

УДК 541.64

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА С РАСТВОРОМ ХЛОРИДА ЛИТИЯ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

© 2006 г. В. М. Зеленковский, Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкович

Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии"

Национальной академии наук Беларусь

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 21.04.2005 г.

Принята в печать 04.10.2005 г.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты элементарных актов процесса взаимодействия хлорида лития с DMAA и модельного фрагмента поликапроамида $\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOCH}_3$ с раствором хлорида лития в DMAA. Для расчетов использовали программный пакет GAMESS и базисный набор MINI. Модели раствора включали 2 молекулы LiCl и 8–16 молекул DMAA. Во всех рассматриваемых моделях существуют три минимума потенциальной энергии, соответствующие трем стабильным структурам, различающимся взаимным расположением ионов лития и хлора. Уменьшение количества растворителя в системе приводит к переходу от формы $\text{Li}^+(\text{DMAA})_4\text{Cl}^-$ к $\text{Li}^+\dots\text{Cl}^- (\text{DMAA})_3$, а затем к форме $(\text{LiCl})_2(\text{DMAA})_2$, которая кристаллизуется, формируя кристаллосольват стехиометрического состава 1 : 1. Уточнен механизм растворения поликапроамида в DMAA, содержащем хлорид лития.

Растворы полимеров в аprotонных органических растворителях, содержащих добавки неорганических солей, относятся к малоизученным системам, представляющим значительный практический и теоретический интерес. Известно использование бикомпонентного растворителя DMAA–хлорид лития для переработки хитина, хитозана, целлюлозы, ароматических ПА [1–4]. Нами предложено использовать DMAA в смеси с хлоридом лития для растворения алифатических полiamидов, в частности, поликапроамида (**ПКА**), и установлены концентрационно-температурные границы растворимости этого полимера [5]. Образование растворов объясняется с позиций механизма, предложенного в работе [6] для растворения ароматических ПА и предусматривающего разрушения системы водородных связей ПА при взаимодействии водорода амидной группы с комплексом хлорид ион–макрокатион $[\text{DMAA}]_x \cdot \text{Li}^+$. В результате электростатических взаимодействий и объемных эффектов происходит дальнейшее проникновение растворителя в структуру полимера. Аналогичный механизм с некоторыми вариациями предложен в работах

[7, 8] для растворения целлюлозы. Существование макрокатиона $[\text{DMAA}]_x \cdot \text{Li}^+$ в растворе достаточно надежно подтверждено результатами исследований ЯМР ^{13}C и термохимическими измерениями [9, 10]. В литературе описаны кристаллические комплексы амидных растворителей с галогенидами лития. В работе [11] выделены и исследованы кристаллические комплексы N-метиляцетамида с хлоридом и бромидом лития стехиометрического состава 4 : 1. Установлено, что в конденсированной фазе каждый ион лития координирован с четырьмя карбонильными кислородами, а галоид-ион связан с четырьмя группами NH. В работе [12] получены кристаллические комплексы хлорида и бромида лития с N-метилформамидом, N-метиляцетамилом и ДМФА при стехиометрическом соотношении растворитель : соль = 4 : 1.

Проведенный нами [5] элементный анализ кристаллов, выделенных как из чистого DMAA, так и из растворов ПКА в DMAA–LiCl, показал, что их состав соответствует кристаллическому комплексу DMAA с LiCl при стехиометрическом соотношении 1 : 1, что является несколько неожиданным результатом, учитывая близость химического строения ДМФА и DMAA. Следует

E-mail: ul@ifoch.bas-net.by (Бильдюкович Александр Викторович).

