

УДК 54:001.8(470)

СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

С. В. Кудашев¹, В. А. Бабкин², Д. С. Андреев², А.В. Игнатов²,
Н. В. Кузнецова¹, М. Д. Косогорина¹

¹ *Волгоградский государственный технический университет*
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru

² *Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,*
403343 Россия, Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 21

Аннотация. Квантовохимическим полуэмпирическим методом MNDO и методом функционала плотности DFT (6–31G) была исследована структура парамагнитных центров, образующихся из полифторированных спиртов. Произведен расчет электронно-геометрического строения образующихся свободно-радикальных частиц и величины g-фактора. Определены конформации радикальных частиц, характеризующихся наименьшим значением полной энергии. По представленным данным квантовохимических расчетов и ЭПР показано, что общая энергия (E_0) радикала $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ на $128 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем E_0 радикала $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, а структуры имеют линейное строение.

Ключевые слова: полифторированные спирты, фторированные свободные радикалы, фторполимеры, квантово-химический расчет, метод MNDO, метод DFT, парамагнитные центры, ЭПР.

Введение

Фторсодержащие полимеры привлекают интерес исследователей в связи с уникальными свойствами получаемых материалов [1–4]. Введение фторированных (включая поли- и перфторированные) соединений (фтормономеров, фторированные алканы и простые эфиры, фторорганические пероксиды, фторспирты, полифторалкил(мет)акрилаты и полифторалкилфумараты, полифторалкилхлорсульфиты, фторированные ϵ -капролактамы и олигомеры ϵ -аминокапроновой кислоты, телемеры политетрафторэтилена, политетрафторэтилен и фторопласты, фторкаучуки) может осуществляться как на стадии получения полимеров, так и на стадии их переработки, поверхностной модификацией готовых изделий [5–9].

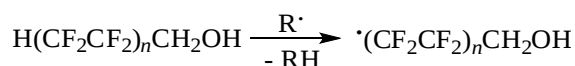
Особое место среди указанных выше модифицирующих добавок занимают полифторированные спирты-теломеры $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-6$), производимые в промышленности взаимодействием тетрафторэтилена с метанолом, которые в малых количествах обеспечивают улучшение свойств ряда гетероцепных полимеров, позволяя получать кордные, текстильные, медицинского назначения, резинотехнические фторсодержащие материалы с регулируемой гидрофобностью, а также материалы со специальными свойствами [10–13]. Наиболее выраженное положительное влияние на свойства модифицированных полимеров оказали композиции на основе полифторированного спирта со степенью теломеризации $n = 4$ [11–13].

Уникальное химическое строение полифторированных спиртов, содержащих в молекуле одновременно две протонодонорные HCF_2- , $\text{HO}-$ и протоноакцепторную $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группы (в отличие от спиртов $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$), обуславливает возможность их химического и физико-химического взаимодействия с макромолекулами полимеров, способствуя реорганизации их надмолекулярной структуры [11, 14]. Кроме того, возможное генерирование из полифторированных спиртов электрофильных свободных радикалов $\cdot(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, обуславливает их взаимодействие с соответствующими с макрорадикалами, приводя к обрыву радикальных процессов, как в газовой, так и конденсированной фазах, способствуя повышению термо-, огне- и светостойкости фторполимерных композитов [12]. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование структуры парамагнитных центров, генерируемых из полифторированных спиртов, методами квантовой химии и определении ЭПР-спектральных характеристик.

Обсуждение результатов

Исследованию и идентификации органических фторированных свободно-радикальных частиц посвящены обзорные работы [15]. Так, наиболее изученными являются фторированные радикалы нормального и разветвленного строения в облученных перфторалканах и политетрафторэтилене [16].

