

УДК 544.162; 544.18

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ВОДОРОДА АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ**

д.т.н., проф. Большаков В.И.,<sup>1</sup> д.ф.-м.н., проф. Россихин В.В.,<sup>1</sup>  
к.ф.-м.н., доц. Воронков Е.О.,<sup>2</sup> ас. Ковтун Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры,  
Днепропетровск, 49635, Украина,

<sup>2</sup>Национальный университет ж/д транспорта, Днепропетровск, 49010, Украина

Кроме сил химического взаимодействия, приводящих к образованию в молекулах валентных химических связей, в конденсированной фазе и кристаллах существуют дополнительные силы притяжения между молекулами. Энергия таких межмолекулярных взаимодействий на несколько порядков ниже энергии ковалентной связи, а их наличие принципиально не меняет свойств молекул. Существуют промежуточные по энергии взаимодействия, которые приводят к образованию молекулярных ассоциатов. К числу таких ассоциативных взаимодействий и принадлежит водородная связь, энергия которой обычно лежит в пределах от 2.4 до 7.2 ккал/моль. Энергии же обычных химических связей (ковалентных и ионных), как правило, заметно превышают 36 ккал/моль, достигая, например, для молекул азота или оксида углерода величин 216 ккал/моль и более [1,2].

Водородные связи, возникающие между карбонильными и аминогруппами  $>C=O---H-N<$ , формируют кристаллическую структуру полиамидов и полиуретанов, определяют также структуру белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных молекул. Замещение водорода металлом в межмолекулярных связях могут заметно изменить в ту или иную сторону электронную структуру и, как следствие, физико-химические свойства упомянутых выше материалов и систем. Малое количество неорганических примесей, таких как металлы, внедренные в протеиновые структуры некоторых биоматериалов, приводит к необычным механическим свойствам этих материалов. А создание новых материалов является дополнительным стимулом в развитии новых теоретических и экспериментальных подходов в этой области. Однако, экспериментальные исследования в этом направлении достаточно редки из-за трудности в разработке метода инфильтрации металлов в биоматериалы. В работе [3] показано, что металлы могут быть инфильтрованы во внутренние структуры протеинов с помощью многоимпульсной инфильтрации в парах воды, выполненной на оборудовании, традиционно используемом для нанесения атомных покрытий. В результате наблюдалось значительное улучшение прочности исследуемого биоматериала. Присутствие инфильтратов металлов алюминия и титана было проверено экспериментально методами рентгеновского рассеяния и ядерного магнитного резонанса.

Цель настоящего исследования - теоретически обосновать возможность увеличения энергии водородной связи, существующей между молекулами простых органических комплексов при замещении атома водорода атомами металлов в частности, атомами алюминия, титана и цинка.

Нами выполнены квантово-химические расчеты энергии связи, частоты и интенсивности гармонических колебаний ряда органических ассоциатов (димеров) как с водородной связью, так и с замещением водорода вышеука-

занными атомами легких металлов в газовой и конденсированной средах ( см. таблицу).

Таблица  
Частоты гармонических колебаний, интенсивности ИК- полос и энергии водородной связи в димерах и их металл – замещенных соединений.

