ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 152–160
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 152–160

УДК 544.18

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІ(О-АНІЗИДИНУ)

Н. Журіна*, Я. Ковальський, В. Дутка, О. Аксіментьєва

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
**e-mail: nataliia.zhurina@lnu.edu.ua*

Проведено квантово-хімічні розрахунки будови о-анізидину та його олігомерів, що складаються з 2–10 мономерних ланок. За допомогою напівемпіричного методу PM7 досліджено залежність основних термодинамічних параметрів (теплота утворення, ентропія, енергія Гіббса) та електронних властивостей (енергій граничних орбіталей) від кількості структурних фрагментів. Проаналізовано, як змінюються ці характеристики зі збільшенням довжини олігомерного ланцюга, та виявлено основні закономірності. Розрахунок фрагментів з 10 ланок о-анізидину можна перенести на макромолекули полімеру.

Ключові слова: електропровідні полімери, полі(о-анізидин), олігомери, квантово-хімічні розрахунки.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.152

1. Вступ

Електропровідні полімери є одним із пріоритетних об’єктів дослідження сучасної хімії та матеріалознавства. Завдяки унікальному поєднанню напівпровідникових властивостей та технологічності їх застосовують у створенні сенсорів [1, 2], антикорозійних покриттів [3, 4], органічних світлодіодів [5] та інших функціональних матеріалів [6].

Одним із найвідоміших представників цього класу сполук є поліанілін. Його популярність зумовлена поєднанням високої стабільності, електропровідності та низької вартості синтезу [7–9]. Однак значний інтерес становлять і його похідні, зокрема полімери, отримані з алкоксизаміщених анілінів. Полі(о-анізидин), що є похідним поліаніліну з метоксигрупою (-OCH_3) в орто-положенні бензенового кільця, демонструє покращену розчинність в органічних розчинниках, що суттєво спрощує його переробку та формування плівок [10–13]. Наявність метоксигрупи також впливає на електронну структуру та, як наслідок, на електрохімічні й оптичні властивості полімеру [14].

Для прогнозування властивостей та розуміння взаємозв’язку “структура-властивість” у таких складних системах ефективним інструментом є методи комп’ютерного моделювання. Квантово-хімічні розрахунки дають можливість отримати дані про просторову будову макромолекул, розподіл електронної густини та розрахувати основні термодинамічні параметри, що є важливим для синтезу нових матеріалів. Одним з ефективних підходів до квантово-хімічного опису великих π-спряжених систем є напівемпіричні методи, які базуються на параметризації

© Журіна Н., Ковальський Я., Дутка В. та ін., 2026

інтегралів електронної взаємодії та допомагають суттєво зменшити обчислювальні витрати [15]. На відміну від методів ab initio, застосування яких є обмеженим через високу обчислювальну складність, напівемпіричні методи забезпечують можливість повної оптимізації геометрії та аналізу електронної структури довгих олігомерних ланцюгів.

Метод PM7 є сучасною версією напівемпіричних підходів і перевершує попередні методи (AM1, PM3, PM6) завдяки покращеній параметризації та врахуванню корекцій на дисперсійні взаємодії й водневі зв'язки [16]. Це є критично важливим для коректного опису конформаційної гнучкості та міжфрагментних взаємодій у заміщених поліанілінах, зокрема полі(о-анізидині), де наявні як ароматичні фрагменти, так і полярні метокси-групи.

Мета нашої праці – проведення квантово-хімічного моделювання структури макромолекули полі(о-анізидину) та розрахунок її основних термодинамічних та електронних характеристик.

2. Матеріали та методика проведення квантово-хімічних розрахунків

Квантово-хімічне моделювання будови о-анізидину та його олігомерів (n = 2–10) за умов вакууму проводили з використанням програмного комплексу MOPAC2016 [17]. Розрахунки виконували напівемпіричним методом PM7. Початкову геометрію молекул створювали та візуалізували за допомогою графічного інтерфейсу Winmostar [18]. Ці програми є у вільному доступі [17, 18]. Для кожної структури проводили повну оптимізацію геометрії з коефіцієнтом нормування за енергією 0,01 ккал/моль·Å. За результатами розрахунків аналізували основні термодинамічні параметри (теплота утворення, ентропія, енергія Гіббса), а також електронну структуру (енергії граничних молекулярних орбіталей).