Генерирование концевых свободных радикалов из полифторированных спиртов может происходить в результате взаимодействия, например, с макрорадикалами в модифицированных указанными соединениями полимерах в условиях их термического, светового старения или радиационного воздействия:



Полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO, встроенным в программу Firefly, которая частично основана на исходном коде GAMESS (US) [17, 18, 20], в приближении изолированной частицы в газовой фазе с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом было исследовано геометрическое и электронное строение фторированных свободных радикалов $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (I) (табл. 1) и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}\bullet$ (II) (заряд общей системы радикала = 0, а мультиплетность = 2) (Табл. 1–4, Рис. 1–2).

Получены оптимизированные по всем параметрам структуры изучаемых радикалов. Как видно, возрастание числа групп $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в структуре радикала способствует закономерному увеличению общей энергии E_0 , а дипольный момент для (I) с возрастанием числа групп, хотя несущественно, но увеличивается, а для (II) радикала уменьшается (Табл. 1–3).

Таблица 1. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах частицы $\bullet\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}^1$

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах
C(2)–O(1)	1,39	C(2)–O(1)–H(5)	112	O(1)	–0,308
C(3)–C(2)	1,60	C(3)–C(2)–O(1)	108	C(2)	+0,153
C(4)–C(3)	1,57	C(4)–C(3)–C(2)	108	C(3)	+0,463
H(5)–O(1)	0,95	H(6)–C(2)–O(1)	112	C(4)	+0,145
H(6)–C(2)	1,12	H(7)–C(2)–O(1)	112	H(5)	+0,201
H(7)–C(2)	1,12	F(8)–C(3)–C(2)	112	H(6)	+0,018
F(8)–C(3)	1,35	F(9)–C(3)–C(2)	112	H(7)	+0,018
F(9)–C(3)	1,35	F(10)–C(4)–C(3)	122	F(8)	–0,209
F(10)–C(4)	1,31	F(11)–C(4)–C(3)	122	F(9)	–0,208
F(11)–C(4)	1,31			F(10)	–0,137
				F(11)	–0,136

¹ нумерация атомов соответствует Рис. 1.

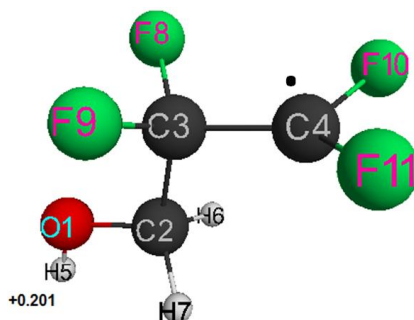


Рисунок 1. Геометрическое и электронное строение свободного радикала $\bullet\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Таблица 2. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах частицы $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ ¹

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах
C(2)–O(1)	1,35	C(3)–C(2)–O(1)	113	O(1)	–0,119
C(3)–C(2)	1,61	C(4)–C(3)–C(2)	114	C(2)	+0,081
C(4)–C(3)	1,65	H(5)–C(4)–C(3)	108	C(3)	+0,301
H(5)–C(4)	1,13	H(6)–C(2)–O(1)	110	C(4)	+0,385
H(6)–C(2)	1,12	H(7)–C(2)–O(1)	110	H(5)	+0,073
H(7)–C(2)	1,12	F(8)–C(3)–C(2)	111	H(6)	+0,081
F(8)–C(3)	1,35	F(9)–C(3)–C(2)	111	H(7)	+0,081
F(9)–C(3)	1,35	F(10)–C(4)–C(3)	111	F(8)	–0,217
F(10)–C(4)	1,35	F(11)–C(4)–C(3)	111	F(9)	–0,217
F(11)–C(4)	1,35			F(10)	–0,224
				F(11)	–0,224

¹ нумерация атомов соответствует Рис. 2.

