

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 4, с. 693–696

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 2002 г. А. А. Ильин*, М. Е. Соловьев*, М. М. Могилевич**,
И. Н. Семейкин*, Г. В. Королев***

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

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

***Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.
Принята в печать 06.09.2001 г.

Методом МОРАС в параметризации РМЗ проведено моделирование ассоциативных структур фторалкилметакрилатов. Показано, что образование простейших ассоциативных структур (димеров) идет преимущественно за счет взаимодействия фторалкильных фрагментов молекул. Участие метакрильных групп в димеризации одновременно с фторалкильными фрагментами молекул энергетически невыгодно. Установлен вклад атомных групп – центров межмолекулярных взаимодействий (фторалкильного фрагмента, метакрильной группы, концевых атомов Н и F) в формирование ассоциативных структур фторалкилметакрилатов. На основе данных квантово-химического анализа построена модель развитого регулярного ассоциата фторалкилметакрилата. Структура такого ассоциата хорошо согласуется со структурой образующегося при полимеризации фторалкилметакрилата гребнеобразного полимера, содержащего слои с антипараллельно упакованными боковыми группами. Это указывает на возможность переноса особенностей ассоциативной структуры мономерной полимеризационной среды в структуру полимера.

Ряд нетривиальных кинетических аномалий радикальной полимеризации эфиров акрилового ряда и некоторых других мономеров интерпретируется в предположении об ассоциатах–заготовках [1; 2, с. 97]. Ключевую роль для выяснения механизма таких аномалий играет установление структуры ассоциатов этих мономеров.

В настоящей работе методом МОРАС в параметризации РМЗ [3] промоделированы структуры димеров фторалкилметакрилатов (**ФАМА**), имеющих строение $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{X}$, при $\text{X} = \text{H}$ или F , а $n = 2, 4, 6, 8$. Ранее была показана возможность использования этого метода

для анализа конформаций молекул и межмолекулярных взаимодействий в некоторых органических соединениях [4, 5].

Структуру димеров анализировали путем расчета пространственного положения молекул, составляющих ассоциат, в минимуме потенциальной энергии. В процессе минимизации вычисляли теплоты образования для одной изолированной молекулы E_{S1} и димера E_{SA} , а также энергию межмолекулярного взаимодействия (**ММВ**), приходящуюся на одну молекулу в димере

$$E_{\text{ММВ}} = \frac{2E_{S1} - E_{SA}}{2} \quad (1)$$

Поиск минимума энергии димера осуществлялся из различных случайным образом выбранных