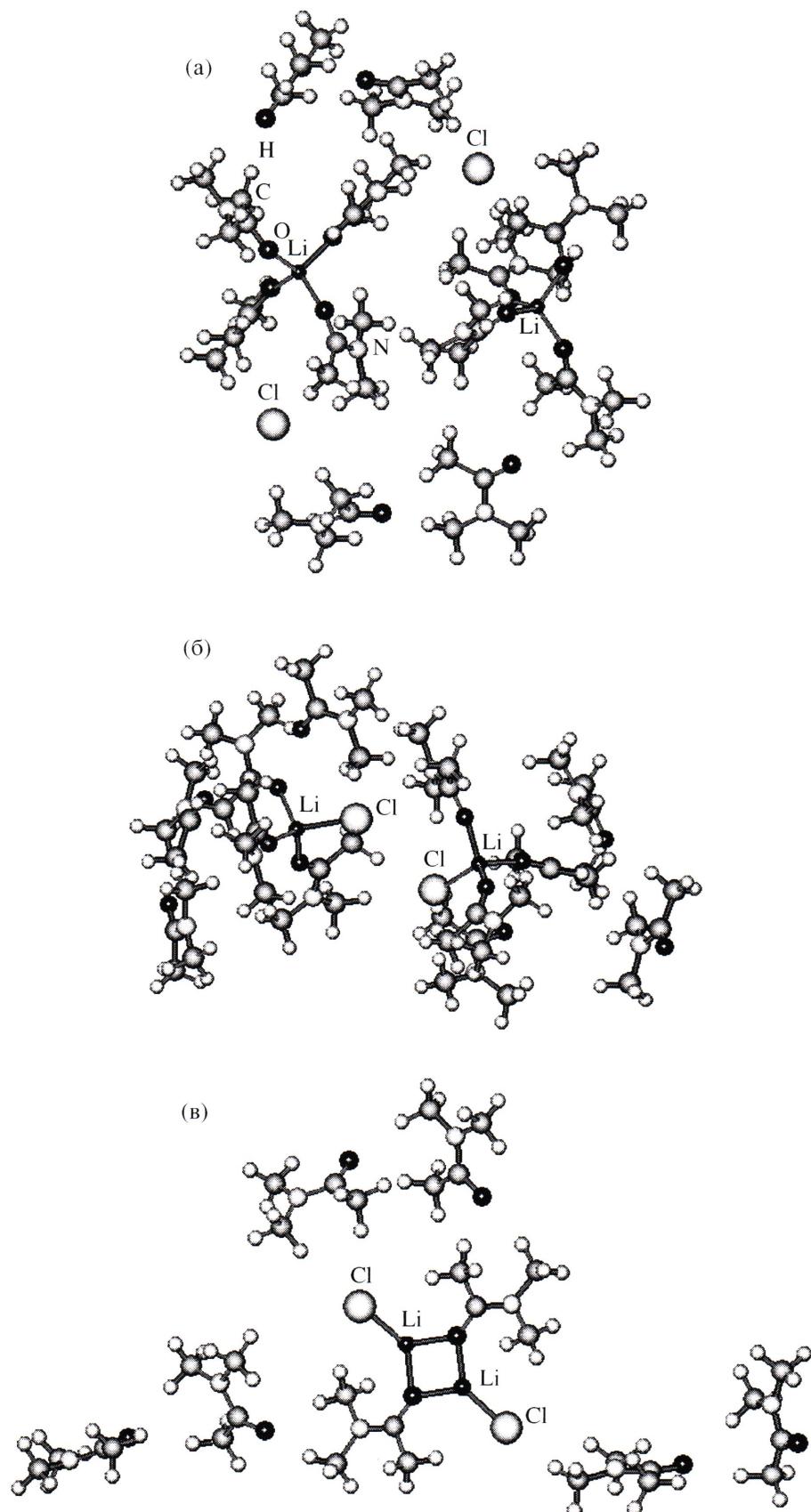


Рис. 1. Структура трех стабильных комплексов, образующихся в растворе хлорида лития в DMAA: а – $\text{Li}^+(\text{DMAA})_4\text{Cl}^-$, б – $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^- (\text{DMAA})_3$, в – $(\text{LiCl})_2(\text{DMAA})_2$.

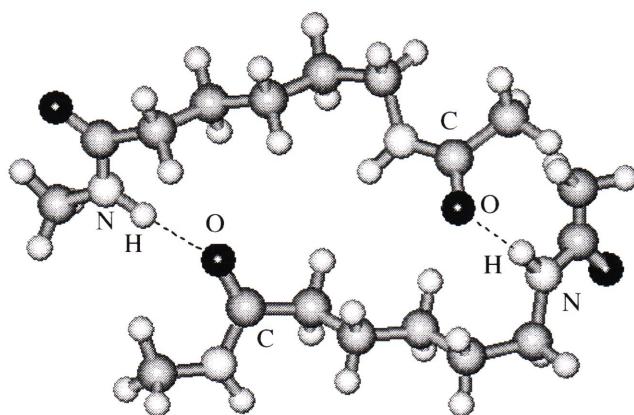


Рис. 2. Молекулярная модель фрагмента поликапроамида.

отметить, что вопреки сложившемуся в литературе мнению [7] мы не нашли указаний на факт выделения кристаллических комплексов DMAA–LiCl и их спектроскопических или кристаллографических исследований.

В работе [13] предпринята попытка квантово-химического моделирования бикомпонентного растворителя DMAA–LiCl и механизма растворения им целлюлозы. Однако использованный авторами для расчетов полуэмпирический метод МПДП не позволяет адекватно описать ни растворитель, ни механизм процесса растворения. Единственным аргументом в пользу применения в данном случае полуэмпирических методов является возможность расчета больших систем, состоящих из нескольких сотен атомов и моделирующих реальные фрагменты растворителя и целлюлозы. Однако в работе [13] самой представительной рассчитанной структурой является ионная пара $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$, взаимодействующая с тремя молекулами DMAA.

