С-1 (а) та композитів С-1+С15 (б) та С-1+С30 (в) на його основі

З точки зору попереднього обговорення одержаних результатів принципового значення набуває якісна ідентифікація сигналів силікагелю, що представлені широкою та інтенсивною смугою у області $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$, а також вузькими смугами поглинання меншої інтенсивності при 780 та 460 см^{-1} . Причому, у першому випадку переважають внески валентних коливань окремих зв'язків (Si–O), а у другому – $\delta_{(\text{OH})}$ та $\delta_{(\text{SiO})}$ в умовах ефективного водневого зв'язування. Слід зауважити, що валентні коливання гідроксильних груп також можуть знаходити своє відображення на ділянці спектру $3405\text{--}3419 \text{ см}^{-1}$, яка зазвичай відповідає за присутність слідових кількостей води у досліджуваних зразках полімеру та композитів. Наведені нижче усереднені набори хвильових чисел, одержані для усього ряду досліджуваних полімерних систем, добре корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення їх спектральних характеристик у межах обраного розрахункового наближення:

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (99,16 \pm 25,17) + (0,90 \pm 0,01) \cdot \nu, \delta(5); r=0,998; S_0=54,98; n=17, \quad (7)$$

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (94,02 \pm 27,85) + (0,91 \pm 0,01) \cdot \nu, \delta(6); r=0,998; S_0=60,66; n=17. \quad (8)$$

Одержані результати цілком узгоджуються із проведеними раніше фізико-механічними та теплофізичними дослідженнями композитів на основі фенолону із силікагелем²⁹. Зокрема, такі показники як напруження при межі текучості, модуль пружності при стисканні та твердість збільшуються на 9–14% в залежності від вмісту наповнювача у порівнянні з вихідним полімером. При цьому лінійне температурне розширення зразків із вмістом силікагелю 15 та 30 мас. % становило не менше 354 та $329 \cdot 10^{-7} \text{ 1}^\circ\text{C}$ відповідно. Окремо слід відзначити суттєве зміщення значень тепло- та термостійкості отриманих полімерних композиційних матеріалів в область більш високих температур, що свідчить про значне покращення термостабільності та може слугувати додатковим підтвердженням хімічної природи міжмолекулярних взаємодій окремих складових композитів³⁰.

²⁹ Кабат О. С., Сытар В. И., Митрохин А. А. Термостойкие полимерные композиты специального назначения для тяжело нагруженных узлов трения. *Технологические системы*. 2017. Т. 79. Вып. 2. С. 28.

³⁰ Kabat O. S., Kobelchuk Yu. M., Chervakov D. O., Chervakov O. V. Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers. *Science, Technologies, Innovations*. 2018. Vol. 2. № 6. P. 50.

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 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 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 AIM-теорії Бейдера оцінено значення електронної густини, а також лапласіана електронної густини у (3,-1) критичних точках найменш енергомістких взаємодій. Результати розрахунків добре узгоджуються зі спектральними даними щодо будови цих полімерних матеріалів та можуть мати принципове значення з точки зору попередньої оцінки спорідненості окремих компонентів при створенні нових композитів на їх основі.

АНОТАЦІЯ

У роботі наведено результати квантово-хімічних досліджень полімерних композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду фенілон, наповненого термостійким волокном терлон та дрібнодисперсним силікагелем. Запропоновано структурні моделі вихідних сполук із зазначенням зарядів на атомах та міжатомних відстаней, побудовано теоретичні моделі комплексів у системах «поліамід-терлон» та «поліамід-силікагель», що описують найбільш імовірні міжмолекулярні взаємодії полімерної матриці з наповнювачами. Адекватність отриманих моделей підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що хімічна взаємодія молекул полімеру із наповнювачами здійснюється переважно за рахунок утворення міцних водневих зв'язків, а також за участю слабких електростатичних взаємодій. Хімічна природа міжмолекулярних комплексів полімеру із наповнювачами знаходить підтвердження за результатами проведених раніше фізико-механічних та теплофізичних досліджень полімерних композиційних матеріалів, які показали,

що введення наприклад дрібнодисперсних часток силікагелю, так само, як й армування полімерної матриці фенілону волокнистим наповнювачем терлон, сприяє значному підвищенню таких показників як рівень напруження при межі текучості, модуля пружності при стисканні та твердості зі зміщенням відповідних значень тепло- та термостійкості одержаних полімерних композитів в область більш високих температур.

Подяки

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

Література

1. Thompson J. M. *Infrared Spectroscopy*. Pan Stanford, 2018. 211 p. <https://doi.org/10.1201/9781351206037>
2. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М., 2011. 224 с.
3. 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>
4. Zhikol O., 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>
5. 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>
6. Токар А. В. Довідниковий словник з полімерної хімії. Дніпропетровськ, 2016. 152 с.
7. Буря А. И., Чигвинцева О. П. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в автомобилестроении : монография. Днепропетровск, 2010. 240 с.
8. Буря А. И., Набережная О. А., Теренин В. И., Томина А.-М. В. Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона. *Проблеми тертя та зношування*. 2015. Т. 3. Вип. 68. С. 51–55.

