

مطالعه Ab Initio کوپلیمریزاسیون کروتونیک اسید و آلفامتیل استایرن

فرحناز حمدی هولاسو^{۱*}

واژگان کلیدی: کوپلیمریزاسیون، Ab Initio، سطوح انرژی.

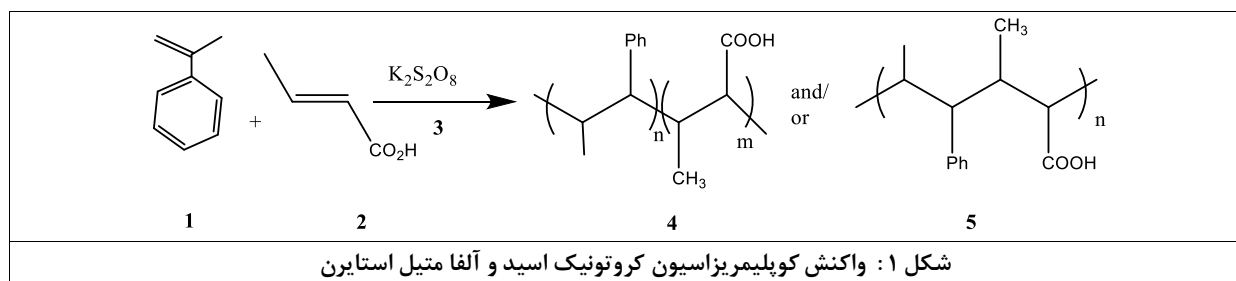
۱- مقدمه

شیمی محاسباتی در تعیین ویژگی های ساختاری و واکنش پذیری و سایر خواص اتم ها، مولکول های کوچک، ماکرومولکول ها، پلیمرها، جامدات و یا سایر سیستم ها کاربرد دارد. دو مبحث عمده و متفاوت در شیمی محاسباتی جهت انجام محاسبات نظریه مکانیک مولکولی و نظریه ساختار الکترونی وجود دارد. روش های مکانیک مولکولی از قوانین فیزیک کلاسیک برای پیش بینی ساختار و خواص مولکول ها بهره می برند، در حالی که روش های ساختار الکترونی بر مبنای روابط بنیادین فیزیک کوانتومی بنا نهاده شده است. در علم مکانیک کوانتومی خواص مولکولی به حرکت الکترون ها و برهم کنش های الکترون ها و هسته مربوط می شود. علاوه بر این شیمی محاسباتی در برگیرنده روش هایی همچون بهینه سازی، حداقل سازی، شبیه سازی، بررسی های ساختاری و سایر روش هایی است که در درک و پیش بینی رفتار سیستم های مولکولی بکار می روند (Atkins et al., 2013).

در این میان پلیمرها نقش مهمی در زندگی روزمره دارند. خواص پلیمرها را می توان با توجه به نیاز، توسط تغییر ساختار گروه تکرارشونده و جرم مولکولی آنها امکان پذیر کرد. در این بررسی سعی بر این شد تا سطوح انرژی واکنشگرهای درگیر در پلیمریزاسیون رادیکالی انجام شده، حدواسط ها و محصولات، با استفاده از ab initio محاسبه گردد.