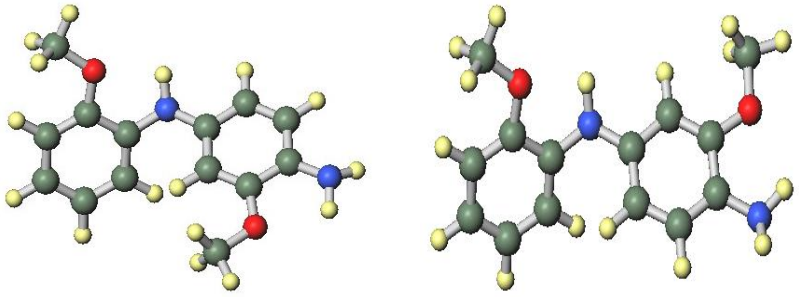
3. Результати досліджень та їх обговорення

Перед початком моделювання олігомерних ланцюгів було проведено верифікацію обраної методики шляхом зіставлення розрахункових параметрів мономера о-анізидину з відомими літературними даними.

Розрахунок теплоти утворення методом PM3 дає величину −63,26 кДж/моль [19], що добре узгоджується з отриманим нами значенням −66,4 кДж/моль. Певна розбіжність з експериментальними даними калориметрії (−46,0 кДж/моль [20]), ймовірно, пов'язана з відмінностями в агрегатному стані: експериментальні значення наведено для конденсованої фази, тоді як моделювання виконували для ізольованої молекули у вакуумі.

Також простежується кореляція між розрахованою енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) $E_{НОМО}$ = −8,435 еВ та даними попередніх досліджень ($E_{НОМО}$ = −8,566 еВ [19]), що підтверджує коректність відтворення електронної будови мономера методом PM7.

Важливим кроком у моделюванні олігомерних ланцюгів є визначення найбільш стабільної геометрії базового фрагмента – димеру о-анізидину. Через можливість обертання навколо міжмономерного зв'язку C–N димер може існувати у різних просторових конформаціях. Основними з них є анти-конформація (рис. 1, *а*), де об'ємні метокси-групи та бензенові кільця максимально розведені у просторі, та син-конформація (рис. 1, *б*), де вони зближені.



а *б*

Рис. 1. Можливі конформації димеру о-анізидину: *а* – анти-конформація; *б* – син-конформація
Fig. 1. Possible conformations of the o-anisidine dimer: *a* – anti-conformation; *b* – syn-conformation

Для того, щоб оцінити відносну стабільність конформерів та енергетичний бар'єр переходу між ними, було проведено сканування потенційної енергетичної поверхні димеру о-анізидину від зміни координати реакції. Розраховано залежність теплоти утворення димеру від значення двогранного кута C–N–C–C під час обертання одного мономерного фрагмента стосовно іншого. Результати цього сканування зображено на рис. 2.

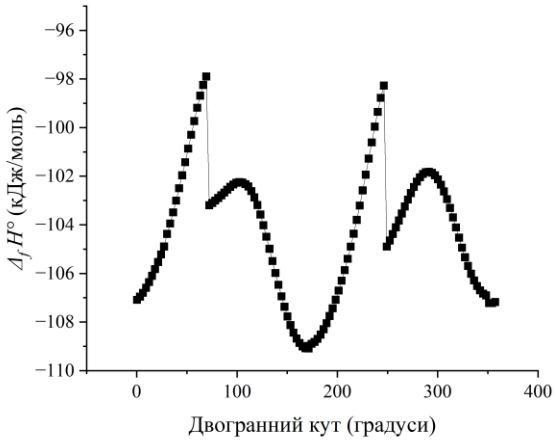


Рис. 2. Залежність теплоти утворення димеру о-анізидину від двогранного кута
Fig. 2. Dependence of the heat of formation of the o-anisidine dimer on the dihedral angle

Різниця в енергії між цими двома стабільними станами є незначною, близько 2 кДж/моль. Енергетичні бар'єри (піки при ~70 та ~246°), що відповідають перехідним станам, також є відносно невисокими (близько 10–12 кДж/моль). За кімнатної температури відбувається легкий та швидкий перехід між конформерами, тому димер існує у вигляді їхньої динамічної суміші, що свідчить про високу конформаційну гнучкість димерного фрагмента.

