

УДК 541.64:539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР ЭФИРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

© 2001 г. Г. В. Королев*, А. А. Ильин**, М. Е. Соловьев**,
М. М. Могилевич***, Е. С. Евлонова**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

***Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Поступила в редакцию 27.09.2000 г.
Принята в печать 12.03.2001 г.

Методом молекулярной механики в параметризации MM2 проведено компьютерное моделирование ассоциативных структур и определены энергии межмолекулярных взаимодействий эфиров в гомологических рядах *n*-алкилакрилатов и *n*-алкилметакрилатов. Показано, что высшие алкилакрилаты и алкилметакрилаты, начиная с бутиловых эфиров, способны образовывать регулярные ассоциаты, в которых молекулы эфиров (их углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) взаимно позиционно и ориентационно упорядочены. Такие регулярные ассоциативные структуры отождествлены с кинетически активными ассоциатами, которые ранее постулировались в модели ассоциатов-заготовок для интерпретации ряда кинетических аномалий в радикальной полимеризации (мет)акрилатов. Величины энергии межмолекулярных взаимодействий возрастают в гомологических рядах акрилатов и метакрилатов с увеличением размера алкильного фрагмента молекул, благоприятствуя кинетическому проявлению ассоциативных структур в полимеризации высших алкил(мет)акрилатов.

При радикальной полимеризации некоторых мономеров и олигомеров неоднократно отмечались нетривиальные кинетические эффекты. Резкое ускорение полимеризации некоторых виниловых мономеров при переходе из твердого состояния в жидкое впервые было интерпретировано Семеновым в рамках представлений об ассоциатах-заготовках [1]. Ассоциаты-заготовки – это достаточно стабильные ассоциаты с регулярной ассоциативной структурой, в которой молекулы мономеров располагаются в порядке, благоприятствующем протеканию полимеризации благодаря строго взаимной ориентации молекул и их двойных связей. Впоследствии аномалии в кинетике полимеризации, интерпретированные с учетом ассоциатов-заготовок, были установлены

также для некоторых олигоэфириллатов в области температур намного выше температур плавления мономеров [2, 3]. В случае полимеризации высших алкилакрилатов в массе имеют место аномально высокие скорости полимеризационного процесса, снижающиеся до нормы при разбавлении реакционной среды инертными растворителями [4].

Компьютерное моделирование ассоциативных структур мономеров и олигомеров позволяет проверить возможность образования регулярных ассоциативных структур (ассоциатов-заготовок) и определить соединения, при радикальной полимеризации которых следует ожидать кинетического проявления ассоциативной структуры реакционной среды.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование ассоциативных структур эфиров

E-mail: ilyin@future.ystu.yar.ru (Ильин Александр Алексеевич).

