

07,14

Энергетика механического разрушения срединных радикалов

© Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский, В.В. Жижиков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nina.kvachadze@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Проведены расчеты растяжения до разрыва модельного фрагмента срединного радикала в жесткой полимерной матрице. Оценены силовые и энергетические характеристики разрушения радикалов и образования двойных связей. Определены значения энергии диссоциации и прочности $C_\beta-C_\gamma$ -связей для транс- и гош-конформеров радикалов. Установлено, что вероятность разрушения β -связей существенно зависит от конформационного строения макрорадикалов.

1. Введение

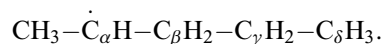
В кинетике механического разрушения полимеров особая роль принадлежит срединным макрорадикалам. Макрорадикалы срединного типа являются одним из основных продуктов низкотемпературного радиолитического разложения полимеров. В радикалах сохраняется целостность углеродного остова. Однако наличие свободного валентного электрона приводит к ускоренному разрушению соседних связей $C-C$ из-за инициализации реакции образования двойных связей. С увеличением дозы облучения и концентрации радикалов прочность полимеров уменьшается. Закономерности снижения прочности облученных при низкой температуре волокон из полиэтилена, полипропилена и полиакрамоида изучены в работах [1–3].

При разрыве срединного радикала возникает группа с двойной связью и образуется концевой радикал. Это удалось зарегистрировать методом ЭПР [4,5] в процессе дробления предварительно облученных образцов полиэтилена. Образцы, содержавшие достаточно большие концентрации срединных радикалов, измельчались в инертной среде при температуре жидкого азота.

Кинетика распада срединных радикалов при умеренных температурах анализировалась с позиций квантовой химии [6]. Аналитический расчет предела прочности β -связи в радикале полиэтилена выполнен в работе [7]. Конформационные особенности строения радикала не рассматривались.

Для детального анализа энергетики разрушения срединных макрорадикалов необходимо привлечение неэмпирических методов расчета, основанных на теории функционала электронной плотности. В настоящей работе проведены модельные расчеты растяжения до разрыва срединного радикала методом функционала плотности (DFT) в приближении UB3LYP с расширенным набором базисных функций 6-311G(d, p), включающим d -орбитали для атомов углерода и p -орбитали для атомов водорода [8,9], с использованием программы GAMESS [10].

В качестве упрощенной модели макрорадикала был выбран радикал



Конформационное состояние радикала задавалось вращением группы CH_3CH- вокруг связи $C_\alpha-C_\beta$. Значения конформационного угла φ были выбраны равными 0, 45 и 90°. Рассчитывались геометрические параметры (длины связей, валентные углы) и полная потенциальная энергия в свободном и деформированном состояниях.

На рис. 1 приведена схема растяжения фрагмента. Деформирование осуществлялось либо растяжением связи $C_\beta-C_\gamma$ вдоль r_β , либо растяжением фрагмента $C_\alpha-C_\beta-C_\gamma$ вдоль L . Конформация радикала при этом сохранялась неизменной.

2. Результаты расчетов

2.1. Геометрия радикала. В табл. 1 приведены результаты расчетов основных геометрических параметров фрагмента радикала $-\dot{C}_\alpha H-C_\beta H_2-C_\gamma H_2-$ для транс- ($\varphi = 0^\circ$) и гош- ($\varphi = 45^\circ$ и 90°) конформаций. В транс-конформации $2p$ -орбиталь неспаренного электрона расположена под прямым углом к плоскости атомов $C_\alpha C_\beta C_\gamma$, в гош-конформере при $\varphi = 90^\circ$ она лежит в плоскости $C_\alpha C_\beta C_\gamma$. От углового положения $2p$ -орбитали зависит ее перекрытие с орбиталями соседних связей $C_\alpha-C_\beta$ и $C_\beta-C_\gamma$.