Отже, проведений конформаційний аналіз показує, що хоча молекула і є гнучкою, глобальному енергетичному мінімуму відповідає анти-конформація (рис. 1, *а*). Оскільки врахування повної конформаційної гнучкості для олігомерів аж до $n = 10$ є надзвичайно ресурсозатратним, саме цю найбільш термодинамічну вигідну структуру було використано як базовий фрагмент для подальших розрахунків. На основі цього було послідовно згенеровано та оптимізовано гомологічний ряд олігомерів о-анізидину зі збільшенням кількості ланок до 10. Отримані результати для 10 ланок можна перенести на макромолекули, які містять багато ланок.

Результати обчислень термодинамічних параметрів та електронних властивостей о-анізидину та його олігомерів наведено у таблиці. Крім енергетичних характеристик, для кожної структури було розраховано потенціал іонізації (I_x), а також геометричні параметри − площу молекулярної поверхні (S) та об'єм (V), визначені в наближенні COSMO. Розрахунок проводили послідовно додаючи ланки о-анізидину до утвореного олігомеру.

Термодинамічні та електронні параметри о-анізидину та його олігомерів
Thermodynamic and electronic parameters of o-anisidine and its oligomers

Кількість ланок	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta_f H°$, кДж/моль	−66,4	−108,9	−160,1	−212,8	−266,3	−320,1	−374,1	−428,3	−482,6	−536,9
$\Delta S°$, Дж/(моль·К)	380,9	581,0	780,6	975,9	1170,1	1365,7	1564,0	1760,2	1955,7	2145,9
$\Delta G°$, кДж/моль	−180,0	−282,2	−392,8	−503,7	−615,1	−727,3	−840,5	−953,1	−1065,7	−1176,7
C_p, Дж/(моль·К)	143,4	282,7	420,6	559,1	697,6	836,2	975,1	1113,6	1252,3	1391,0
D, Д	1,094	2,355	6,028	9,641	13,415	17,377	21,300	25,267	29,305	34,532
I_x, еВ	8,435	7,532	7,383	7,273	7,210	7,169	7,142	7,123	7,109	7,087
$E_{НОМО}$, еВ	−8,435	−7,532	−7,383	−7,273	−7,210	−7,169	−7,142	−7,123	−7,109	−7,087
E_{LUMO}, еВ	0,211	0,024	−0,220	−0,330	−0,395	−0,437	−0,465	−0,485	−0,499	−0,511
S, Å^2	160,9	277,5	389,1	501,5	614,1	726,4	838,8	950,7	1062,7	1174,7
V, Å^3	157,4	297,0	446,7	590,8	741,0	893,4	1043,6	1196,8	1352,6	1505,9
ΔE, еВ	8,646	7,556	7,163	6,943	6,815	6,732	6,677	6,638	6,610	6,576

Для оцінки термодинамічної стабільності цього гомологічного ряду було розраховано основні термодинамічні параметри, зокрема теплоту утворення ($\Delta_f H°$) та енергію Гіббса ($\Delta G°$).

Як бачимо з наведених даних, простежується чітка лінійна залежність для обох параметрів. Збільшення довжини ланцюга приводить до монотонного та лінійного зменшення як теплоти утворення, так і енергії Гіббса. Звідси випливає, що процес формування молекули є термодинамічно вигідним.

Для розуміння електронних властивостей π-спряжених систем важливим є аналіз енергій граничних молекулярних орбіталей: вищої зайнятої (ВЗМО, $E_{НОМО}$)

та нижчої вільної (НВМО, E_{LUMO}). Їхня різниця, відома як енергетична щілина (ΔE), визначає оптоелектронні властивості матеріалу. Залежність ширини забороненої зони від кількості мономерних ланок наведено на рис. 3.

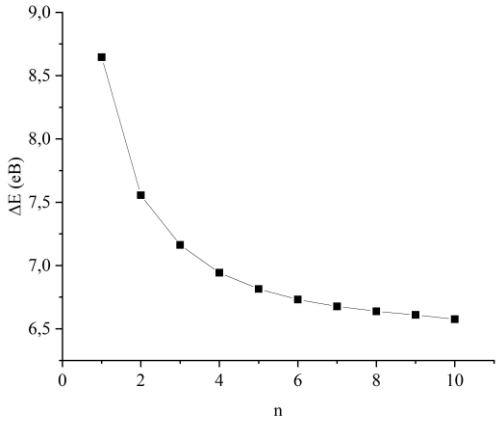
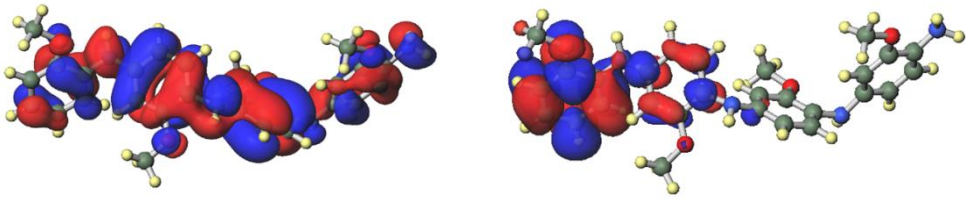