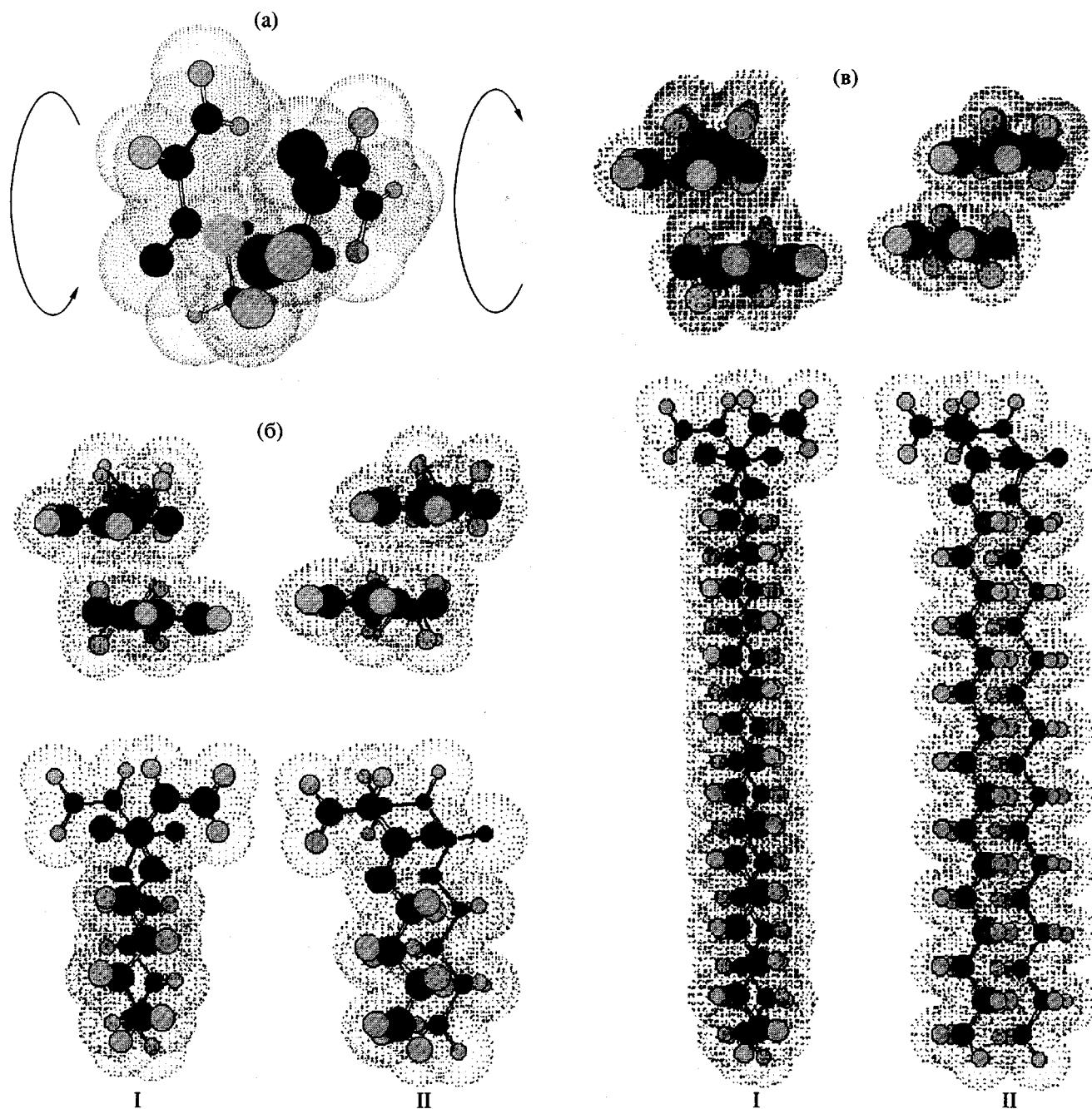


Рис. 1. Димеры МА (а), БА (б) и ЦА (в) в минимуме стерической энергии: I – антисимметричный димер, II – симметричный димер.

акрилового ряда строения $\text{CH}_2=\text{CRCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ в гомологических рядах n -алкилакрилатов ($\text{R}=\text{H}$) и n -алкилметакрилатов ($\text{R}=\text{CH}_3$) от метиловых ($n=0$) до цетиловых ($n=15$) эфиров путем расчета пространственного расположения молекул, составляющих ассоциат, в минимуме потенциальной энергии. Количество молекул в ассоциате варьировалось от 2 до 32. Вычисление равновесных конформаций ассоциатов (мет)акрилатов прово-

дили методом молекулярной механики в параметризации MM2 [5, с. 9; 6].

Стерическую энергию E молекул, составляющих ассоциат, рассчитывали в рамках молекулярной механики в виде следующей суммы взаимодействий:

$$E = E_b + E_\theta + E_{b\theta} + E_\phi + E_{nb}$$

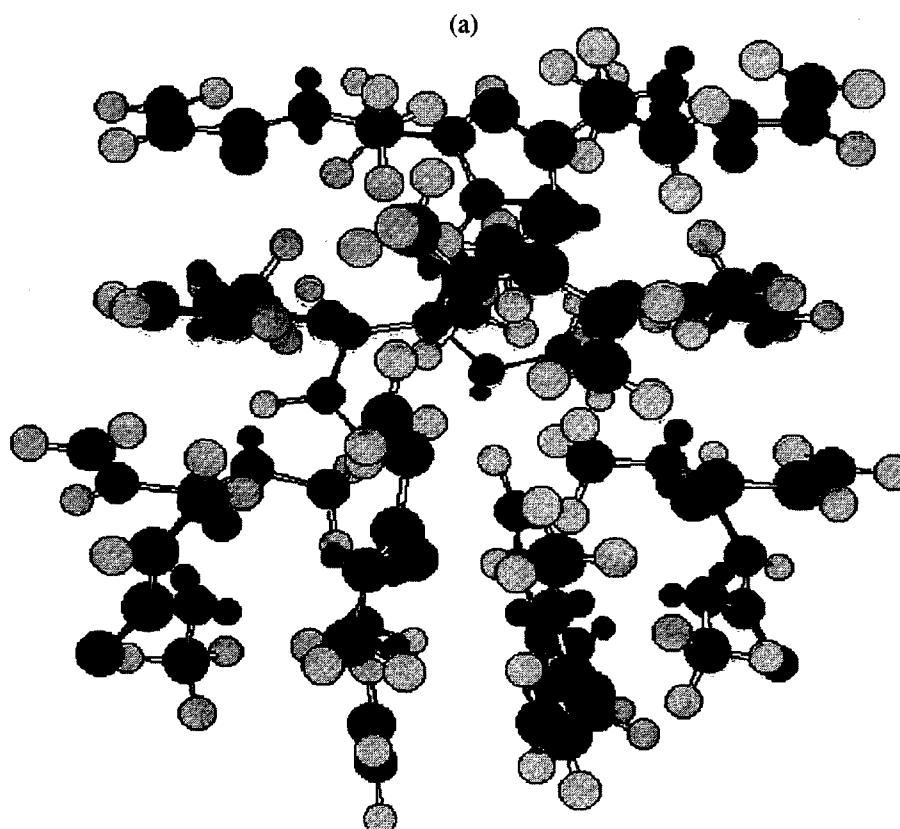


Рис. 2. Ассоциаты МА (а), БА (б) и ЦА (в) из 16 молекул в минимуме стерической энергии.

Здесь E_b – энергия растяжения валентно связанных атомов; E_θ – энергия деформации валентных углов; $E_{b\theta}$ – поправка, связанная с изменением длины связей при изменении валентных углов; E_ϕ – энергия внутреннего вращения; E_{nb} – энергия невалентных взаимодействий. Последний член включает ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия. Отдельные вклады вычисляли по общепринятым в молекулярной механике формулам [5]. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия определяли с использованием потенциала 6-эксп.

В процессе минимизации рассчитывали стерическую энергию одной изолированной молекулы E_{S1} , молекул в ассоциате E_{SA} и энергию ММВ, приходящуюся на одну молекулу E_{MMB} в ассоциате

$$E_{MMB} = \frac{nE_{S1} - E_{SA}}{n},$$

где n – число молекул в ассоциате.