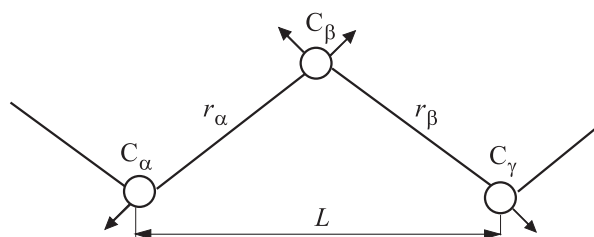


Рис. 1. Схематическое изображение деформирования фрагмента радикала.

Таблица 1. Геометрические параметры радикала в разных конформациях

$\angle\varphi, ^\circ$	$r_\alpha, \text{Å}$	$r_\beta, \text{Å}$	$r(C_\alpha-H_\alpha), \text{Å}$	$r(C_\beta-H_{\beta 1}), \text{Å}$	$r(C_\beta-H_{\beta 2}), \text{Å}$	$\angle C_\alpha C_\beta C_\gamma, ^\circ$	$\angle H_\beta C_\beta H_\beta, ^\circ$
0	1.490	1.532	1.083	1.102	1.102	113.9	104.2
45	1.491	1.540	1.082	1.103	1.095	113.6	105.5
90	1.491	1.549	1.083	1.096	1.096	113.4	106.7

Примечание. Длины связей $C_\alpha-C_\beta$ и $C_\beta-C_\gamma$ обозначены r_α и r_β соответственно (см. рис. 1).

Результаты расчетов показывают, что неспаренный электрон в срединном радикале, находящемся в свободном ненагруженном состоянии, оказывает ослабляющее воздействие на соседние связи $C_\beta-H_\beta$ и $C_\beta-C_\gamma$. Длина этих связей увеличивается, что предполагает смещение части электронной плотности валентных электронов к неспаренному электрону. Конформационное изменение длины β -связей в радикалах невелико и достигает примерно 1%. Так, для радикалов в различных конформациях $r_\beta = 1.532-1.549 \text{ Å}$, $r(C_\beta-H_\beta) = 1.095-1.103 \text{ Å}$.

2.2. Деформации и разрушение радикалов.

2.2.1. Растяжение связи $C_\beta-C_\gamma$. Деформацию связи r_β задавали увеличением расстояния между атомами C_β и C_γ . Результаты расчетов показали, что селективное растяжение единичной связи приводит к изменению ряда геометрических параметров радикалов. В табл. 2 представлены данные, полученные для радикала в гош-конформации с углом $\varphi = 90^\circ$. Растяжение связи $C_\beta-C_\gamma$ сопровождается заметным уменьшением длины связей $C_\alpha-C_\beta$, $C_\gamma-C_\delta$, $C_\beta-H_\beta$ и $C_\gamma-H_\gamma$, а также увеличением валентных углов $\angle H_\beta C_\beta H_\beta$ и $\angle H_\gamma C_\gamma H_\gamma$ и двугранных углов $\angle C_\alpha C_\beta H_\beta$ и $\angle C_\delta C_\gamma H_\gamma$, характеризующих изменение пирамидальности строения радикалов. Совокупность полученных данных показывает, что по мере растяжения связи $C_\beta-C_\gamma$ происходит постепенное изменение гибридизации орбиталей (от sp^3 к sp^2) атомов C_β и C_γ и образование негибридных компонент малой интенсивности $2p(C_\beta)$ и $2p(C_\gamma)$. Взаимодействие неспаренного электрона срединного радикала $2p(C_\alpha)$ с орбиталью $2p(C_\beta)$ атома C_β приводит к сжатию связи $C_\alpha-C_\beta$.