Рис. 3. Залежність ширини забороненої зони (ΔE) від кількості мономерних ланок (n) в олігомерах полі(о-анізидину)
Fig. 3. Dependence of the energy gap (ΔE) on the number of monomer units (n) in poly(o-anisidine) oligomers

Як і очікувалося для π-спряжених систем, зі збільшенням довжини ланцюга простежуються чіткі закономірності. Енергія ВЗМО зростає (стає менш негативною), збільшуючись від 8,435 еВ для мономера до −7,087 еВ для декамера. Енергія НВМО знижується від +0,211 до −0,511 еВ. Унаслідок цього відбувається закономірне звуження енергетичної щілини з 8,646 еВ для мономера до 6,576 еВ для декамера.

Формування єдиної π-спряженої системи зі збільшенням довжини олігомерного ланцюга ілюструє аналіз молекулярних орбіталей. Як бачимо з рис. 4, *а*, орбіталь HOMO-1 для тетрамеру демонструє чітку делокалізацію вздовж усього молекулярного ланцюга. Це візуально підтверджує, що окремі мономерні ланки ефективно взаємодіють між собою, що і є причиною закономірного зменшення енергетичної щілини.



а *б*

Рис. 4. Молекулярні орбіталі HOMO-1 (*а*) і LUMO+1 (*б*) для тетрамеру
Fig. 4. The HOMO-1 (*a*) and LUMO+1 (*b*) molecular orbitals for the tetramer

Окрім аналізу орбіталей, було досліджено дипольний момент (D) як інтегральну характеристику полярності молекул. Розрахунки показали, що він закономірно зростає зі збільшенням n, що свідчить про адитивне складання дипольних моментів окремих ланок та формування загального макродиполя.

Природу цієї полярності ілюструє мапа молекулярного електростатичного потенціалу (ESP). Зокрема, на рис. 5 зображено мапу ESP для тетрамеру.

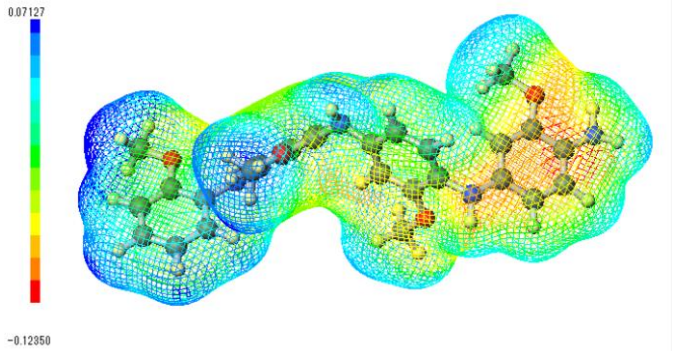


Рис. 5. Мапа молекулярного електростатичного потенціалу (ESP) для тетрамеру
Fig. 5. Molecular electrostatic potential (ESP) map for the tetramer

Як бачимо з мапи, області з підвищеною електронною густиною (негативний потенціал, червоний колір) чітко локалізовані поблизу найбільш електронегативних атомів. Натомість зони з дефіцитом електронів (позитивний потенціал, синій колір) зосереджені біля атомів гідрогену аміногруп та метокси-груп. Аналіз розподілу парціальних зарядів (за Маллікеном) уточнює ці результати. Він показує, що найбільш негативний заряд зосереджений на атомах нітрогену (~ −0,48 е для внутрішніх і ~ −0,60 е для термінального). Значна негативна густина також накопичується у π-системі бензольного кільця, що пояснюється резонансним ефектом сусідніх донорних груп (-NH- та -OCH_3). Це проявляється у негативних зарядах на незаміщених атомах карбону в орто- та пара-позиціях стосовно донорних груп (~ −0,41 е та ~ −0,33 е відповідно). Порівняно менші негативні заряди простежуються на атомах оксигену в метокси-групах (~ −0,33 е). На противагу цьому, найбільший позитивний заряд зосереджений на атомах гідрогену внутрішніх NH- ланок, де він сягає ~ +0,32 е.