В настоящей работе проведены неэмпирические квантово-химические расчеты элементарных актов процесса взаимодействия хлорида лития с DMAA и модельного фрагмента полиамида с раствором LiCl в DMAA. Для расчетов использовали программный пакет GAMESS [14], базисный набор MINI [15]. Проводили полную градиентную оптимизацию всех геометрических параметров для достижения минимумов полных энергий систем. Все обсуждаемые далее в работе структурные и энергетические характеристики связаны с минимумами поверхности потенциальной энергии систем.

Поскольку в литературе отсутствуют однозначные экспериментальные данные относительно комплексообразования хлорида лития в DMAA, на первом этапе работы были проведены расчеты систем, моделирующих этот раствор. Модели включали 2 молекулы LiCl и 8–16 молекул DMAA. Расчеты показали, что во всех рассматриваемых моделях существуют три минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующих трем стабильным структурам, различающимся взаимным расположением ионов лития и хлора. На рис. 1а показана оптимизированная геометрия наиболее выгодной по энергии структуры для системы, содержащей 2 молекулы LiCl и 12 молекул DMAA. Как видно, LiCl в растворе диссоциирует на ионы, при этом ион Li^+ взаимодействует с четырьмя молекулами DMAA, образуя связь с атомами кислорода карбонильных групп. Длина связей Li–O составляет 0.185–0.187 нм, что близко к сумме ионных радиусов лития и кислорода. Четыре атома кислорода располагаются в вершинах слегка искаженного тетраэдра. Ионы хлора электростатически взаимодействуют с водородами метильной группы, причем более предпочтительно с атомами, входящими в состав молекул DMAA, связанных с ионом Li^+ . В следующей, менее выгодной (разность в полной энергии составляет ~35 кДж/моль), но также стабильной структуре место одной из четырех молекул DMAA занимает ион хлора, образуя ионную пару $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$ (рис. 1б). Третья наименее выгодная по энергии стабильная структура для системы, содержащей 2 молекулы LiCl и 8 молекул DMAA, приведена на рис. 1в. Видно, что третья структура представляет собой ассоциат из двух молекул LiCl, связанный через кислородные мостики с двумя молекулами DMAA. Для этой структуры разность в полной энергии по сравнению со второй составляет ~31 кДж/моль. Отметим, что уменьшение количества молекул DMAA с 12 до 8 не приводит к существенным изменениям в геометрии и относительной энергетике рассмотренных сольватных комплексов.

Полученные результаты позволяют объяснить стехиометрический состав кристаллического комплекса LiCl–DMAA. При достаточном количестве растворителя в системе ионы лития связаны с четырьмя молекулами DMAA. Стехиометрическое соотношение DMAA : LiCl = 4 : 1 точно отвечает растворимости хлорида лития в

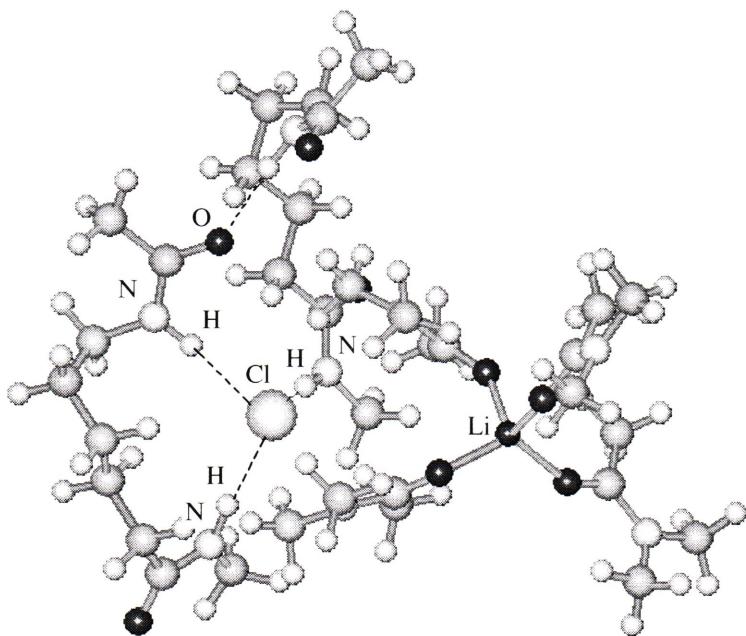


Рис. 3. Схема взаимодействия иона хлора с фрагментом поликапроамида.