Разрыв связи $C_\beta-C_\gamma$ завершается образованием свободного концевго радикала $C_\gamma H_2-C_\delta H_3$ и группы с двойной связью $C_\gamma H_2-C_\delta H_3$. В радикале с конформационным углом $\varphi = 90^\circ$ процесс образования двойной связи облегчается, поскольку компоненты $2p(C_\alpha)$ и $2p(C_\beta)$ одинаково ориентированы относительно друг друга. В радикалах гош-конформации с конформационным углом $\varphi = 45^\circ$ и транс-конформации с $\varphi = 0^\circ$ угловое расположение орбиталей $2p(C_\alpha)$ и $2p(C_\beta)$ оказывается различным. Образование двойной связи в этих радикалах достигается за счет вращения группы $C_\beta H_{\beta 1} H_{\beta 2}$ вокруг связи $C_\alpha-C_\beta$ на угол φ ($\varphi = 45$ или 90°), обеспечивающий полное перекрытие орбиталей $2p(C_\alpha)$ и $2p(C_\beta)$.

В результате расчетов были получены диаграммы нагружения радикалов при растяжении связи $C_\beta-C_\gamma$.

На рис. 2 показаны кривые изменения упругой энергии радикалов $W_r(\Delta r_\beta/r_{\beta 0})$ (рис. 2, a) и относительного изменения длины $C_\alpha-C_\beta$ (рис. 2, b) в процессе деформации связи $C_\beta-C_\gamma$ для радикалов разной конформации. На рис. 3 приведена зависимость растягивающей силы $F_r(\Delta r_\beta)$ от деформации связи $C_\beta-C_\gamma$. Из полученных данных следует, что энергетические и силовые характеристики деформирования и разрушения зависят от конформационного строения радикалов. С увеличением конформационного угла уменьшаются предел прочности $F_r(\text{max})$, энергия разрушения $W_r(\text{max})$, а также модуль упругости. На образование двойной связи при разрыве радикала требуется энергия величиной 28–30 kcal/mol. Разрушение радикалов происходит, когда энергия деформации $W_r(\Delta r)$ становится равной или превосходит эту

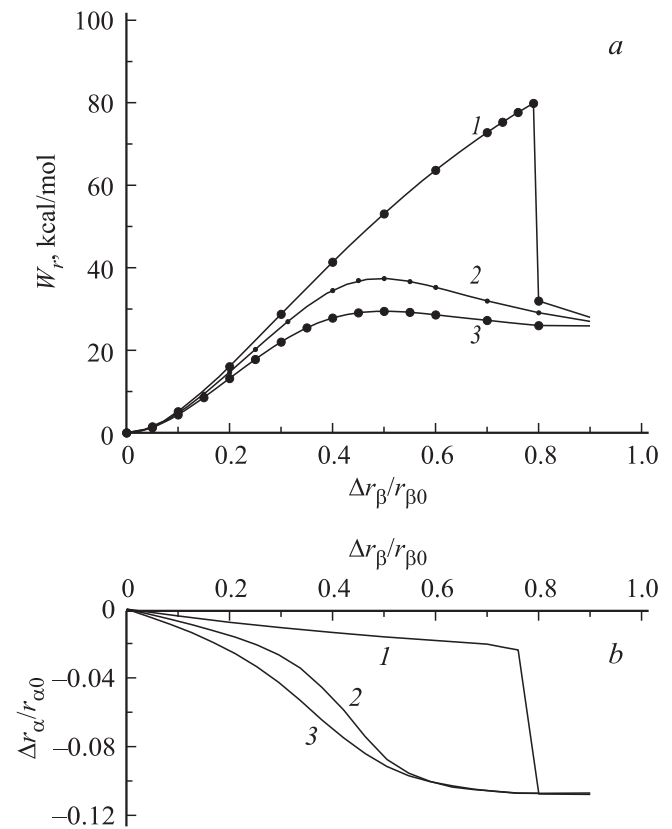


Рис. 2. Зависимость упругой энергии (a) и относительной деформации связи r_α (b) от относительного изменения длины связи $C_\beta-C_\gamma$ для радикалов разной конформации, $\varphi = 0$ (1), 45 (2), 90° (3).