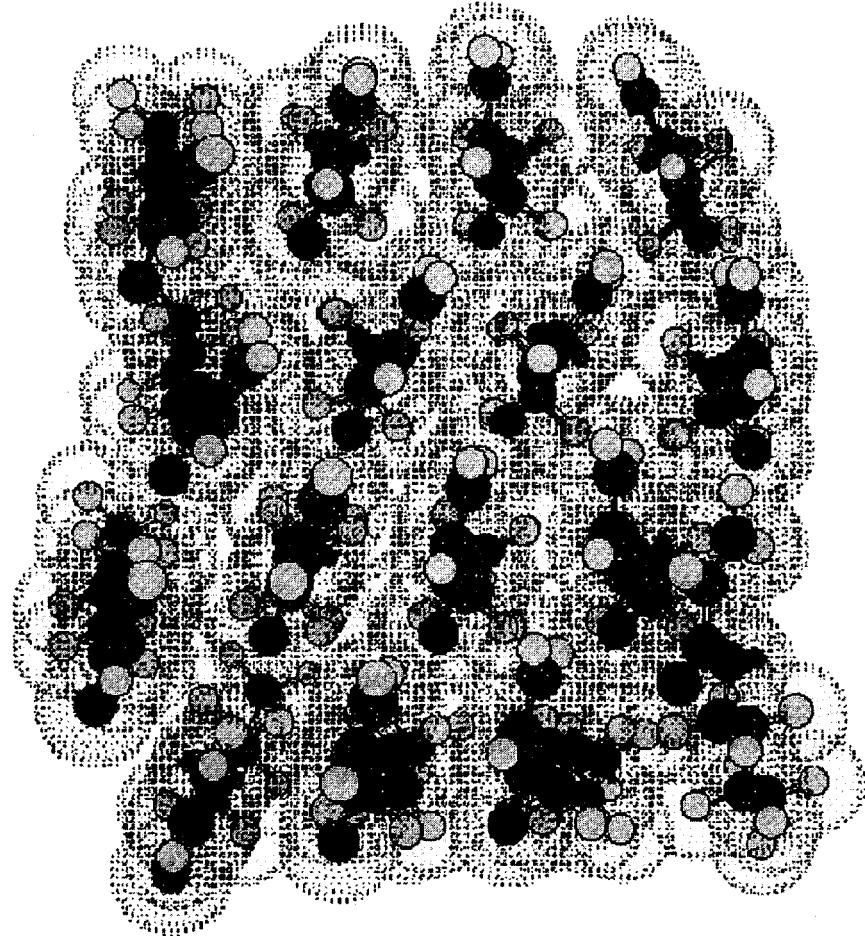
Минимизацию стерической энергии ассоциата проводили с использованием рандомизации: поиск минимума энергии осуществлялся из различных случайным образом выбранных начальных положений молекул. Таким образом были определены наиболее стабильные конформеры.

На рис. 1 приведены простейшие ассоциативные структуры (димеры) метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и цетилакрилата (ЦА).

Димеры МА имеют плоскостную структуру: молекулы располагаются в плоскостях, параллельных друг другу (рис. 1а). В таком димере существует несколько локальных минимумов стерической энергии E_{SA} (по крайней мере 6–8) в зависимости от двугранного угла поворота молекул, рассчитанного, например, между положением связей С=О двух молекул. При этом разница значений E_{SA} между локальными и глобальным минимумами составляет не более 4 кДж/моль для димера МА и 6 кДж/моль для димера метилметакрилата (ММА). Это, вероятно, указывает на наличие внутриплоскостного вращения молекул МА (ММА) без разрушения димеризованных структур. Вполне очевидно, что такие ассоциативные структуры не могут влиять на кинетику радикальной полимеризации.

С увеличением числа групп CH_2 в алкильном фрагменте молекул, т.е. при переходе от МА к БА и тем более к ЦА, усиливается дисперсионное ММВ “выпрямленных” алкильных фрагментов молекул, стабилизирующее образование ассоциа-

(б)



(в)

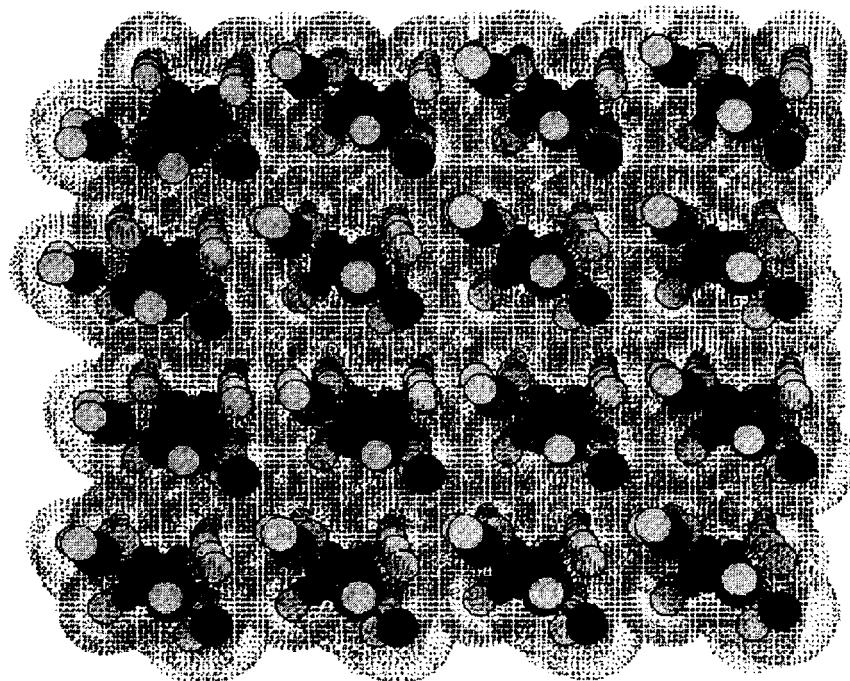


Рис. 2. Окончание.