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

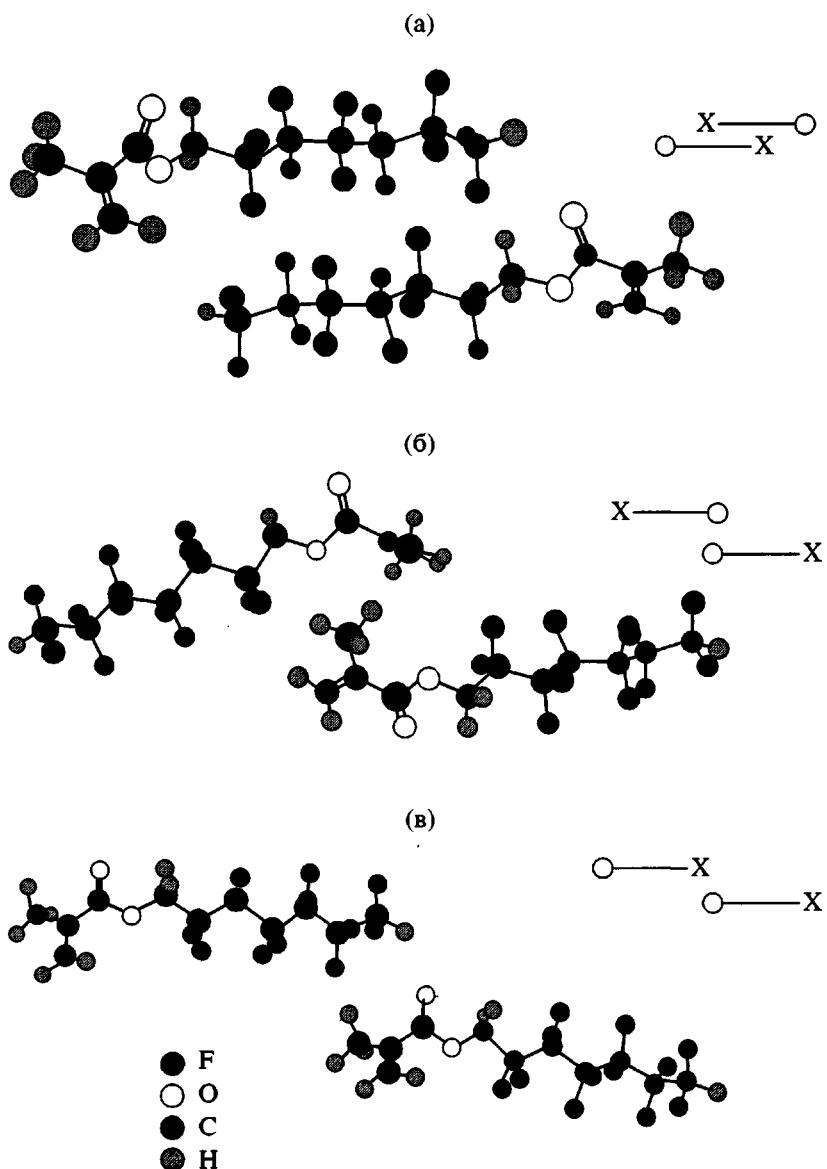


Рис. 1. Структура димеров ФАМА ($n = 6$, $X = H$) и ее схематическое представление (справа), в котором $X = H$ или F , кружок – метакрильная группа. а – взаимодействие по фторалкильным фрагментам (димер А), б – взаимодействие по метакрильным группам (димер Б), в – взаимодействие концевого атома Н с метакрильной группой (димер В).

ных начальных положений молекул. Так были определены наиболее стабильные конформеры.

Структуры энергетически выгодных димеров ФАМА для гомолога $n = 6$ ($X = H$) представлены на рис. 1. Энергии ММВ в расчете на одну молекулу в димере для всех исследованных ФАМА приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, димеризация молекул ФАМА в первую очередь происходит по центрам сильного ММВ – кооперированным CF_2 -звеньям молекул (рис. 1а, димер А); величины E_{MMB} для данного типа взаимодействия

самые высокие в димерах и возрастают с увеличением длины фторалкильных фрагментов молекул (табл. 1) от 10.7 до 40.8 кДж/моль (для ФАМА с $X = H$) и от 16.5 до 41.9 кДж/моль (для ФАМА с $X = F$). При этом взаимодействие метакрильных групп между собой (рис. 1б, димер Б) и метакрильных групп с концевыми атомами Н (или F) фторалкильных фрагментов молекул (рис. 1в, димер В) не зависит от числа CF_2 -групп в составе молекулы. Энергия взаимодействия для метакрильных групп составляет в среднем 7.4 ± 0.4 кДж/моль, для метакрильной группы и концевого атома Н –

4.5 ± 0.2 кДж/моль и для метакрильной группы и концевого атома F – 2.2 ± 0.5 кДж/моль (табл. 1).

Обращает на себя внимание то, что метакрильные группы не принимают участие в димеризации одновременно с фторалкильными фрагментами молекул (рис. 1а). Вероятно, одновременное участие метакрильных и фторалкильных групп в димеризации энергетически невыгодно. Для подтверждения этого на примере ФАМА с $n = 6$ и X = H были получены минимизированные по энергии модели димеров с одновременным участием в структурообразовании метакрильного и фторалкильного фрагментов молекул. Оказалось, что увеличение области межмолекулярного взаимодействия молекул за счет роста числа атомных групп, принимающих участие в димеризации (фторалкильные + метакрильные группы), действительно энергетически невыгодно. Величина $E_{\text{ММВ}}$ падает при переходе от димеров, образованных только за счет межмолекулярного взаимодействия CF₂...CF₂, (димеров A), к димерам с “дополнительным” ММВ по метакрильным группам (табл. 2).

Возможно, специфика ММВ в ФАМА вызвана тем, что метакрильная группа и фторалкильный фрагмент молекулы имеют одинаковую полярность: несут избыточный отрицательный заряд, приводящий к взаимному отталкиванию молекул.

Для проверки этого предположения были рассчитаны электростатические заряды на всех атомах молекулы ФАМА с $n = 6$ (X = H). Из рис. 2 видно, что отрицательный заряд находится на атомах кислорода метакрильной группы (-0.25 и -0.35) и атомах фтора (от -0.09 до -0.11) фторалкильного фрагмента молекулы. Атомы углерода, несущие положительный заряд, оказываются экранированными электроотрицательными атомами фтора. Атомы кислорода, несущие самый высокий отрицательный заряд, препятствуют относительному перемещению молекул в димерах вдоль оси фторалкильных фрагментов и являются естественными ограничителями ММВ в димерах.

В принципе димеризация молекул ФАМА может идти и по метакрильным группам (рис. 1б), но энергия ММВ в таких димерах существенно ниже, чем в димерах, образованных за счет взаимодействия фторалкильных фрагментов (табл. 1). Еще меньше энергия ММВ при взаимодействии концевых атомов H или F с метакрильной группой (рис. 1в).