ДМАА при 20°C [5]. Уменьшение количества растворителя в системе приводит к переходу от формы $\text{Li}^+(\text{DMAA})_4\text{Cl}^-$ к $\text{Li}^+\dots\text{Cl}^-$ (DMAA)₃, а затем к форме $(\text{LiCl})_2(\text{DMAA})_2$, которая, по-видимому, отличается наименьшей растворимостью и при понижении температуры кристаллизуется, формируя кристаллосольват стехиометрического состава 1:1.

Далее было проведено моделирование взаимодействия ПКА с бикомпонентным растворителем DMAA–LiCl. Поликапроамид моделировали молекулярным фрагментом $\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOCOCH}_3$ (6-(N-ацетамидо)гексан-N-метиламид), оптимизированная структура которого из двух молекул представлена на рис. 2. Расстояние между амидным водородом и кислородом карбоксильной группы составило 0.292 и 0.299 нм. Это значение находится в интервале длины водородных связей и соответствует экспериментальным данным, полученным для ПКА в работе [16]. В реальном полимере структура должна быть более напряженной из-за пространственных ограничений, связанных с взаимодействием нескольких цепей. Это будет облегчать процесс растворения полимера по сравнению с рассмотренной моделью.

К молекулярной модели ПКА была добавлена диссоциированная молекула LiCl и шесть моле-

кул DMAA (комплекс $\text{Li}^+(\text{DMAA})_4\text{Cl}^- + 2 \text{ DMAA}$ – фрагмент структуры, показанной на рис. 1а). В результате оптимизации геометрии системы происходит внедрение иона хлора в структуру модели ПКА с разрушением одной из межмолекулярных водородных связей. Схема образовавшейся структуры приведена на рис. 3. Ион хлора взаимодействует одновременно с тремя амидными водородами и перестраивает конформацию углеводородной цепи полииамида. Расстояние между центральными атомами углерода фрагментов увеличивается на 0.16 нм. Для дальнейшего моделирования процесса растворения полииамида необходимо либо существенное увеличение модельной системы, либо использование методов молекулярной динамики на основе неэмпирических расчетов, что в настоящее время нереально. Однако и из полученных результатов можно сделать заключение о справедливости механизма растворения полииамидов, предложенного Panar и Beste [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодзи К., Капухиро И., Кэндзи О. Заявка 58-127736 Япония // РЖХим. 1984. 23T3109П.
2. Turbak A. // Tappi J. 1984. V. 67. № 1. P. 94.

3. Bair T.I., Morgan P.W., Killian F.L. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1396.
4. Лавренко П.Н., Астапенко Э.П., Бушин С.В., Окантова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1669.
5. Фенько Л.А., Бильдюкович А.В., Солдатов В.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 706.
6. Panar M., Beste L.F. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1401.
7. McCormic C.L., Callais P.A., Huthison B.H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2394.
8. Turbak A.F. // Tappi J. 1984. V. 67. № 1. P. 94.
9. McCormic C.L., Shen T.C. // Macromolecular Solutions / Ed. by Seymour R.B., Stahl C.A. New York: Pergamon Press, 1982. P. 101.
10. El Kafrawy A. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2435.
11. Bello J., Haas D., Bello H.R. // Biochemistry. 1966. V. 5. № 8. P. 2539.
12. Balasubramanian D., Rashid Shaikh. // Biopolymers. 1973. V. 12. P. 1639.
13. Grinshpan D.D., Tzygankova N.G. // Cellulose Chem. Techn. 1996. V. 5–6. P. 353.
14. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
15. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. // Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984.
16. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1983. Т. 18. С. 92.

Quantum-Chemical Simulation of Interaction of Polycaproamide with a Lithium Chloride Solution in Dimethylacetamide

V. M. Zelenkovskii, L. A. Fen'ko, and A. V. Bil'dyukevich

Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 270072 Belarus

Abstract—Ab initio quantum-chemical calculations of elementary events of interaction between lithium chloride and dimethylacetamide (DMAc) and between the polycaproamide model fragment $\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOCH}_3$ and a lithium chloride solution in DMAc were performed. The software package GAMESS with the MINI basis set was used in the calculations. Models of the solution included 2 LiCl molecules and 8–16 DMAc molecules. All of these models suggest three potential energy minimums corresponding to three stable structures that differ in the relative arrangement of lithium and chloride ions. A decrease in the amount of solvent in the system leads to transition from the $\text{Li}^+(\text{DMAA})_4\text{Cl}^-$ to the $\text{Li}^+\dots\text{Cl}^- (\text{DMAc})_3$ and then to the $(\text{LiCl})_2(\text{DMAc})_2$ species, which crystallizes to form the 1 : 1 crystal solvate. The mechanism of dissolution of polycaproamide in DMAc containing lithium chloride was refined.