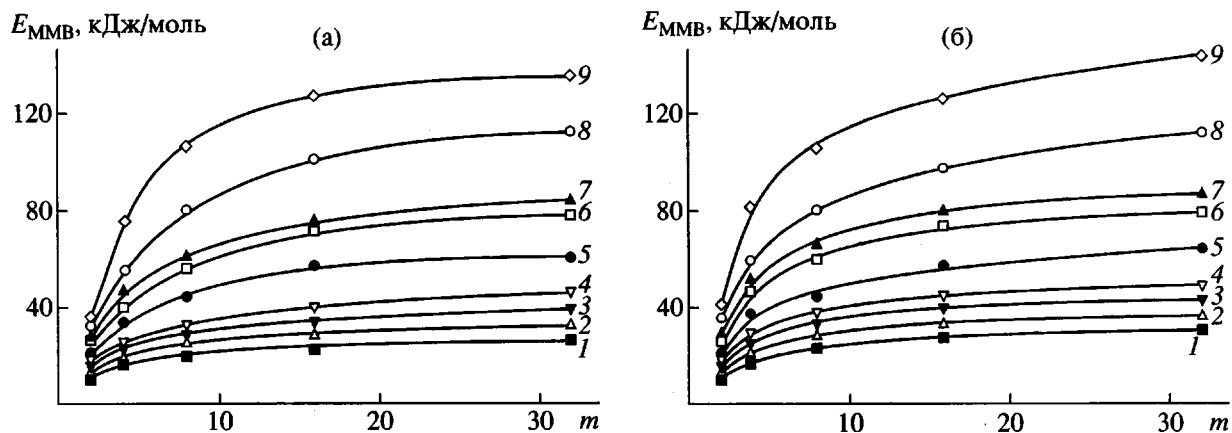


Рис. 3. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия E_{MMB} акрилатов (а) и метакрилатов (б) от числа молекул в ассоциате m . $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $X = \text{H}$ или CH_3 ; $n = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 7 (6), 8 (7), 11 (8) и 15 (9).

тов с симметрично и антисимметрично расположеными молекулами (двуугранный угол $\theta_{\text{C}=\text{O}\dots\text{C}=\text{O}}$ близок либо к 0, либо к 180°) (рис. 1б, 1в).

Аналогичную структуру имеют димеры ММА, бутилметакрилата (БМА) и цетилметакрилата (ЦМА).

Энергия межмолекулярных взаимодействий, оцененная двумя независимыми методами

n	E_{MMB} , кДж/моль	ΔH_v° , кДж/моль	ε , %
0	28.61	32.91	13.07
	31.80	38.51	17.42
1	32.20	37.65	14.48
	34.57	43.25	20.07
2	39.09	42.39	7.78
	41.10	47.99	14.36
3	43.39	47.39	8.44
	47.64	52.99	10.10
5	59.12	56.61	4.25
	63.02	62.21	1.29
7	73.09	66.09	9.58
	78.23	71.69	8.36
8	83.29	70.83	14.96
	85.09	76.43	10.18
11	106.58	85.05	20.20
	110.41	90.65	17.90
15	138.55	104.01	24.93
	141.91	109.61	22.76

Примечание. ε – относительная ошибка. В числителе даны значения для $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, в знаменателе – для $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$.