9. 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>
10. Weinhold F., Landis C. R. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. New Jersey, 2012. 336 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201208492>
11. 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)
12. 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>
13. Koldaivel 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>
14. Цирельсон В. Г. *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела*. М., 2017. 522 с.
15. Merrick J.P., Moran D., Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111. № 45. P. 11683–11700. <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
16. Vorsina I. A., Grigoreva T. F., Vosmerikov S. V., Lyakhov N. Z. Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*. 2015. Vol. 5. № 136. P. 20–25.
17. Лирова Б. И., Русинова Е. В. *Анализ полимерных композиционных материалов*. Екатеринбург, 2008. 187 с.
18. Редчук А. С., Буря А. И. Сравнительный анализ ИК-спектров некоторых полифениленфталамидов. *Полимерный журнал*. 2011. Т. 33. Вып. 2. С. 128–132.
19. 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>
20. Zhao W., Liu L., Zhang F., Leng J., Liu Y. Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. Vol. 97. P. 864–883. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.054>

21. Burya A. I., Safonova A. M., Rula I. V. Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2012. Vol. 85. № 4. P. 943–949. <https://doi.org/10.1007/s10891-012-0734-6>

22. Kabat O. S., Heti K. V., Kovalenko I. L., Dudka A. M. Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes. *J. Chem. Technol.* 2019. Vol. 27. № 2. P. 247–254. <https://doi.org/10.15421/081925>

23. Yuan W., Wang F., Chen Z., Gao C., Liu P., Ding Y., Zhang S., Yang M. Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO₂ nanocomposites. *Polym. J.* 2018. Vol. 151. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.060>

24. Токарь А. В., Чигвинцева О. П. Эффекты водородного связывания в структурном анализе фенолона С-2: квантово-химическая интерпретация. *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія Хімія.* 2017. Т. 25. Вип. 1. С. 9–14. <https://doi.org/10.15421/081702>

25. Токар А. В., Кабат О. С. Квантово-хімічне дослідження міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «поліамід-силікагель». *Journal of Chemistry and Technologies.* 2020. Vol. 28. № 2. P. 194–201. <https://doi.org/10.15421/082021>

26. Tokar A., Kabat O., Chigvintseva O., Belošević S. Intermolecular Interactions in Complex Systems “Polyamide-Silica Gel”: The Quantum-Chemical Interpretation / In: Karabegović I. (eds). *New Technologies, Development and Application IV. Lecture Notes in Networks and Systems.* Springer, 2021. Vol. 233. P. 875–882. https://doi.org/10.1007/978-3-030-75275-0_96

27. Кабат О. С., Сытар В. И., Митрохин А. А. Термостойкие полимерные композиты специального назначения для тяжело нагруженных узлов трения. *Технологические системы.* 2017. Т. 79. Вып. 2. С. 25–33.

28. Kabat O. S., Kobelchuk Yu. M., Chervakov D. O., Chervakov O. V. Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers. *Science, Technologies, Innovations.* 2018. Vol. 2. № 6. P. 48–53.

Information about the authors:

Tokar Andriy Volodymyrovych,

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor at the Department of Chemistry
Dnipro State Agrarian and Economic University
25, S. Yefremova Str., Dnipro, 49600, Ukraine

Chigvintseva Olga Pavlivna,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Head of the Department of Chemistry
Dnipro State Agrarian and Economic University
25, S. Yefremova Str., Dnipro, 49600, Ukraine

The project was implemented with the support of



The Center for Ukrainian and European Scientific Cooperation is a non-governmental organization, which was established in 2010 with a view to ensuring the development of international science and education in Ukraine by organizing different scientific events for Ukrainian academic community.

The priority guidelines of the Centre for Ukrainian and European Scientific Cooperation

1. International scientific events in the EU

Assistance to Ukrainian scientists in participating in international scientific events that take place within the territory of the EU countries, in particular, participation in academic conferences and internships, elaboration of collective monographs.

2. Scientific analytical research

Implementation of scientific analytical research aimed at studying best practices of higher education establishments, research institutions, and subjects of public administration in the sphere of education and science of the EU countries towards the organization of educational process and scientific activities, as well as the state certification of academic staff.

3. International institutions study visits

The organisation of institutional visits for domestic students, postgraduates, young lecturers and scientists to international and European institutes, government authorities of the European Union countries.

4. International scientific events in Ukraine with the involvement of EU speakers

The organisation of academic conferences, trainings, workshops, and round tables in picturesque Ukrainian cities for domestic scholars with the involvement of leading scholars, coaches, government leaders of domestic and neighbouring EU countries as main speakers.

Contacts:

Head Office of the Center for Ukrainian and European Scientific Cooperation:
88000, Uzhhorod, 25, Mytraka str.
+38 (099) 733 42 54
info@cuesc.org.ua

www.cuesc.org.ua

**THE CURRENT STATE OF FUNDAMENTAL AND APPLIED
NATURAL SCIENCES RESEARCH**

Scientific monograph

Izdevniecība “Baltija Publishing”
Valdeķu iela 62 – 156, Rīga, LV-1058
E-mail: office@baltijapublishing.lv

Iespiests tipogrāfijā SIA “Izdevniecība “Baltija Publishing”
Parakstīts iespiešanai: 2022. gada 30. marts
Tirāža 150 eks.