Такий виражений розподіл заряду не лише підтверджує дані про високий дипольний момент (таблиця), а й має важливе практичне значення. Наявність цих полярних, негативно заряджених центрів робить олігомер здатним до специфічних міжмолекулярних взаємодій, зокрема до утворення водневих зв’язків. Саме це добре узгоджується з головною властивістю полі(о-анізидину), згаданою у вступі, − його покращеною розчинністю в полярних органічних розчинниках порівняно з поліаніліном.

Варто зазначити, що абсолютні значення енергетичної щілини, розраховані напівемпіричним методом PM7, мають переважно теоретичний характер. Однак самі тенденції (звуження щілини, делокалізація орбіталей та зростання дипольного моменту) є фізично коректними і чітко ілюструють формування властивостей полімеру під час переходу від мономера до олігомерів.

4. Висновки

Проведено квантово-хімічне моделювання гомологічного ряду олігомерів о-анізидину напівемпіричним методом PM7. Конформаційний аналіз димеру підтвердив високу гнучкість ланцюга, що свідчить про існування макромолекули у вигляді суміші багатьох конформерів з близькими енергіями. Виявлено основні закономірності "структура-властивість" зі збільшенням довжини ланцюга. Процес полімеризації є термодинамічно вигідним, що підтверджується монотонним лінійним зменшенням теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$) та енергії Гіббса (ΔG°) олігомерів. Відбувається закономірне звуження енергетичної щілини (ΔE) внаслідок делокалізації π-електронів, що проявляється у зміні значень енергій ВЗМО та НВМО. Розрахунки дипольного моменту та аналіз карт ESP підтвердили високу полярність макромолекул. Ця полярність пояснює здатність полімеру до специфічних міжмолекулярних взаємодій (наприклад, утворення водневих зв'язків) та сприяє його покращеній розчинності в полярних органічних розчинниках.

---

1. *Aksimentyeva O., Tsizh B., Holyaka R.* Modern trends in the design of sensitive layers for optical sensors of toxic substances // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2024. Vol. LXXV. P. 144−151 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.144
2. *Dong R., Yang M., Zuo Y., Liang L., Xing H., Duan X., Chen S.* Conducting polymers-based gas sensors: principles, materials, and applications // Sensors. 2025. Vol. 25, No. 9. Art. 2724. DOI: https://doi.org/10.3390/s25092724
3. *Goyal M., Singh K., Bhatnagar N.* Conductive polymers: a multipurpose material for protecting coating // Prog. Org. Coat. 2024. Vol. 187. Art. 108083. DOI: https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108083
4. *Cao Y., Zhu L., Chen S., Fang J., Liang L., Shen Y.* Conducting polymers based composite materials towards anticorrosion applications // Synth. Met.. 2024. Vol. 309. Art. 117769. DOI: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117769
5. *Xu J., Du K., Peng F.* et al. Highly conductive polymer electrodes for polymer light-emitting diodes // npj Flex Electron. 2024. Vol. 8, No. 38. DOI: https://doi.org/10.1038/s41528-024-00324-0
6. *Namsheer K, Chandra Sekhar R.* Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications // RSC Adv. 2021. Vol. 11, No. 10. P. 5659–5697. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/D0RA07800J
7. *Sharma N., Singh A., Kumar N., Tiwari A., Lal M., Arya S.*. A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications // J. Mat. Sci. 2024. Vol. 59. P. 1−39. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z
8. *Babel V., Hiran B. L.* A review on polyaniline composites: synthesis, characterization, and applications // Polym. Compos.. 2021. Vol. 42, No. 7. P. 3142–3157. DOI: https://doi.org/10.1002/pc.26048
9. *Banjar M. F.* et al. Synthesis and characterization of a novel nanosized polyaniline // Polymers. 2023. Vol. 15, No. 23. Art. 4565. DOI: https://doi.org/10.3390/polym15234565
10. *Vispute K., Mukke A., More A.* Poly(o-anisidine), its composites, derivatives and applications: a review // Polym. Adv. Technol. 2023. Vol. 35, No. 1. P. 266–271. DOI: https://doi.org/10.1002/pat.6218