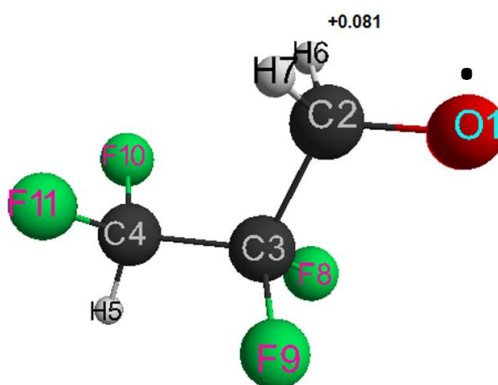


Рисунок 2. Геометрическое и электронное строение свободного радикала $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$

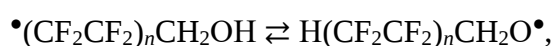
Таблица 3. Значения полной энергии (E_0) и дипольного момента (μ) гидроксильной группы радикалов $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

Радикальная частица	E_0 , кДж·моль ⁻¹	μ , D
$\bullet\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-257229	3,55623
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-466869	3,73490
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-676507	3,81901
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-886145	3,87166
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-1095783	3,88725
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-1305420	3,89884

Таблица 4. Значения полной энергии (E_0) и дипольного момента (μ) HCF_2 -группы радикалов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}\bullet$

Радикальная частица	E_0 , кДж·моль ⁻¹	μ , D
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-257095	1,41142
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-466741	1,37300
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-676378	1,35834
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-886016	1,35725
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-1095654	1,33629
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}\bullet$	-1305292	1,33555

Дальнейшие превращения $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ связаны с образованием фторалкоксильных радикалов:



стабилизированных внутримолекулярными взаимодействиями $\text{CF}_2\text{H}\cdots\bullet\text{O}-\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2\cdots\text{F}_2\text{C}$. Данные радикальные частицы имеют линейное строение и отличаются от нефторированных аналогов тем, что сохраняются тетраэдрическая конфигурация. Для концевых радикалов характерна линия с расщеплениями между компонентами 440 Э в теоретических спектрах ЭПР (при 77 К), моделирование которых было осуществлено в программе SIMFONIA (Bruker, Германия) [19]. Для срединных радикалов $-\text{CF}_2-\text{C}\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$ (образуются в значительном количестве при увеличении времени ^{60}Co γ -облучения) характерна линия с расщеплениями между компонентами 210 Э (Табл. 5).

Таблица 5. Характеристика парамагнитных центров, образующихся при радиоллизе (0,6 Мрад) полифторированного спирта $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (расчет, вакуум)

Время радиолиза, с	Свободный радикал	Содержание, % об.
5	$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	91
	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$	5
	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{C}\bullet\text{NOH}$, $-\text{CF}_2-\text{C}\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$, бирадикалы	4
20^1	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$	48
	$-\text{CF}_2-\text{C}\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$ (синглет при 77 К, дублет квинтетов при 300 К)	40
	$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\bullet$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\bullet$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{C}\bullet\text{NOH}$, бирадикалы	12

¹ концентрация парамагнитных центров составляет $\sim 25 \cdot 10^{-18} \text{ c}^{-1}$.

По данным метода DFT (пакет программ ORCA [21]) расчетное значение суммарного g-фактора для $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$ радикала составляет 2,017. По совокупным данным метода DFT и результатов моделирования в программе SIMFONIA для конформаций полифторлкоксильного $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$ радикала (в расчете были задействованы свыше 360 конформаций с учетом различных торсионных углов, учитывающих вращение структурных фрагментов частицы) было показано, что для его линейной конфигурации значение полной энергии составляет $E_0 = -54837,076 \text{ эВ}$ и $g = 2,031$ (суммарный g-фактор для $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$ составляет $g = 2,016$, значение $E_0 = -54837,436 \text{ эВ}$).

Заключение

Применяя комплекс классических методов квантовой химии (MNDO, DFT) и моделирования ЭПР спектров (SIMFONIA) установлена структура парамагнитных центров, генерируемых из полифторированных спиртов. Показано, что на первоначальном этапе образуются свободно-радикальные частицы $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}\bullet$, имеющие линейное строение (линия с расщеплениями 440 Э), стабилизации которых способствуют внутримолекулярные протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия.

