

УДК 541.6  
DOI 10.26456/vtchem2022.4.7

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ДИФЕНИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕНДИИМИНА

А.А. Крылов<sup>1</sup>, В.Г. Алексеев<sup>2</sup>, М.А. Феофанова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной медицинской академии, г. Тверь

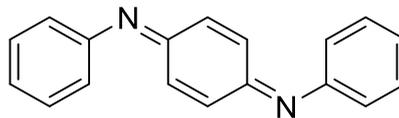
<sup>2</sup>Тверской государственной академии, г. Тверь

Молекулу N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина можно рассматривать как структурный фрагмент макромолекулы полианилина в окисленном состоянии. Сравнительный расчёт структуры этой молекулы проведён методами молекулярной механики, полуэмпирической квантовой механики и *ab initio* (HF и DFT). При расчёте методом DFT использованы функционалы  $\omega$ B97X-D3,  $\omega$ B97M-V,  $\omega$ PBE-D3, M11, M06-HF-D3, BLYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, PW6B95-D3, TPSSh, PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS и базис 6-31G\*\*+++. Показано, что все методы хорошо воспроизводят значения длин связей и валентных углов. Однако, значения торсионных углов, близкие к экспериментальным, обеспечивает применение метода DFT и функционалов PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS. Лучшее соответствие результатов расчёта экспериментальным данным обеспечивает использование функционала B97-D3(BJ).

**Ключевые слова:** полианилин, компьютерное моделирование, метод DFT.

Компьютерное моделирование структуры полупроводниковых полимеров, таких как полианилин (ПАНИ) и его структурные аналоги [1], открывает путь к целенаправленному созданию материалов с заданными свойствами. При этом выбранная методика моделирования должна обеспечивать правильный расчёт не только длин связей и валентных углов, но и торсионных углов между ароматическими циклами, поскольку торсионные углы в макромолекулах полупроводниковых полимеров существенно влияют на электропроводность [2–4]. Однако анализ публикаций по компьютерному моделированию структуры ПАНИ и его аналогов показывает, что вопрос правильного расчёта торсионных углов практически не рассматривался [5–9].

Нами была поставлена задача сделать расчёт структуры молекулы N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина (ДФДИ).



Молекулу ДФДИ можно рассматривать как структурный фрагмент макромолекулы пернигранилина (ПАНИ) в максимально

окисленном состоянии), и на основании полученных результатов сделать вывод о предпочтительном методе расчёта структуры макромолекул ПАНИ и его аналогов. Экспериментальные данные о структуре молекулыДФДИ приведены в работе [10]. По данным РСА фенильные радикалы в молекулеДФДИ копланарны и образуют с плоскостью циклогексадиендиимина угол в  $53.2^\circ$ .

Для построения моделей использовали программу Maestro [11], расчёты выполнены в программах Jaguar [12] и MacroModel [13].

Так как современные расчётные методы хорошо воспроизводят длины связей и валентные углы, при моделировании молекулыДФДИ обращали внимание, прежде всего, на значения торсионных углов. Результаты расчёта методами молекулярной механики с использованием силового поля OPLS4 [14], полуэмпирической квантовой механики с использованием параметрической модели PM7 [15], Хартри–Фока и функционала электронной плотности приведены в таблице. В моделях, рассчитанных методами молекулярной механики, полуэмпирической квантовой механики и Хартри–Фока плоскости фенильных радикалов перпендикулярны плоскости циклогексадиендиимина (рис. 1), что не согласуется с экспериментальными данными.

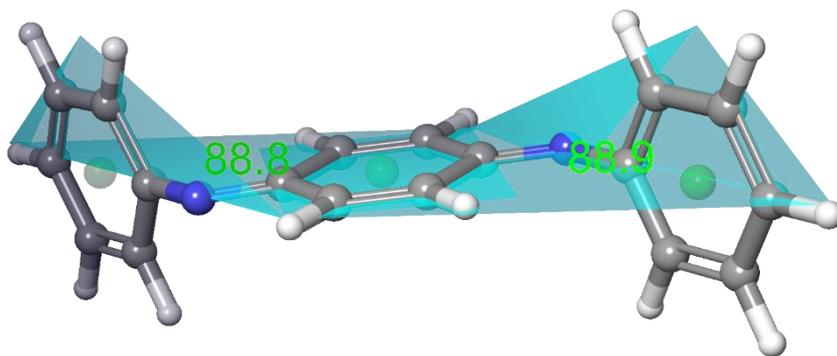


Рис. 1. Изображение модели молекулыДФДИ, рассчитанной методом Хартри–Фока с использованием базиса 6-31G\*\*++. Зелёные шары – центры циклов

Расчёты методом DFT были проведены с использованием различных функционалов, при выборе которых руководствовались рекомендациями работы [16]. Результаты моделирования методом DFT существенно зависят от выбранного функционала. В одних случаях (функционалы  $\omega$ B97X-D3,  $\omega$ B97M-V,  $\omega$ PBE-D3, M11, M06-HF-D3) плоскости фенильных радикалов перпендикулярны плоскости циклогексадиендиимина. В других случаях (функционалы BLYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, PW6B95-D3, TPSSh) значения торсионных углов, близкие к экспериментальным, однако фенильные радикалы не копланарны, что не соответствует экспериментальным данным (рис. 2).