Таблица 2. Геометрические параметры деформируемого радикала в конформации $\varphi = 90^\circ$

Параметр	$\Delta r_\beta / r_{\beta 0}, \%$							
	0	10	20	30	40	50	60	70
$r_\alpha, \text{Å}$	1.492	1.478	1.458	1.429	1.392	1.358	1.343	1.336
$r(C_\gamma - C_\delta), \text{Å}$	1.531	1.524	1.516	1.509	1.503	1.497	1.493	1.490
$r(C_\beta - H_\beta), r(C_\gamma - H_\gamma), \text{Å}$	1.096	1.093	1.091	1.088	1.085	1.083	1.083	1.083
$\angle C_\alpha C_\beta C_\gamma, ^\circ$	114	113	112	111	110	110	111	112
$\angle H_\beta C_\beta H_\beta, \angle H_\gamma C_\gamma H_\gamma, ^\circ$	106	108	110	112	114	115	116	117
$\angle C_\alpha C_\beta H_\beta, ^\circ$	119	124	129	137	148	160	168	173
$\angle C_\delta C_\gamma H_\gamma, ^\circ$	119	123	128	132	138	146	153	160

величину. Разрушение радикалов сопровождается релаксацией или сбросом избыточной энергии при больших деформациях. Результаты оценок энергии разрушения $W_r(\text{max})$ и предела прочности $F_r(\text{max})$ радикалов приведены ниже:

для транс-конформера ($\varphi = 0^\circ$)

$$W_r(\text{max}) = 80 \text{ kcal/mol}, \quad F_r(\text{max}) = 0.60 \text{ mdyn},$$

для гош-конформера ($\varphi = 45^\circ$)

$$W_r(\text{max}) = 40 \text{ kcal/mol}, \quad F_r(\text{max}) = 0.52 \text{ mdyn},$$

для гош-конформера ($\varphi = 90^\circ$)

$$W_r(\text{max}) = 30 \text{ kcal/mol}, \quad F_r(\text{max}) = 0.44 \text{ mdyn}.$$

Как следует из полученных данных, наибольшие различия наблюдаются в энергиях разрушения радикалов. Отметим, что энергия диссоциации связи C–C в молекуле C_5H_{12} с образованием двух концевых радикалов должна

быть больше, чем в транс-радикале. Согласно оценкам в рамках расчетной программы, энергия диссоциации молекулы составляет 100–110 kcal/mol.

2.2.2. Растяжение связи $C_\alpha - C_\beta$. Увеличение расстояния между атомами C_α и C_β при нагружении радикала уменьшает перекрытие $2p$ -орбитали неспаренного электрона с $2p$ -компонентой орбитали атома C_β , что препятствует образованию двойной связи. Об ослаблении влияния неспаренного электрона можно судить по изменению изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с β -протонами и ядрами $^{13}C_\gamma$ в конформации плоского транс-зигзага [11]. Нами были рассчитаны константы СТВ и их изменение для радикала C_5H_{11} в гош-конформации с углом $\varphi = 90^\circ$. Деформация задавалась увеличением длины связи r_α при фиксированных значениях других геометрических параметров.

В результате расчетов получены следующие соотношения, характеризующие зависимость констант СТВ a_γ^C и $a_{\beta 1,2}^H$ от относительной деформации связи r_α :

$$a_\gamma^C(\Delta r/r_0) = a_\gamma^C(0)(1 - 3.5\Delta r/r_0),$$

$$a_{\beta 1,2}^H(\Delta r/r_0) = a_{\beta 1,2}^H(0)(1 - 4.0\Delta r/r_0),$$

где $a_\gamma^C(0) = 25 \text{ G}$, $a_{\beta 1,2}^H(0) = 11 \text{ G}$.

Значения констант a_γ^C и $a_{\beta 1,2}^H$, формирование которых обусловлено механизмом сверхсопряжения, существенно уменьшаются при растяжении связи r_α . При относительной деформации $\Delta r/r_0 = 10\%$ эти константы уменьшаются в 1.7–2 раза. В той же мере ограничивается возможность образования двойной связи в деформированном радикале гош-конформации.