Список литературы

1. Scheirs, J. Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications (Wiley Series in Polymer Science) / J. Scheirs. Wiley, **1997**, 660 p.
2. Ameduri B., Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. - Amsterdam: Elsevier, **2004**, 508 p.

3. Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 1: Synthesis, Properties, Processing and Simulation (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. - Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, **2016**, 439 p.
4. Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications (Polymer Chemistry Series) (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. - Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, **2016**, 396 p.
5. Smith, D. W. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology / D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. - John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2014**, 646 p.
6. Hougham, G. G. Fluoropolymers 1: Synthesis (V. 1) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. - Springer Science & Business Media, **2006**, 330 p.
7. Hougham, G. G. Fluoropolymers 2: Properties (Topics in Applied Chemistry) (V. 2) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. Springer Science & Business Media, **1999**, 408 p.
8. Ebnesajjad, S. Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries: The Definitive User's Guide and Handbook (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad, P. R. Khaladkar. - Elsevier. William Andrew. **2017**, 452 p.
9. Kudashev, S. V. Methods of introducing poly- and perfluorinated fragments in to a macromolecular system (Review), Fluorine notes, **2020**, 3(130), 3-4, http://www.notes.fluorine1.ru/public/2020/3_2020/article_2.html.
10. Modification of Polycaproamide by 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol / I. A. Novakov, N. A. Storozhakova, A. P. Krasnov, V. B. Ivanov, V. V. Priymak, Polymer Science. Ser.B, **2005**, 47(11-12), 335-338.
11. Features of Structural Transformations and Properties of Polycaproamide Modified with Polyfluorated Alcohol Immobilized on Montmorillonite / S. V. Kudashev, I. A. Zvereva, M. V. Chislov, V. M. Shapovalov, A. M. Valenkov, N. V. Kuznetsova, Russian Journal of Applied Chemistry, **2020**, 93(6), 854-860.
12. Reducing the Combustibility of Polycaproamide Using a Mixture of Polyelemental Flame Retardants / S. V. Kudashev, V. M. Shapovalov, A. M. Valenkov, V. N. Arisova, A. I. Bogdanov, V. F. Zheltobryukhov, Fibre Chemistry, **2020**, 51(5), 346-349.
13. Kudashev, S. V. Study of Ozone Aging of Fluorine-Containing Polydiurethane Elastomers / S. V. Kudashev, V. P. Medvedev, O. O. Tuzhikov, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, **2019**, 55(2), 359-362.
14. Investigation of Supramolecular Structure of Fluorine-Containing Polyethyleneterephthalate Monofibers / S. V. Kudashev, T. E. Sukhanova, P. N. Yakushev, V. V. Rodaev, V. M. Vasyukov, V. N. Arisova, A. I. Bogdanov, Fibre Chemistry, **2018**, 50(1), 19-23.

15. Muromtsev, V. I. Electron Spin Resonance Spectra of Fluorocarbon Radicals / V. I. Muromtsev, R. A. Asatryan, I. G. Akhvlediani, Russian Chemical Reviews, **1971**, 40(2), 175-183.
16. Degradation of gamma-irradiated linear perfluoroalkanes at high / S. R. Allayarov, S. V. Konovalikhin, Y. A. Olkhov, V. E. Jackson, L. D. Kispert, D. A. Dixon, D. Ila, U. Lappan, Journal of Fluorine Chemistry, **2007**, 128(6), 575-586.
17. Granovsky, A. A., Firefly version 8, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
18. 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. General Atomic and Molecular Electronic Structure System, Journal of Computational Chemistry, **1993**, 14, P. 1347-1363. Doi:10.1002/jcc.540141112
19. Программы для моделирования спектров ЭПР. Режим доступа: <https://www.bruker.com/ru/products/mr/epr/epr-software/simulation-suites.html>
20. B. M. Bode, M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics and Modelling, **1998**, 16(3), 133-138.
21. New ORCA Release: ORCA 4.2.1, <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>.