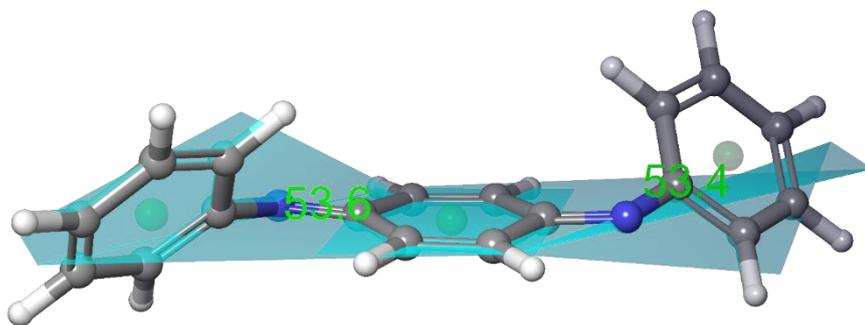


Рис. 2. Изображение модели молекулы ДФДИ, рассчитанной методом DFT / M06-2X-D3 / 6-31G\*\*+-. Зелёные шары – центры циклов

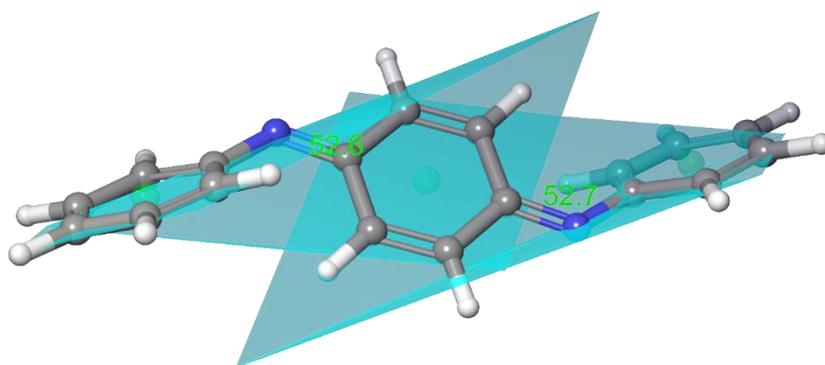


Рис. 3. Изображение модели молекулы ДФДИ, рассчитанной методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G\*\*+-. Зелёные шары – центры циклов

Структура, близкая к экспериментальной, была получена при моделировании с использованием функционалов PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS (рис. 3). С учётом полученных результатов для расчётов моделей макромолекул ПАНИ можно рекомендовать функционал B97-D3(BJ).

Таблица

Торсионные углы и длины связей в моделях молекулы ДФДИ, рассчитанных различными методами

Метод расчёта	Торсионные углы, град	Длина связи, Å												
		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>			
<b>Эксперимент</b>	<b>53,2</b>	<b>1,33</b>	<b>1,46</b>	<b>1,32</b>	<b>1,42</b>	<b>1,37</b>	<b>1,39</b>	<b>1,37</b>	<b>1,37</b>	<b>1,38</b>	<b>1,37</b>	<b>1,37</b>	<b>1,37</b>	<b>1,37</b>
OPLS4	89,8 ; 90,0	1,36	1,45	1,28	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
PM7	89,8 ; 90,0	1,34	1,48	1,29	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
HF	88,8 ; 88,9	1,33	1,48	1,26	1,41	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
ωB97X-D3	61,7 ; 61,7	1,34	1,47	1,28	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
ωB97M-V	62,4 ; 62,7	1,34	1,47	1,28	1,41	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
ωPBE-D3	89,2 ; 89,3	1,34	1,47	1,29	1,41	1,40	1,39	1,40	1,40	1,39	1,40	1,40	1,39	1,40
M11	89,0 ; 89,4	1,34	1,48	1,28	1,41	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-HF-D3	89,0 ; 89,5	1,34	1,48	1,28	1,42	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
BLYP-D3	52,0 ; 52,6	1,37	1,47	1,32	1,40	1,42	1,40	1,41	1,41	1,40	1,41	1,41	1,40	1,42
M05-2X-D3	58,4 ; 58,4	1,34	1,47	1,29	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-D3	52,5 ; 52,9	1,35	1,46	1,29	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
M06-2X-D3	57,8 ; 58,2	1,34	1,47	1,29	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40
PW6B95-D3	53,9 ; 54,3	1,34	1,46	1,29	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40
TPSSh	50,6 ; 51,0	1,36	1,46	1,31	1,40	1,41	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,39	1,41
PBE-D3(BJ)	51,5 ; 51,8	1,36	1,46	1,32	1,39	1,42	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42
<b>B97-D3(BJ)</b>	<b>52,6 ; 52,7</b>	<b>1,36</b>	<b>1,46</b>	<b>1,32</b>	<b>1,39</b>	<b>1,42</b>	<b>1,40</b>	<b>1,40</b>	<b>1,40</b>	<b>1,40</b>	<b>1,40</b>	<b>1,41</b>	<b>1,40</b>	<b>1,42</b>
B3LYP-D3	52,0 ; 52,6	1,35	1,46	1,30	1,40	1,41	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,39	1,41
PBE0-D3	53,9 ; 55,0	1,35	1,46	1,30	1,39	1,41	1,39	1,40	1,40	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40
TPSS	51,1 ; 51,2	1,36	1,46	1,32	1,40	1,42	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42