2.2.3. Растяжение фрагмента $C_\alpha C_\beta C_\gamma$. Напряженное состояние фрагмента $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ задавалось увеличением расстояния между атомами C_α и C_γ . После каждого шага деформации производилась оптимизация геометрии радикала при условии сохранения мультиплетности ($M = 2$). Были рассчитаны деформации связей $C_\alpha - C_\beta$, $C_\beta - C_\gamma$ и валентного угла $\angle C_\alpha C_\beta C_\gamma$, оценена энергия деформации W_L и величина упругой силы F_L . Результаты расчетов для гош-конформера ($\varphi = 90^\circ$) представлены на рис. 4.

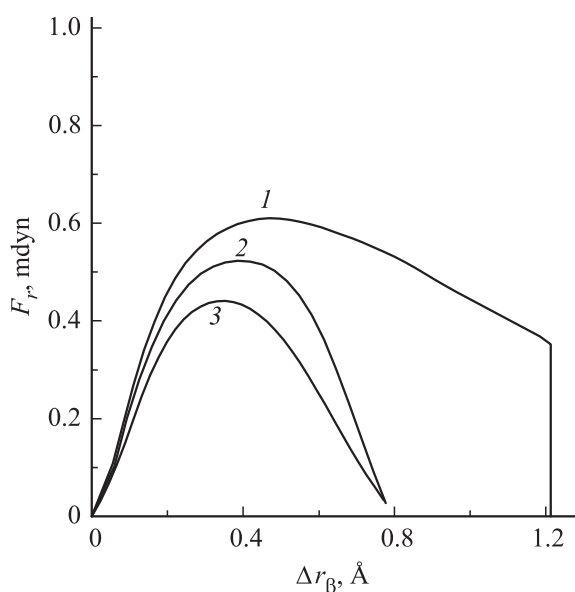


Рис. 3. Зависимость растягивающей силы от деформации связи $C_\beta - C_\gamma$ для радикалов различной конформации. $\varphi = 0$ (1), 45 (2), 90° (3).

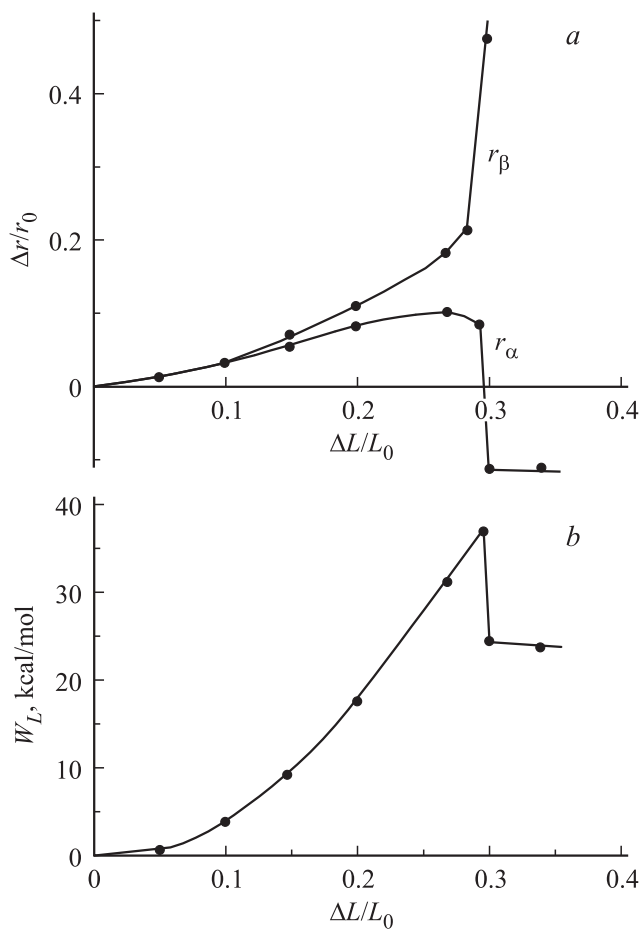


Рис. 4. Изменения длин связей (а) и энергии (б) радикала в гош-конформации при увеличении расстояния между атомами $C_\alpha-C_\gamma$.