Переход от димеров к ассоциатам большего размера (16 или 32 молекулы) еще более наглядно демонстрирует тип образующихся структур и возможности проявления их в кинетике радикальной полимеризации. Как видно, в минимизированном по стерической энергии ассоциате МА (ММА), состоящем из 16 молекул (рис. 2а) достаточно трудно выделить регулярные участки более крупного размера, чем димеры. Ассоциативные структуры МА (ММА) не могут быть кинетически активными, так как расположение двойной связи в димерах МА (ММА) носит многовариантный характер.

По мере увеличения числа групп CH_2 в молекулах (мет)акрилатов возрастает роль алкильного фрагмента в процессах упорядочивания молекул в ассоциатах. Взаимная ориентация алкильных фрагментов молекул БА (БМА) приводит к ориентации двойных связей в ассоциате (рис. 2б), что в принципе указывает на возможность кинетического проявления ассоциативных структур в радикальной полимеризации БА (БМА) при соблюдении условия $\tau \geq t_x$ (τ – время жизни ассоциата; t_x – характерное время химического акта роста цепи).

Еще сильнее структурирующая роль алкильных фрагментов молекул проявляется в ЦА (ЦМА) (рис. 2в), молекулы которых образуют регулярные ассоциаты в форме пачечных структур. Молекулы мономеров в таких ассоциатах позиционно и ориентационно упорядочены со строгой взаимной ориентацией углеводородных фрагментов, сложноэфирных групп и двойных связей. Такая взаимоориентация может приводить к уменьшению стерических препятствий в реакции роста полимерных цепей [6, с. 12] и таким образом существенно ускорять полимеризацию. Разбавление ре-

акционной системы растворителем, естественно, приводит к разрушению ассоциатов и к дезориентации двойных связей относительно друг друга.

При минимизации стерической энергии в процессе поиска термодинамически наиболее выгодной структуры ассоциатов были определены энергии межмолекулярного взаимодействия E_{MMB} молекул эфиров акрилового ряда (таблица). Значения E_{MMB} сначала резко возрастают с увеличением числа молекул в ассоциате, а затем стремятся к некоторому пределу, отвечающему, очевидно, средней энергии ММВ (мет)акрилатов в конденсированном состоянии (рис. 3). Полученные зависимости весьма близки для акрилатов и метакрилатов, поскольку молекулы этих двух гомологических рядов различаются лишь на группу CH_3 , вклад которой в ММВ составляет 5.9 кДж/моль [7]. Из рис. 3 следует, что стабильность ассоциатов возрастает с увеличением алкильного фрагмента молекул, благоприятствуя кинетическому проявлению ассоциативной структуры именно в полимеризации высших алкилакрилатов.

Таким образом, компьютерное моделирование ассоциативных структур эфиров акрилового ряда

показало, что высшие алкилакрилаты действительно способны образовывать регулярные ассоциаты, которые можно отождествить с ассоциатами-заготовками, которые ранее постулировались для объяснения ряда нетривиальных кинетических эффектов в радикальной полимеризации некоторых мономеров и олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7/8. С. 196.
2. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
3. Могилевич М.М., Суханов Г.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2487.
4. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 338.
5. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
6. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М. // Журн. орган. химии. 2000. Т. 70. № 7. С. 1088.

Computer Simulation of Alkyl (Meth)acrylate Associates

G. V. Korolev*, A. A. Il'lin**, M. E. Solov'yev**,
M. M. Mogilevich***, and E. S. Evlonova**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150053 Russia

***Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskaya ul. 1, Ivanovo, 153045 Russia

Abstract—For esters of the *n*-alkyl acrylate and *n*-alkyl methacrylate homologous series, the associative structures were modeled and the intermolecular interaction energy was determined by the method of molecular mechanics in the MM2 parameterization. It was shown that, starting with butyl esters, higher alkyl acrylates and alkyl methacrylates can form regular associates, where relative positions and orientations of ester molecules (their hydrocarbon fragments, ester groups, and double bonds) are ordered. These regular associated entities are identified with kinetically active associates, which were postulated previously in the model of associate intermediates for interpretation of some kinetic anomalies in radical polymerization of (meth)acrylates. In the acrylate and methacrylate homologous series, the intermolecular interaction energy increases with increasing size of the alkyl fragment of a molecule, thus favoring manifestation of the associates in the polymerization kinetics of higher alkyl (meth)acrylates.