Полученные квантово-химическим методом РМЗ данные по моделированию димеризованных структур использовали далее в работе для прогнозирования более развитых регулярных ассоциа-

Таблица 1. Энергии ММВ энергетически выгодных димеров ФАМА

Мономер		$E_{\text{ММВ}}$, кДж/моль		
n	X	димер А	димер Б	димер В
2	H	10.7	7.6	4.7
4	H	20.3	7.9	4.7
6	H	33.2	7.2	4.3
8	H	40.8	7.5	4.5
2	F	16.5	7.4	1.6
4	F	25.7	7.3	2.9
6	F	36.2	6.9	2.2
8	F	41.9	7.3	2.2

Таблица 2. Альтернативные варианты димеров ФАМА с $n = 6$ (X = H)

Структура димера	Взаимодействующие группы	$E_{\text{ММВ}}$, кДж/моль
X—○	Фторалкильные	33.2
○—X		
X—○	Фторалкильные и метакрильные	20.3
○—X		
○—X	Фторалкильные и метакрильные	29.6
○—X		

тивных структур, существующих в ФАМА. Полагая, что в ассоциативный процесс атомные группы молекул включаются последовательно, согласно их энергии ММВ, начиная с наиболее высокой $E_{\text{ММВ}}$, эволюционный процесс образования развитых ассоциативных структур можно представить следующим образом. По мере понижения температуры в ФАМА образуются димеризованные структуры преимущественно за счет кооперативного взаимодействия фторалкильных групп (рис. 1а). Энергии ММВ таких физических узлов самые высокие, примерно от 10 до 40 кДж/моль (табл. 1). При дальнейшем понижении температуры димеры формируют более сложные регулярные структуры типа лент (фибрилл), за счет взаимодействия фторалкильных фрагментов молекул (рис. 3). И, наконец, при еще более низкой температуре в процесс образо-

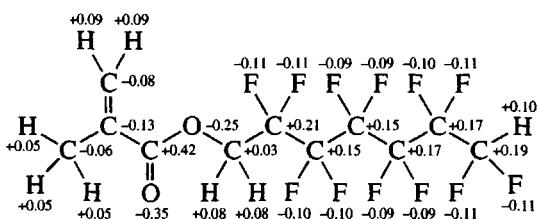


Рис. 2. Распределение зарядов в молекуле ФАМА с $n = 6$ и $X = \text{H}$.

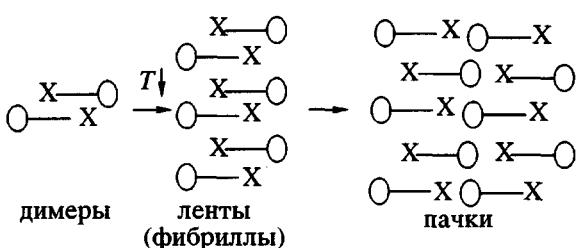


Рис. 3. Эволюция ассоциативных структур в ФАМА.

вания регулярных структур включаются метакрильные группы и концевые атомы H и F, приводящие к складыванию фибрилл в пачечные структуры.

Сформированный таким образом развитый регулярный ассоциат ФАМА имеет структуру, которая хорошо согласуется со структурой гребнеобразных полимеров ФАМА, содержащих слои с антипараллельно упакованными боковыми группами [6]. Это свидетельствует о возможном переносе ассоциативной структуры мономерной полимеризационной среды в структуру полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. Химия и технология полимеров. 1960. № 7/8. С. 196.
- Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.
- Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1992.
- Новоселов Н.П., Бандура А.В., Третьяк В.М., Сашин Е.С., Ханин В.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1207.
- Бармин М.И., Мельников А.А., Громова С.А., Королев Е.А., Мельников В.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 8. С. 1371.
- Будовская Л.Д., Иванова В.И., Оскар Л.Н., Лукавов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.

Simulation of Associative Structures of Fluoroalkyl Methacrylates

A. A. Il'in*, M. E. Solov'yev*, M. M. Mogilevich**, I. N. Semeikin*, and G. V. Korolev***

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

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

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

Abstract—The simulation of the associative structures of fluoroalkyl methacrylates was performed by the MOPAC method in the PM3 parameterization. It was shown that the simplest associative structures (dimers) form predominantly via interaction between the fluoroalkyl fragments of molecules. The participation of methacrylic groups in dimerization concurrently with the fluoroalkyl fragments of molecules is thermodynamically disadvantageous. The contribution of atomic groups, the sites of intermolecular interactions (fluoroalkyl fragment, methacrylic group, end H and F atoms), to the formation of associative structures of fluoroalkyl methacrylates was established. The model of a developed regular associate of fluoroalkyl methacrylate was constructed based on the data of quantum-chemical analysis. The structure of such an associate is well consistent with the structure of a comb-like polymer containing layers with antiparallel-packed side groups that is formed during the polymerization of fluoroalkyl methacrylate. This indicates that the specific features of a monomer polymerization medium may be transferred to a polymer structure.