Особенностью разрушения фрагмента является смена знака деформации связи $C_\alpha-C_\beta$. На начальном участке растяжения происходит постепенное нарастание деформации связей $C_\alpha-C_\beta$ и $C_\beta-C_\gamma$. Когда усилие на связи r_α достигает предела ее прочности, рост деформации связи r_α прекращается. При дальнейшем растяжении радикала действующая сила F_L на связи r_β и соответственно на связи r_α уменьшается. В результате уменьшается деформация связи r_α , что снимает ограничения, препятствующие образованию двойной связи.

Результаты расчетов деформаций связей r_α и r_β для радикала в гош-конформации ($\varphi = 90^\circ$) показаны на рис. 4, а. Изменение характера деформации связей наблюдается при растяжении фрагмента $\Delta L/L_0$ до 25–30%. На стадии сокращения связи r_α ее деформация падает до нуля, затем связь r_α сжимается с образованием двойной связи. Существенным обстоятельством является деформационное увеличение угла $\angle C_\alpha C_\beta C_\gamma$ от 114 до 130–140°, что ослабляет взаимодействие образующегося концевго радикала с π -компонентой двойной связи. Разрыв связи r_β сопровождается поворо-

том группы $C_\alpha C_\beta$ относительно линии L и увеличением расстояния между атомами C_β и C_γ .

На рис. 4, б приведена зависимость энергии W_L от деформации фрагмента $\Delta L/L_0$. Максимальное значение $W_L(\max)$ к моменту разрушения радикала в конформации $\varphi = 90^\circ$ составило 37 kcal/mol. При разрыве радикала и образовании группы с двойной связью произошел сброс части энергии до уровня в 25–30 kcal/mol.

Расчетное значение предела прочности фрагмента $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ составило $F_L(\max) = 0.50 - 0.52$ мдун. Таким образом, для разрушения фрагмента срединного радикала потребовались более высокое напряжение и дополнительные затраты энергии, чем для разрыва единичной связи в свободном состоянии радикала.

Расчеты деформации и разрушения для фрагмента радикала $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ в конформации транс-зигзага ($\varphi = 180^\circ$) дали качественно такие же результаты как для характера деформации связей r_α и r_β , так и для энергетики разрушения. В этом случае максимальное значение энергии деформации составило $W_L(\max) = 90$ kcal/mol, предел прочности $F_L(\max) = 0.68$ мдун.

3. Заключение

Проведенные квантово-химические расчеты для модельных радикалов позволяют сделать вывод о существенном влиянии конформации срединных макрорадикалов на энергетику процесса β -разрыва. Из полученных результатов следует, что для разрыва срединного радикала в транс-конформации необходима большая энергия, чем для такого же радикала в гош-конформации. Эти результаты дают возможность провести анализ данных о разрушении срединных радикалов при механической деструкции облученных полимеров разного химического строения, включающих в себя набор конформеров.

Список литературы

- [1] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. ФТТ **47**, 899 (2005).
- [2] Б.Б. Нарзуллаев, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения Б **23**, 784 (1981).
- [3] Б.Б. Нарзуллаев. Влияние ослабления связей в макрорадикалах на прочность полимеров. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, Л. (1983). 17 с.
- [4] В.А. Радциг. Хим. физика **23**, 70 (2004).
- [5] В.А. Радциг. Структура и реакционная способность дефектов в механически активированных твердых телах. Автореф. докт. дис. ИХФ АН СССР, М. (1985). 46 с.
- [6] Б.Э. Крисюк. Высокомолекуляр. соединения А **44**, 1805 (2002).
- [7] А.И. Губанов. ФТТ **23**, 3684 (1981).
- [8] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [10] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S.Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [11] Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский. ФТТ **49**, 2169 (2007).