11. *Khamngoen K., Paradee N., Sirivat A.* Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine nanoparticles // J. Polym. Res. 2016. Vol. 23, No. 9. Art. 181. DOI: https://doi.org/10.1007/s10965-016-1073-7
12. *Ahmad M. N.* et al. Improving the thermal behavior and flame-retardant properties of poly(o-anisidine)/MMT nanocomposites incorporated with poly(o-anisidine) and clay nanofiller // Molecules. 2022. Vol. 27, No. 17. Art. 5477. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules27175477
13. *Rawat N. K., Pathan S., Sinha A. K., Ahmad S.* Conducting poly(o-anisidine) nanofibre dispersed epoxy-siloxane composite coatings: synthesis, characterization and corrosion protective performance // New J. Chem. 2016. Vol. 40. P. 803–817. DOI: https://doi.org/10.1039/C5NJ02295A
14. *Ozdemir C., Can H., Colak N., Guner A.* Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)] // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 99, No. 5. P. 2182–2192. DOI: https://doi.org/10.1002/app.22718
15. *Jensen F*. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed. John Wiley & Sons, 2017. 667 p.
16. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Mol. Model. 2013. Vol. 19. P. 1–32. DOI: https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x
17. *Stewart J. J. P.* Program Package MOPAC2016 (http://www.openmopac.net).
18. *Senda N.* Program Package Winmostar (http://winmostar.com)
19. *Koval'chuk E. P., Stratan N. V., Reshetnyak O. V., Błażejowski J., Whittingham M. S.* Synthesis and properties of the polyanisidines // Solid State Ionics. 2001. Vol. 141–142. P. 217–224. DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00748-2
20. *Contineanu I., Ionescu T., Marchidan D. I.* The enthalpies of combustion and formation of o-anisidine, o-acetanisidide, 4-nitro-o-anisidine and 5-nitro-o-anisidine // Revue Roumaine de Chimie. 1992. Vol. 37. P. 1111–1123.

MOLECULAR MODELING OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF POLY(O-ANISIDINE) MACROMOLECULES

N. Zhurina[*], Ya. Kovalskyi, V. Dutka, O. Aksimentyeva

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
[*]e-mail: nataliia.zhurina@lnu.edu.ua

Poly(o-anisidine), a derivative of polyaniline, is a promising conducting polymer distinguished by its enhanced solubility in organic solvents, which simplifies its processing. To fundamentally understand the relationship between its molecular structure and key properties, this work presents a comprehensive quantum-chemical study of o-anisidine and its oligomers (n = 2–10) using the semi-empirical PM7 method.

The study began with a conformational analysis of the dimer. Scanning the potential energy surface for rotation around the C-N bond confirmed the high flexibility of the chain. The anti-conformation was identified as the most thermodynamically stable global minimum (by ~2 kJ/mol) and was subsequently used as the base structure for building longer oligomers.

The dependence of key thermodynamic and electronic parameters on the oligomer chain length (n) was investigated. A monotonic linear decrease in the Gibbs free energy (ΔG°) and heat of formation ($\Delta_f H^{\circ}$) with increasing n was observed, confirming that the polymerization process is thermodynamically favorable under standard conditions.

Analysis of the frontier molecular orbitals demonstrated the formation of an effective π-conjugated system. As the chain length increases, the E_{HOMO} level systematically increases and the E_{LUMO} level decreases, leading to a regular narrowing of the energy gap (ΔE).

Furthermore, the calculations revealed a nearly linear increase in the dipole moment with the growth of the oligomer chain, indicating a high overall polarity of the macromolecule. The analysis of the Molecular Electrostatic Potential (ESP), supported by Mulliken charge analysis, revealed a clear hierarchy of negative charge localization. The strongest negative centers were identified on the nitrogen atoms, followed by significant charge accumulation on the aromatic carbons due to the resonance effect. A comparatively smaller negative charge resides on the oxygen atoms. The most positive regions were precisely located on the hydrogen atoms of the inner -NH- groups. Such a distinct charge separation facilitates specific intermolecular interactions, particularly hydrogen bonding, which provides a consistent explanation for the experimentally observed enhanced solubility of poly(o-anisidine) in polar organic solvents compared to its unsubstituted polyaniline analogue.

Keywords: conducting polymers, poly(o-anisidine), oligomers, quantum-chemical calculations.

Отримано 10.11.2025;
в остаточному вигляді – 23.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.