**Список литературы**

1. Boeva Z.A., Sergeyev V.G. // Polym. Sci. Ser. C. 2014. V.56, P. 144–153. doi: 10.1134/S1811238214010032.
2. Ginder J.M., Epstein A.J. // Physical Review B, 1990. V.41, № 15. P. 10674–10685. doi:10.1103/physrevb.41.10674.
3. Masters J.G., Ginder J.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Journal of Chemical Physics. 1992. V. 96, № 6. P. 4768–4778. doi:10.1063/1.462762.
4. Gao Y.-L., Liu J., Huang D.-H. // Synthetic Metals. 2009. V.159, № 14. P. 1450–1453. doi: 10.1016/j.synthmet.2009.03.024.
5. Alemán C., Ferreira C. A., Torras J., Meneguzzi A., Canales M., Rodrigues M.A.S., Casanovas J. // Polymer. 2008. V.49, № 23. P. 5169–5176. doi: 10.1016/j.polymer.2008.09.023.
6. Mishra A.K., Tandon P.A. // Journal of Physical Chemistry B. 2009. V. 113, № 44. P. 14629–14639. doi:10.1021/jp906799m.
7. Ullah H., Shah A.-H.A., Bilal S., Ayub K. // Journal of Physical Chemistry C. 2013. V. 117, № 45. P. 23701–23711. doi:10.1021/jp407132c
8. Scotland K.M., Oliver K.L. Strong O.K.L., Parnis M., Vreugdenhil A.J. // Canadian Journal of Chemistry. 2022. V. 100, № 2. P. 162–167. doi: 10.1139/cjc-2021-016.
9. Oliveira G.P., Barboza B.H., Batagin-Neto A. // Computational and Theoretical Chemistry. 2022. V. 1207. P. 113526. DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113526.
10. Baughman R.H., Wolf J.F., Eckhardt H., Shacklette L.W. // Synthetic Metals. 1988. V. 25, № 2. P. 121–137. doi: 10.1016/0379-6779(88)90348-7.
11. <https://www.schrodinger.com/products/ms-maestro>
12. <https://www.schrodinger.com/products/ms-jaguar>
13. <https://www.schrodinger.com/products/macromodel>
14. Lu C., Wu C., Ghoreishi D., Chen W., Wang L., Damm W., Harder E.D. // Journal of Chemical Theory and Computation. 2021. V. 17, № 7. P. 4291–4300. doi: 10.1021/acs.jctc.1c00302.
15. Stewart J.J.P. // Journal of Molecular Modeling. 2012. V. 19, № 1. P. 1–32. doi:10.1007/s00894-012-1667-x.
16. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V.19. № 48. P. 32184–32215. doi:10.1039/c7cp04913g.

*Об авторах:*

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич – ассистент кафедры химии, Тверской государственной медицинской университет (170100, г. Тверь, ул. Советская, 4); e-mail: tolya21@yandex.ru

АЛЕКСЕЕВ Владимир Георгиевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и аналитической химии, Тверского государственного университета, химико-технологический факультет (170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35); e-mail: Alekseev.VG@tversu.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета, Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35); e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru

## COMPUTER SIMULATION OF THE STRUCTURE OF THE DIPHENYLCYCLOHEXADIENEDIIMINE MOLECULE

A.A. Krylov<sup>1</sup>, V.G. Alekseev<sup>2</sup>, M.A. Feofanova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tver State Medical University, Tver

<sup>2</sup>Tver State University, Tver

The N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-diphenylcyclohexa-2,5-diene-1,4-diimine molecule can be considered as a structural fragment of the polyaniline macromolecule in the oxidized state. A comparative calculation of the structure of this molecule was carried out using the methods of molecular mechanics, semi-empirical quantum mechanics and *ab initio* (HF and DFT). When calculating by the DFT method, the functionals  $\omega$ B97X-D3,  $\omega$ B97M-V,  $\omega$ PBE-D3, M11, M06-HF-D3, BLYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, PW6B95-D3, TPSSh, PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS and basis 6-31G\*\*++ were used. It is shown that all methods reproduce well the values of bond lengths and bond angles. However, the values of torsion angles close to the experimental ones are ensured by the use of the DFT method and the functionals PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS. The best correspondence between the calculation results and experimental data is ensured by the use of the B97-D3(BJ) functional.

**Keywords:** *polyaniline, computer simulation, DFT method.*