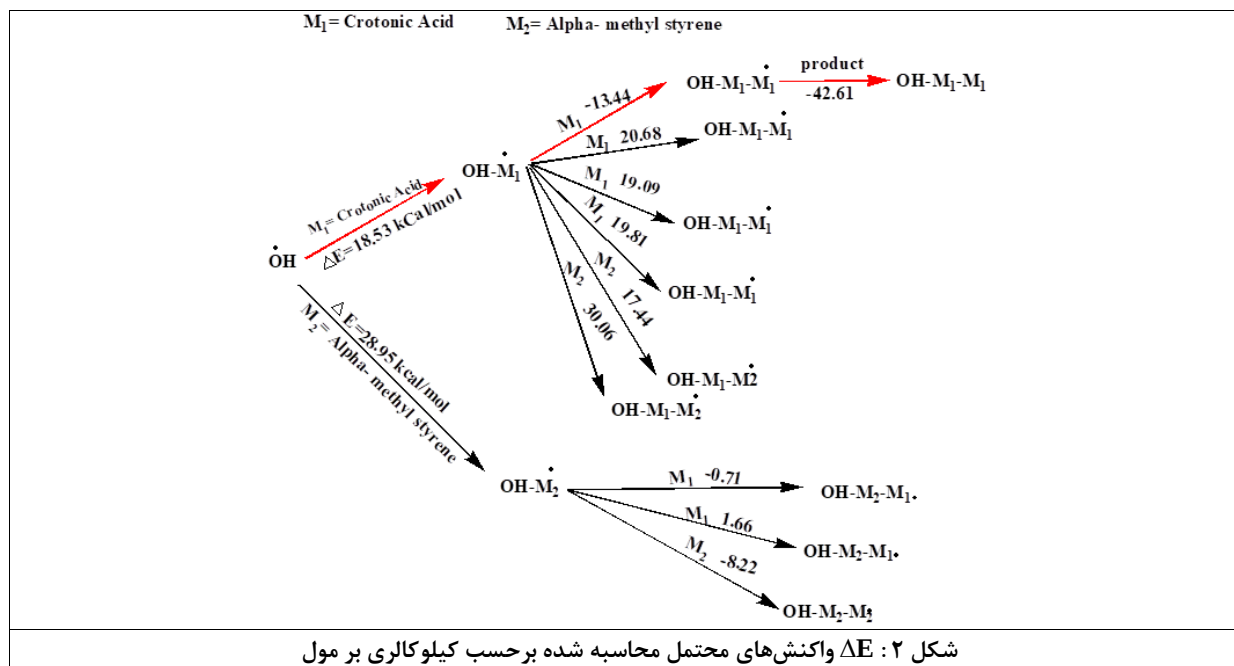
۲- روش

در این مطالعه پلیمریزاسیون زنجیری کروتونیک اسید (1) به عنوان مونومر اصلی همراه با آلفا-متیل استایرن (2) در مجاورت پرسولفات پتاسیم (3) به عنوان آغازگر در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و به مدت یک ساعت، واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انجام شد. احتمال تولید دو محصول از نوع کوپلیمر توده ای (4) و آلترناتیو (5) در واکنش وجود داشت. (شکل ۱). (Wolf et al., 2020 ; Malins et al., 2015)



۱ و * - نویسنده مسئول: محقق، شیمی آلی، مؤسسه تحقیقات اصلاح و تهیه بذر چغندر قند - سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران. (Email: f.hamdi@areeo.ac.ir)

ساختارهای احتمالی محصولات و حدواسطهای واکنش در سطح تئوری HF/6-31+G* با استفاده از نرم افزار Gaussian طراحی و بهینه سازی شدند. انرژی نسبی (ΔE)، بر حسب کیلوکالری بر مول ساختارهای مرتبط در شکل ۲ خلاصه شده است.



۳- بحث و نتیجه گیری

در این بررسی سطوح انرژی واکنشگرهای درگیر در پلیمریزاسیون رادیکالی انجام شده، حدواسط ها و محصولات، با استفاده از *ab initio* محاسبه گردید چرا که با حمله آغازگر مراکز کایرال جدید و نهایتاً دیاسترومرهایی ایجاد می شود. با این محاسبات تئوری ساختار واقعی و نوع کوپلیمر سنتز شده تشخیص داده شد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، نتایج محاسبات نشان داد که تغییرات سطوح انرژی برای کوپلیمر توده ای (4) کمتر از آلترناتیو (5) است. امکان کوپلیمر سنتز شده از نوع توده ای وجود دارد. یعنی مونومرهای کروتونیک اسید به دنبال هم وارد واکنش می شوند و سپس با مونومر آلفا- متیل استایرن واکنش می دهند. البته اگر بتوان داده های تجربی در مورد ساختار کوپلیمر سنتز شده را با نتایج ساختارهای محاسبه شده برای مقایسه داشت بهتر می توان نتیجه گیری نمود. (Mcmanus *et al.*, 2002).

۴- منابع و مراجع

- [1] Atkins, P., & De Paula, J. (2013). Elements of physical chemistry. Third Edition Oxford University Press, USA.
- [2] Wolf, A., Desport, S. J., Dieden, R., Frache, G., Weydert, M., Poorters, L., Schmidt, F. D., & Verge, P. (2020). Sequence-Controlled α -Methylstyrene/Styrene Copolymers: Syntheses and Sequence Distribution Resolution. *Macromolecules* 2020, 53(18) 8032–8040.
- [3] Malins, E L., Watersonb, C., & Remzi Becer, C. (2015). Alternating copolymers of functionalized α -methyl styrene monomers and maleic anhydride. *Polymer Chemistry*, 6, 6543-6552.
- [4] Mcmanus, N. T., Penlidis, A., & Dubé, M. A. (2002). Copolymerization of alpha-methyl styrene with butyl acrylate in bulk. *Polymer* 43(5):1607-1614.