Реакция распада	Среда	Наши расчёты			Другие	Эксперимент
		$\omega_{0-x}^*$ см <sup>-1</sup>	I Км/ моль	-ε** Ккал/ моль	-ε** Ккал/ Моль	-ε Ккал/ моль
Димер воды						
$(H_2O)_2 \rightarrow 2H_2O$	газ	3788	299	5.27 (1.32)	2.8 (0.3) <sup>4</sup>	5.28 <sup>1,2</sup>
$(H_2O)_2 \rightarrow 2H_2O$	вода	3662	405	4.79		
$[H_2OAlOH]^{2+} \rightarrow [AlOH]^{2+} + H_2O$		1049	179	97.4		
$[H_2OTiOH]^+ \rightarrow [TiOH]^+ + H_2O$		382	23	24.4		
$[H_2OZnOH]^+ \rightarrow [ZnOH]^+ + H_2O$		550	95	1.06		
Димер вода – аммиак						
$NH_3H_2O \rightarrow NH_3 + H_2O$	газ	3689	517	5.96 (1.23)	6.6 (1.7) <sup>4</sup>	-
$NH_3H_2O \rightarrow NH_3 + H_2O$	вода	3537	915	4.14		
$[NH_3AlOH]^{2+} \rightarrow [AlOH]^{2+} + NH_3$		1022	152	121.35		
$[NH_3TiOH]^+ \rightarrow [TiOH]^+ + NH_3$		394	306	5.18		
$[NH_3ZnOH]^+ \rightarrow [ZnOH]^+ + NH_3$		400	1	13.36		
Димер муравьиной кислоты (открытая структура симметрии C <sub>s</sub> )						
$(CO_2H_2)_2 \rightarrow 2CO_2H_2$	газ	3497	807	10.25 (2.95)	8.72 <sup>5</sup> C <sub>2h</sub>	8.22 <sup>5</sup> C <sub>2h</sub>
$(CO_2H_2)_2 \rightarrow 2CO_2H_2$	муравьиная к-та	3338	1150	3.00		
$[C_2O_4H_3Al]^{2+} \rightarrow [AlCO_2H]^{2+} + CO_2H_2$		830	436	95.51		
$[C_2O_4H_3Ti]^+ \rightarrow [TiCO_2H]^+ + CO_2H_2$		381	100	12.85		
$[C_2O_4H_3Zn]^+ \rightarrow [ZnCO_2H]^+ + CO_2H_2$		344	85	1.0		

\* X= H, Ti, Al, Zn; \*\* в круглых скобках - поправки на неполноту базиса (по модулю);

Квантово-химические расчеты рассматриваемых молекул проводились с использованием программного пакета Gaussian 03W [6]. В качестве расчетного был выбран метод гибридного функционала плотности M05 [7] с базисным набором 6-31G<sup>##</sup>, разработанным нами [8]. Проводилась полная оптимизация

пространственной структуры систем с последующим расчетом термодинамических параметров и ИК- спектров. Отметим, что в энергию связи димеров в газовой среде включены поправки [9], компенсирующие неполноту базисного набора функций, используемого при расчете волновой функции системы. Как видно из приведенных данных, рассчитанные энергии связи в димерах воды и муравьиной кислоты в газовой фазе достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные данные, что позволило нам использовать функционал M05 и базис 6-31G<sup>##</sup> в остальных расчетах.

Для всех рассматриваемых димеров атомы металлов замещали один атом водорода, участвовавший в образовании водородной связи.

Как видно из представленных данных, наибольший рост энергии связи в ряду заместителей Al-Ti-Zn наблюдается для алюминия, что экспериментально подтверждено и в [3]. Соответственно меняется и характеристическая частота колебаний связей O-X, где X=Al, Ti, Zn, как за счёт очевидного изменения приведенной массы, так и за счёт изменения характера химической связи, влияющего на силовые постоянные.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф. Водородная связь: как ее понимать, 2001, Химия, Москва.
2. Соколов Н.Д. Водородная связь, УФН, 1955, *T. L VII, вып. 2,205*
3. Seung-Mo Lee, Eckhard Pippel, Ulrich Gosele, Christian Dresbach, Yong Qin, C. Vinod Chandran, Thomas Brauniger, Gerd Hause, Mato Knez, Greatly Increased Toughness of Infiltrated Spider Silk, *SCIENCE*, 2009. VOL 324,488
4. CCCBDB Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>)
5. H. Choinacki, J. Andzelm, D.Nguyen and W. A. Sokalski, *Computers Gem.* 1995, 19, 3, 181487.
6. Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
7. Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory and Comput.*, 2006, **2**, 364-382.
8. Bolshakov V.I., Rossikhin V.V., Voronkov E.O., Okovytyy S.I., Leszczynski J. *J.Comp.Chem.*, 2007, **28**,778.
9. Alagona, G., and Ghio, C.: *J. Comput. Chem.* 1990, **11**, 930.